

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

# ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2008, № 1(20)

Алматы, 2008

# ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2008 г., № 1 (20)

Журнал выходит с 1998 г.  
Периодичность – 2 номера в год

## *Главный редактор*

Заслуженный деятель науки и техники РК, д.т.н., профессор И.Т.Пак

## *Заместители главного редактора:*

д.х.н., профессор Г.А.Мун, д.м.н., профессор И.Г.Цой

## Редакционная коллегия:

академик НАН РК, д.х.н. Бектуров Е.А.; д.т.н. Бияшев Р.Г.;  
д.с.-х.н. Кан В.М.; академик НАН РК Мукашев Б.Н.; д.х.н. Пак А.М.; д.х.н. Синяев В.А.;  
д.т.н. Цой С.В.; д.с.-х.н. Лигай Г.Л.; к.т.н. Ким Н.Х.;  
д.х.н. Ю В.К. (ответственный секретарь)

*Адрес редколлегии и редакции: 050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 211.  
Телефон 8-(727)-2913715*

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

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ</b>	Стр.
МЕТОДЫ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ МАШИННОГО ПЕРЕВОДА ТЕКСТОВ <i>Батырбекова Д.С.</i>	5
ТЕХНОЛОГИИ СЕМАНТИЧЕСКОЙ ПАУТИНЫ <i>Гроцев Д.В.</i>	13
РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ПРОЦЕДУРЫ ГЕНЕРАЦИИ И ХРАНЕНИЯ КРИПТОГРАФИЧЕСКИХ КЛЮЧЕЙ НА БАЗЕ МОДУЛЯРНОЙ АРИФМЕТИКИ <i>Нысанбаева С.Е.</i>	16
ПОЛУОПРЕДЕЛЕННЫЕ КРИПТОСИСТЕМЫ <i>Тэн В.Д.</i>	24
АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ «АГЕНТСТВО НЕДВИЖИМОСТИ» <i>Шмыгалева Т.А., Санаупова Ж.Т.</i>	30
<b>ХИМИЯ</b>	
ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АМИНИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРОПАНОЛА <i>Буркитбаева Б.Д.</i>	36
РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ МЕЛКИХ ФРАКЦИЙ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ <i>Дельденков А.А., Шумаков Н.С., Тургумбаева Х.Х., Мазалов И.Ф., Жунусов С.М.</i>	40
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ $Pb^{2+}$ НОВЫМИ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ <i>Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Калдыбаева З.М.</i>	44
STUDY OF COMPOSITES OF POLYVINYL ALCOHOL AND CLAY AS SUPPORT OF ALCHIDINE <i>Kudaibergenova B. M.</i>	47
СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ПРОПАРГИЛИРОВАНИЯ $\alpha$ - и $\beta$ - НАФТИЛАМИНОВ <i>Курманкулов Н.Б.</i>	51
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА <i>Прашев К.Д., Жуманова Н.А., Искакова Т.К.</i>	54
АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ СЛАБО ДИССОЦИИРУЮЩИМ ГИДРОГЕЛЕМ И РАСТВОРОМ <i>Сулейменов И.Э., Рева Ю.И., Бектуров Е.А.</i>	58
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА <i>Шмаков С.Н., Искаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А.</i>	64
<b>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</b>	
ОБОСНОВАНИЕ «ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО» КОНЦЕПТУАЛЬНОГО ПОДХОДА К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОСТИ <i>Муканов А.К.</i>	69
<b>МЕДИЦИНА</b>	
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИХ ПЛЕНОК В СТОМАТОЛОГИИ <i>Батырбеков Е.О., Искаков Р.М., Ермухамбетова А.А., Кадралиева Н., Хасанов А.Б.</i>	72

<b>ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ХИРУРГИИ ПИЩЕВОДА</b> <i>Бубеев Н.А., Кулакеев О.К., Батырбеков Е.О., Тен А.А., Жубанов Б.А.</i>	<b>76</b>
<b>ЭКОЛОГИЯ</b>	
<b>ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В ДОЗЕ 6ГР И ЦЕМЕНТНОЙ ПЫЛИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ</b> <i>Ильдербаев О.З.</i>	<b>80</b>
<b>МЕТОДОЛОГИЯ ЛОГИСТИКИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИИ</b> <i>Муканов А.К.</i>	<b>84</b>
<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОСМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ В КАЗАХСТАНЕ</b> <i>Халиков Д.К., Шарипханов С.Д., Муканов А.К.</i>	<b>87</b>
<b>РЕФЕРАТЫ</b>	<b>91</b>

## **МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

### **МЕТОДЫ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ МАШИННОГО ПЕРЕВОДА ТЕКСТОВ**

**Батырбекова Д.С.**

*Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,  
010008, г. Астана, ул. Мунайтпасова 5, [Dilly\\_83@mail.ru](mailto:Dilly_83@mail.ru)*

Целью работы является рассмотрение тенденций использования программно-аппаратных комплексов машинного перевода в решении переводческих задач, этапов переработки информации во время выполнения перевода и работы человека-переводчика.

#### **Введение.**

В настоящее время одной из проблемных задач в области информационных технологий и искусственного интеллекта является применение теоретических исследований для решения практических задач. Ранее эта тенденция сдерживалась недостаточной производительностью электронно-вычислительных машин, их высокой стоимостью и сложностью обслуживания. В настоящее время эти ограничения сняты и во всех отраслях народного хозяйства используются технологии, основанные на применении разнообразных программно-аппаратных комплексов (ПАК). Однако достаточно часто от новых технологий ожидают результатов, недостижимых в настоящее время. Примером является попытка заменить человека-переводчика на ПАК машинного перевода (МП).

Современные операционные системы вместе с высокопроизводительной аппаратной частью создают благоприятную среду и комфортные условия для разработки разнообразного пользовательского программного обеспечения. Одним из направлений таких разработок является достаточно востребованный раздел теории искусственного интеллекта, в котором исследуются методы создания программ-переводчиков разного уровня, позволяющих облегчить работу переводчика.

Настоящее развитие теории искусственного интеллекта не позволяет полностью решить проблему перевода с одного языка на другой. ПАК МП решают эту задачу только частично, в соответствии с имеющимися теоретическими разработками.

В настоящее время можно выделить две тенденции использования ПАК МП в решении переводческих задач.

Первая из них во многом повторяет работу традиционного человека-переводчика, когда при интерпретации смысла текста на исходном языке (при переводе научных и технических текстов), или для получения адекватных эмоций (при переводе художественных текстов) он должен использовать множество словарей (например: англо-русский и русско-английский, толковый словарь, энциклопедии и т. д.). Работа переводчика заключается не столько в трансляции написанного на одном языке текста в текст, написанный на другом языке, сколько, большей частью, в интерпретации материала. Переводчик пользуется разнообразными справочными материалами, традиционно используя для этой цели печатные издания. При наличии специальных ПАК МП он может использовать разнообразные электронные словари, а также возможности сети Интернет для уточнения смысла рассматриваемых слов и словосочетаний.

Появление специальных пакетов прикладных программ (ППП), называемых «электронными переводчиками», позволяют переводчикам выполнять свою работу по другому, но при условии, что человек хорошо понимает, чего можно ожидать от такого «железного» помощника. С этой целью выявлены основные этапы переработки информации во время выполнения перевода с помощью ППП электронного перевода и рассмотрена работа человека-переводчика для того, чтобы выделить основные моменты, на которые необходимо обратить внимание, чтобы избежать ошибок перевода.

Для этого необходимо проанализировать алгоритмы, используемые в ПАК МП, не только с целью возможного поиска ошибок перевода, но и с целью приведения исходных текстов к виду «удобному для перевода» для существенного облегчения работы по сохранению смысла исходного текста при интерпретации его на другом языке.

## **1 Теоретическое обоснование возможности использования программно-аппаратных комплексов для решения переводческих задач.**

Существует несколько теорий, которые могут быть положены в основу разработки программ-переводчиков. Не вдаваясь в тонкости гипотез, обосновывающих ту или иную теорию, на уровне пользователя можно считать, что часть из них обосновывает механизмы нахождения однозначных путей перевода слов и отдельных конструкций на основе анализа исходного материала, а другая часть обосновывает механизмы использования самообучающихся ПАК МП для решения проблем перевода на основе накопления некоторого переводческого опыта. Все они являются следствием развития теорий искусственного интеллекта. Рассмотрим теории, выделенные в определенные классы и наиболее широко представленные в литературе.

Одним из классов являются теории, разработанные с целью моделирования естественных языков, чтобы на основе формального описания неких правил «шифрования», или «расположения» определенных символов и их сочетаний в одном языке, преобразовать текст, написанный на этом языке, в текст, написанный на другом языке.

В теоретических исследованиях возможности выполнения машинного перевода (подразумевается письменный перевод текста, написанного на одном языке в текст, написанный на другом языке) ясно вырисовывается однозначность выполнения перевода. Это свойство вытекает из определения алгоритмов, положенных в основу и различных грамматик, и конечных автоматов, и самообучающихся нейронных сетей. При использовании ПАК МП выходит однозначность трактовки исходного текста в переводной текст. Причем под однозначностью понимается и возможность обратного перевода с одного языка на другой с восстановлением первоначального текста. Такой подход может приветствоваться и однозначно использоваться при выполнении переводов с одного языка программирования в другой. В то же время использование теорий для перевода с одного естественного языка на другой получение однозначности решения задачи с возможностью выполнения обратного преобразования почти невероятно. Это обуславливается тем, что исходный набор правил формулируется экспертом-человеком и может оказаться неполным или противоречивым. Во-вторых, вид и параметры функций принадлежности, описывающих входные и выходные переменные системы, выбираются субъективно и могут оказаться не вполне отражающими реальную действительность. Для устранения этих недостатков предлагается создание адаптивных интеллектуальных систем на базе гибридных искусственных нейронных сетей, реализующих способность человеческого интеллекта принимать правильные решения в условиях неполной информации. Построение моделей приближенных рассуждений человека представляет сегодня одну из важнейших проблем науки, и есть надежда на их использование в компьютерных системах будущих поколений.

Мы должны знать, что ожидать от электронных переводчиков сегодня. Для этой цели проведем анализ ожидаемых «барьеров», которые, на сегодняшний день, в принципе не дают нам возможность выполнения качественных переводов при переводе с одного естественного языка на другой.

## **2 Теоретические и практические принципы переводоведения, как постановка задачи машинного перевода.**

Рассмотрим переводоведение как объект исследования, выполняемого с целью использования в процессе перевода с использованием программ-переводчиков. Переводоведение относится к прикладным наукам. Рассмотрим трактование основных аспектов переводоведения, а также используемых терминов, изложенных в литературе по теории перевода. Цель переводоведения — изучать все процессы переводческой деятельности.

Ввиду невозможности наблюдать такие процессы, происходящие во время перевода в голове переводчика, переводоведение на современном этапе своего развития вынуждено использовать изучение лежащих на поверхности, доступных непосредственному наблюдению проявлений языкового посредничества, прибегая при их интерпретации и систематизации к разного рода правдоподобным предположениям. Важнейшим методом исследования при этом остается сопоставление материала на "входе" и "выходе" "черного ящика", или, проще говоря, сопоставительный анализ исходного и переводного текстов.

Одним из подразделов данной теории является исследование базовых, специфических и специальных составляющих переводческой компетенции, под которой понимается совокупность знаний, умений и навыков, позволяющих переводчику успешно решать свои профессиональные задачи. Соответственно программы-переводчики на основании изложенных выше теорий должны уметь формализовать все действия переводчиков и на основании создаваемой математической модели разрабатывать алгоритм перевода с целью достижения хотя бы уровня черного перевода. Рассмотрим подробнее, как программы-переводчики могут успешно переводить текст и почему, на сегодняшний день, полученные варианты нас не устраивают. Будем рассматривать использование программ-переводчиков при рассмотрении традиционного процесса перевода.

У человека-переводчика сформированы:

- базовые составляющие переводческой компетенции, к которым относят знания, умения и навыки, в той или иной мере необходимые переводчику во всех видах перевода (письменный или устный);
- специфические составляющие переводческой компетенции, к которым относятся знания, умения и навыки, необходимые в каком-то одном или в нескольких родственных видах перевода (письменном, последовательном, синхронном и т. д.);
- специальные составляющие переводческой компетенции, к которым относят ее части, необходимые при переводе текстов определенного жанра и стиля: научно-технических, деловых, художественных и т. д.

Составляющие переводческой компетенции у человека-переводчика (в ее базовой, специфической и специальных частях) имеют форму знаний, умений и навыков. Накопление опыта у человека-переводчика формирует составляющие переводческой компетенции по цепочкам: от знаний — к умениям, от них — к навыкам.

У человека-переводчика центральное место в триаде знания — умения — навыки (в ее "прямом" и "обратном" вариантах) занимают умения. Они представляют собой синтез знания и базирующегося на нем действия. В отличие от абстрактного теоретического знания, которое можно формализовать и представить в виде алгоритмов, что, к сожалению далеко не всегда приложено к решению конкретной задачи, умение — всегда инструментально. В отличие от автоматизированной или просто выполняемой операции, именуемой навыком, умение — сознательно, и в процессе перевода это сознательность имеет и форму предсказания, и форму интерпретации при явной осознанности человеком-переводчиком всех выполняемых действий. Эта осознанность очень плохо формализуется из-за многообразия и неоднозначности выполняемых действий, что не дает возможность определить её в виде какого-то алгоритма, пригодного для использования в программно-аппаратных комплексах машинного перевода.

Человек-переводчик постоянно доучивается и совершенствуется. Базой для этого являются главным образом уже освоенные умения, возникшие в результате синтеза знаний и практических навыков. Поэтому формирование базовой составляющей переводческой компетенции в основном сводится к накоплению обучаемым знаний теоретико-прикладного характера о переводе и формированию на их основе умений, необходимых при выполнении перевода во всех его ипостасях: в письменном и устном переводе, при переводе художественного, газетного и научно-технического текстов, деловых бумаг и т. д.

Как показывает анализ качества переводов (даже выполненных профессиональными переводчиками), часто причиной некачественного перевода является отсутствие адекватного представления о том, что есть перевод, чем он, в частности, отличается от пересказа, где границы, отделяющие перевод буквальный или, наоборот, слишком вольный от хорошего перевода.

Считается, что для того чтобы у технического переводчика выработалась и закрепились адекватная установка на перевод, он должен знать следующее не только значение термина перевод, он должен иметь кроме знания грамматики двух языков досконально знать ту отрасль науки и техники, в области которой написан исходный текст.

Примем определения:

- а) "перевод" в значении продукт переводческой деятельности — текст в устной или письменной форме;
- б) "перевод" в значении деятельность переводчика — процесс создания текста в устной или письменной форме.

Применительно к машинному переводу первое определение остается неизменным, а второе определение трансформируем как "перевод" в значении деятельность электронного переводчика — процесс использования человеком-переводчиком возможностей программно-аппаратных комплексов для создания более комфортных условий при выполнении переводного текста, с учетом возможностей получать достаточно квалифицированную подсказку как по толкованию какого-нибудь слова или словосочетания (как на языке оригинала, так и на языке переводного текста), так и по использованию определенной структуры переводного предложения. Потребность в переводе (деятельности переводчика) возникает только в тех случаях, когда людей, желающих вступить в общение, разделяет барьер, который правильнее именовать не языковым, а лингвоэтническим, поскольку этнический компонент этого барьера (различия в культурах, национальной психологии, информированности относительно актуальных обытий и т. п.) является в определенных случаях препятствием, сопоставимым с фактором разноязычия.

Перевод — лишь один из многих возможных и практикуемых видов языкового посредничества. Помимо перевода к последним относятся пересказ и другие переработки иноязычных текстов, рефераты иностранных публикаций, разного рода квазипереводы (сокращенный, выборочный, реферативный и т. п.), общение с помощью посредника путем постановки ему коммуникативных заданий (типа "Узнайте у них, как они отреагируют, если мы..." и т. п.). Как и всякий иной вид профессиональной деятельности, перевод удовлетворяет определенную общественную потребность (выполняет определенную общественную функцию), то есть имеет свое общественное предназначение.

Раскрыть это общественное предназначение, описать сущностные черты перевода, определяемые его общественным предназначением, удобнее всего, отталкиваясь от сравнения перевода с другими видами языкового посредничества. Такое сравнение показывает, что перевод — единственный способ языкового посредничества, цель которого в пределах реально достижимого обеспечить для общающихся через лингво-этнический барьер возможность общаться так, как если бы каждый из них говорил со своим иностранным партнером на его языке. Иногда языковый посредник, видя явную ошибочность коммуникативной тактики отправителя, может слегка отредактировать его, несколько сгладив его промахи. Однако для этого переводчику, как правило, приходится выходить за границы собственно перевода, а это связано с немалой ответственностью (переводчика могут



обвинить в своеволии, срыве переговоров и т.п.). Если же переводчик останется в рамках перевода, то он лишь нейтрализует лингвистический барьер, давая адресату переводного текста, возможность отреагировать на него так же, как мог бы отреагировать на исходный текст воспринимающий его на исходном языке. Именно в этом смысле (отраженном в словах "возможность" и "мог бы") следует понимать положение о потенциальности реакций двух адресатов, приравниваемых друг к другу в переводе.

Современная лингвистика рассматривает текст, прежде всего как инструмент общения. Из этого, а также из положения об общественном назначении перевода следует, что переводной текст должен быть полноценной заменой исходного текста прежде всего в коммуникативном плане (в плане своего словесного и/или эмоционального воздействия).

Переводной текст является производным от исходного текста. Переводной текст создается на основе определенных характеристик исходного текста и воспроизводит их средствами иного языка в условиях иной культуры. Вместе с тем переводной текст неизбежно должен отличаться от исходного текста, хотя бы в силу различий двух языков и их возможностей. Это означает, что важнейшей практической проблемой для переводчика является вопрос о том, в чем переводной текст должен совпадать с исходным текстом и в чем может не совпадать.

Считается, что семантико-структурные отступления перевода от оригинала в основном обусловлены следующими причинами:

- 1) язык перевода попросту не располагает средствами, позволяющими "скопировать" исходный текст;
- 2) "копирование" исходного текста привело бы к неадекватному коммуникативному эффекту: непониманию, неверному пониманию, затрудненному пониманию (из-за "странного" языка или наличия неразъясненных реалий), разрушению эстетическо-эмоционального эффекта (вследствие утраты художественной формы), появлению у адресата неадекватных эмоций (известны случаи, когда дословный перевод воспринимался как шутка и вызывал смех в неподобающих местах).

Коммуникативная компетенция каждого отдельного человека имеет громадное количество составляющим. При техническом переводе это не только знание языка с его лексическими единицами, грамматическими формами и правилами, по которым эти единицы и формы комбинируются, а также умения использовать язык в соответствии с языковой и речевой традицией, но и его квалификация в конкретной области. Это знание национальной культуры. Это и наличие у адресата некоторой предварительной информации, на которую рассчитывает отправитель. При техническом переводе это особенно важно. Переводчик должен учитывать, для кого выполняется перевод — для студентов, для школьников, или для специалистов в этой области, обладающих квалификацией, как минимум, кандидата технических наук.

Считается, что своей деятельностью переводчик помогает участникам коммуникации преодолеть только те расхождения коммуникативной компетенции, которые относятся к лингво-этническому барьеру, т.е. расхождения лингво-этнического свойства. Если переводчик начинает делать поправки на личность адресата перевода, то он выходит за границы перевода, его общественного назначения и вторгается в компетенцию отправителя (автора) исходного текста, что допустимо только с санкции последнего и при понимании того, что имеет место выход за рамки перевода. При техническом переводе, где потребность в толковании отдельных слов и словосочетаний возникает достаточно часто, рекомендуется делать сноски, в которых переводчик может разъяснить свою позицию при интерпретации того или иного словосочетания с указанием справочных данных, подтверждающих жизнеспособность такой интерпретации.

Достоверных сведений о том, что происходит в голове переводчика, нет. Поэтому о содержании процесса перевода приходится говорить гипотетически. Можно предположить, что в процессе перевода имеют место операции двух типов:

1. перевыражение содержания исходного текста средствами системы языка перевода и

2. адаптация (приспособление) создаваемого переводного текста к лингво - этнической коммуникативной компетенции адресата перевода: языковой норме языка перевода, соответствующему узусу и преинформационному запасу.

Теоретически перевод можно представить себе в виде четырех фаз:

1. Перевыражение содержания речевого произведения с помощью средств переводного языка.
2. Приведение полученного переводного текста в соответствие с нормой языка перевода.
3. Поправка на узус.
4. Поправка на расхождение преинформации.

При этом переводчик руководствуется общественным назначением перевода, стремится достичь равноценности воздействия исходного текста. Можно предположить, что в процессе перевода имеют место операции двух типов:

Как и любая иная деятельность, перевод имеет две стороны: интенциональную (что должно быть достигнуто) и операциональную (как, каким образом это может быть достигнуто). В известном смысле интенциональная сторона является ведущей составляющей деятельности, ибо очевидно, что без более или менее отчетливого представления о том, что должно быть в результате, деятельность беспредметна и бессмысленна. Любое действие, входящее в структуру деятельности, преследует определенную цель, под которой в психологии принято понимать образ будущего результата. Поэтому в любой деятельности очень важную роль играют умения и навыки целеполагания — способность предвосхищать, представлять себе в общих чертах требуемый результат, и, затем, интерпретировать исходный текст в направлении максимальной передачи его смысла средствами переводного языка, что предполагает достаточно большую свободу творчества и минимальное использование переводческих шаблонов. В то же время машинный перевод предполагает максимальное использование шаблонов. Найти оптимальное соотношение использования шаблонов — задача человека-переводчика, использующего ПАК МП, как на смысл исходного текста, так и на языковую норму и речевую норму языка переводного текста, с учетом предметного и социального узуса.

Языковая норма представляет собой своего рода фильтр, который пропускает или задерживает то, что реально существует, функционирует, то, что способна производить языковая система: языковая норма пропускает то, что реально существует, функционирует в языке и признается обществом правильным, и "отфильтровывает" те возможные продукты системы, которые в языке не существуют, в речи не употребляются, а если и употребляются, то признаются неправильными. Норма — это представление языкового коллектива о том, что есть правильное и неправильное в языке и речи. Существовая как объективно данное, норма отражается в грамматических справочниках. Норма подвержена историческим изменениям.

Речевая норма (узус) — представляет собой еще один фильтр, следующий за фильтром, образуемым языковой нормой. Если фильтр-языковая норма отсеивает те виды неправильностей, которые имеют абсолютный характер (то, что неправильно всегда — в любой ситуации, в высказывании о любом предмете), то узус "отфильтровывает" высказывания по относительному принципу: уместно — неуместно, более предпочтительно — менее предпочтительно и при этом то, что уместно в одной ситуации, может оказаться менее уместным или неуместным в другой.

Предметный и социальный узус. Предметный аспект узуса — это речевые традиции, связанные с предметом речи: как принято спрашивать о цене, о времени, просить о помощи, поздравлять с Новым годом и т.д. Социальный аспект узуса — это речевые традиции, связанные с ситуацией общения: как принято здороваться с друзьями, с равными себе коллегами, с начальством, как принято говорить в неформальной и в официальной обстановке, общаться устно и письменно и т.д.

Переводной текст должен в той же мере соответствовать предметному и социальному узусу, в какой соответствует им исходный текст.

Особо хотелось бы выделить расхождение языковых систем: из-за этого отступления неизбежны, поскольку язык перевода попросту не имеет языковых средств, аналогичных тем, что использованы в оригинале, и расхождение языковых норм: когда отступления не неизбежны, но крайне необходимы, так как без них язык перевода будет восприниматься как неправильный, "неграмотный" русский, после использования ПАК МП в этом случае обязательна коррекция нуль-перевода человеком-переводчиком. При расхождении узусов: степень необходимости отступлений не столь высока, ибо несоответствие перевода узусу не есть неправильный язык, а лишь способ языкового выражения, неуместный в данном случае; но отступления все равно нужны, поскольку неузуальность в переводе (особенно, если она накапливается) существенно затрудняет его восприятие. Знание качественно разных причин переводческих трансформаций позволяет осознанно применять их и заранее продумывать необходимую и возможную степень семантико-структурной близости перевода и оригинала, но пока применимо лишь при ручной редакции нуль-перевода.

Учет содержания и структуры исходного текста. К содержанию текста относятся те элементы его семантики и структуры, которые фиксируются в сознании адресата и непосредственно участвуют в создании смыслового эффекта. Один и тот же элемент языка в одном случае может быть, а в другом не быть смыслообразующим фактором.

Все приемы передачи содержания можно подразделить на два основных, подстановку и перераспределение содержания. Свои особые приемы применяются при переводе так называемой безэквивалентной лексики.

Подстановка — это более или менее механическая замена одной языковой единицы другой.

Если в рассматриваемых единицах исходного языка нет даже частичного соответствия в переводном языке, то человек-переводчик использует особые приемы, как правило, опираясь на свой собственный опыт. При использовании ПАК МП учесть это невозможно.

Умение выполнять этот прием во многом аналогично умению пользоваться двуязычным словарем. Как показывает практика подготовки переводчиков, умение пользоваться словарем отнюдь не столь просто, как может показаться непосвященному: многие переводческие ошибки совершаются студентами "при помощи" двуязычных словарей. У переводчиков бытует шутивное присловье о том, что к словарю голову еще иметь нужно. Работая с двуязычным словарем, переводчик должен помнить об опасности выбрать не тот эквивалент из нескольких вариантов предлагаемых правой частью словарной статьи, а также о том, что нужного эквивалента там вообще может не оказаться. Вообще-то это «врожденный порок» этого типа словарей, проистекающий из их природы.

Дело в том, что, для соотношения единиц исходного языка и переводного языка третьего типа, чаще всего характерна лишь крайне относительная множественная семантическая эквивалентность, выражающаяся в том, что для единицы исходного языка в языке перевода имеются лишь весьма приблизительные семантические соответствия, каждое из которых способно замещать ее лишь в ограниченном круге контекстов.

Поэтому "алгоритм" работы переводчика с двуязычным словарем должен быть следующим:

- из правой части словарной статьи наподобие среднего арифметического "извлекается" семантическое значение заглавного слова,
- затем найденное семантическое значение "проецируется" на контекст и, с учетом соответствующей нормы и узуса, подбирается конкретный, контекстуальный эквивалент заглавного слова; последний может как содержаться, так и не содержаться в словарной статье. "Извлечение" из совокупности эквивалентов правой части словарной статьи семантического значения заглавного слова требует определенного навыка, который развивается в процессе работы со словарем и с помощью специальных упражнений.

Для нахождения адекватного семантического значения заглавного слова могут быть использованы дефиниции толковых словарей (при условии, что это хорошие словари). В

настоящее время хорошие результаты получаются при поиске смысла слов и словосочетаний в Интернет.

Природа четвертого типа соотношений замещаемых и замещающих лексических единиц в переводе проистекает из обстоятельств, что одну и ту же смысловую функцию можно выразить разным лексическими средствами, при выражении некоторых смысловых функций отдельные лексические единицы в определенных позициях практически как бы утрачивают свое собственное семантическое значение.

При использовании ПАК МП сделана попытка разделить двуязычные словари, привязав их к определенным отраслям народного хозяйства (например, информатика, экономика и т.д.). Неопытные пользователи совершают ошибку, включив сразу несколько словарей. Поскольку алгоритм машинного перевода, как было показано, всегда однозначен — возможен случай, когда из необходимых словарей выберутся те слова, которые Вам не нужны. Поэтому целесообразнее сделать несколько переводов с разными словарями и потом, сравнивая их, получать окончательный перевод.

Таким образом, мы в основном закончили анализ переводческих задач, решаемых человеком-переводчиком. При этом мы предполагаем, что у человека-переводчика нет проблем с грамматикой ни в исходном языке, ни в переводном языке. Проведенный анализ, в сравнении с возможностями математических методов, применяемых в программно-аппаратных комплексах машинного перевода показал, что, например, при переводе с английского на русский, использовать полученные с помощью программ-переводчиков тексты возможно только при совпадении структуры текста на одном языке со структурой на другом языке, при условии, что текст не содержит различия культурных традиций двух народов. Программы-переводчики, в настоящее время не могут интерпретировать текст, проводя его анализ по всем пунктам, которые обычно делает человек-переводчик и поэтому не могут его переводить в соответствии с гипотезой перевода. Вместе с тем использование ПАК МП на практике необходимо по нескольким причинам.

Во-первых, развитие науки и техники создает новые условия труда для переводчиков, в их повседневную жизнь прочно вошел компьютер как основное орудие труда для составления и редактирования текстов, Интернет как универсальный справочник способный помочь найти толкование отдельных слов и выражений.

Во-вторых, необходима наработка экспериментального материала — в каких случаях электронные переводчики справляются с поставленной задачей, а когда нет. Если сейчас ПАК МП еще имеют достаточно много погрешностей, то в будущем несомненно они займут достойное место в переводческой практике.

В соответствии с этим можно предложить методику использования уже сейчас ПАК МП с целью достаточно простого преобразования человеком-переводчиком нуль-перевода в черновой перевод, а при желании и в белый перевод.

#### **Литература**

1. А. Ахо, Дж. Ульман. Теория синтаксического анализа, перевода и компиляции. — М.: Мир, 1978.
2. Л.К. Латышев, В.И. Провоторов. Структура и содержание подготовки переводчиков в языковом вузе. Учебно-методическое пособие. М. : НВИ.ТЕЗАУРУС, 2001
3. Э.В. Попов. Справочник. Искусственный интеллект. Книга I. Системы общения и экспертные системы. — М.: Радио и связь, 1990.

*Поступила 14 ноября 2007 г.*

## ТЕХНОЛОГИИ СЕМАНТИЧЕСКОЙ ПАУТИНЫ

**Гроцев Д.В.**

*Алматы, Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби  
denis.grotsev@mail.ru*

В статье произведен обзор технологий семантической паутины. Показана проблема взаимодействия автоматических интеллектуальных агентов. Определено, что такое семантическая паутина, приведены стандарты, на которых она основана. Рассмотрена история развития, настоящие и будущие приложения семантической паутины.

Сегодня связи в мире намного теснее, чем несколько десятилетий назад. Раньше соединяющими элементами были дороги и мосты, теперь же — провода и маршрутизаторы. В постиндустриальном мире перемещение информации может дать больший экономический эффект, чем перемещение материальных объектов.

Однако, информация в сети ориентирована на человека и представлена в виде текста на естественном языке. На запрос по ключевым словам поисковик выдает длинный список страниц, в котором нужная информация отбирается вручную. Почему в такой сети невозможна автоматическая обработка информации? Потому что естественные языки многозначны и автоматический агент не может выбрать правильное значение.

Решить задачу самостоятельной работы агентов в сети можно, если придать каждому элементу информации фиксированное значение. Помеченная таким образом сеть и есть семантическая паутина.

### **Стандарты семантической паутины.**

Рассмотрим стандарты, на основе которых строится семантическая паутина.

**Единообразный идентификатор ресурсов** (Uniform Resource Identifier, URI) — это текстовая строка, идентифицирующая ресурс [1]. Ресурсом может быть произвольная, отличимая от остальных, сущность: документ, ящик электронной почты, даже человек. Структуру URI можно представить в виде разделенных двоеточием схемы и идентификатора внутри этой схемы:

<схема>:<идентификатор в схеме>

URI открыт для расширения: можно создать новую схему и любой пользователь может создать новый идентификатор в схеме, следуя правилам собственности. Идентификаторы в схеме иерархически организованы в уровни. На каждом уровне за уникальность URI отвечает собственник уровня.

Если URI не только идентифицирует ресурс, но также описывает его местонахождение и механизм доступа к нему, то он называется **единообразный локатор ресурса** (Uniform Resource Locator, URL). Например, следующий URL показывает, что к ресурсу можно обратиться через протокол HTTP на сервер tools.ietf.org:

<http://tools.ietf.org/html/rfc3986>

Если URI идентифицирует ресурс в определенном пространстве имен (контексте), то его называют **единообразное имя ресурса** (Uniform Resource Name, URN). Когда ресурс в сети переместится в другое положение, его URL изменится и старые ссылки станут некорректными. URN решает эту проблему, так как указывает на неизменное имя ресурса без указания его местонахождения и способа обращения. Например, следующий URN указывает на книгу в пространстве имен ISBN (International Standard Book Number — международный стандартный номер книги):

<urn:isbn:5-9579-0043-5>

**Модель описания ресурсов** (Resource Description Framework, RDF) определяет способ записи утверждений, высказываемых о ресурсе [2]. Утверждение имеет вид «субъект-предикат-объект» и называется триплетом, где субъект, предикат и объект — ресурсы, идентифицируемые с помощью URI. Таким образом, модель RDF — это граф связей, где дуга-предикат выходит из вершины-субъекта и входит в вершину-объект. Триплет соответствует предложению естественного языка, где субъект — есть подлежащее, предикат — сказуемое, а объект — дополнение. Иногда триплет называют тройкой или фактом, предикат — атрибутом или отношением, а объект — значением атрибута.

Существует несколько форматов для представления RDF данных в семантической сети. Формат **RDF/XML** сериализует RDF данные в XML файл.

Формат **RDFa** — это расширение XHTML, которое использует атрибуты для семантической разметки элементов [3]. Эти атрибуты:

**about** — URI описываемого ресурса, то есть субъект; его отсутствие означает текущий документ.

**rel** и **rev** — отношение и обратное отношение с другим ресурсом.

**href**, **src** и **resource** — вспомогательный или связанный ресурс.

**property** — свойство содержимого элемента.

**content** — необязательный атрибут, заменяющий содержимое элемента, когда используется атрибут `property`.

**datatype** — необязательный атрибут, определяющий тип данных содержимого элемента, когда используется атрибут `property`.

**instanceof** — необязательный атрибут, определяющий тип субъекта.

Пример фрагмента документа, описывающего книгу в формате RDFa:

```
<div xmlns:dc="http://purl.org/dc/elements/1.1/"
  about="urn:isbn:5-9579-0043-5">
  <span property="dc:title">XML для проектировщиков</span>
  <span property="dc:author">Джеймс Бин</span>
  <span property="dc:date">2004-08-12</span>
</div>
```

Формат **Notation 3** (N3) — краткий способ записи моделей, разработанный с целью быть понятным человеку [4]. Пример фрагмента документа, описывающего книгу в формате N3:

```
@prefix dc: <http://purl.org/dc/elements/1.1/>.
<urn:isbn:5-9579-0043-5>
  dc:title "XML для проектировщиков";
  dc:author "Джеймс Бин";
  dc:date "2004-08-12".
```

**Язык описания словаря RDF** или **схема RDF** (RDF Vocabulary Description Language или RDF Schema, RDFS) вводит набор предикатов для построения новых типов RDF данных [5]. В нее входят такие отношения как `rdfs:Class`, `rdfs:subClassOf`, `rdfs:subPropertyOf`, `rdfs:domain`, `rdfs:range`. Ресурсы могут быть разбиты на группы — **классы**. Члены класса называются **экземплярами** класса. Классы также являются ресурсами. Они могут быть идентифицированы по URI или описаны RDF свойствами. Класс отличен от множества всех его экземпляров. Два класса могут иметь одно и то же множество экземпляров, но быть различными классами. Класс может быть экземпляром самого себя. Классы могут образовывать иерархию подклассов.

**Язык онтологии для сети** (Web Ontology Language, OWL) используется для описаний классов предметной области и отношений между ними [6]. Интеллектуальный агент может производить логический вывод неявной информации из онтологии. OWL включает три подязыка, различающиеся выразительными возможностями и вычислительной сложностью. **OWL Full** — полная версия языка, которая позволяет комбинировать базисные элементы без ограничений. Как следствие, некоторый класс может быть экземпляром другого класса или самого себя. Однако, нельзя дать никаких гарантий, что можно вычислить любой запрос. **OWL DL** (Description Logic) предоставляет максимум выразительных возможностей и гарантию вычислимости. В языке накладывается ограничение на разделение типов: класс не может быть одновременно экземпляром или свойством, а свойство не может быть экземпляром или классом. **OWL Lite** дает классификационную иерархию, простые ограничения и гарантию полиномиальной сложности вычислений. В языке вдобавок к ограничениям OWL DL параметр ограничения мощности множества может принимать только значения 0 или 1.

### **История семантической паутины.**

В 1990 году в Европейском совете по ядерным исследованиям (CERN), Женева, Швейцария Тимом Бернсом-Ли был изобретен URL. В 1994 году RFC 1630 документально оформил URI. В 1998 году RFC 2396 зафиксировал новую версию URI и заменил слово Universal на Uniform. В 2002 RFC 3305 объявил о замене устаревшего термина URL на URI. С 2005 года по настоящее время структура URI описывается в документе RFC 3986.

RDF основан на нескольких разработках. Ближайшей в техническом плане была модель мета содержания (Meta Content Framework, MCF), разработанная Ramanathan V. Guha между 1995 и 1997 годами. Также на RDF оказали влияние идеи Дублинского ядра (Dublin Core, DC) и платформы для выборки интернет содержимого (Platform for Internet Content Selection, PICS). Консорциум Всемирной паутины (World Wide Web Consortium, W3C) опубликовал спецификацию модели данных RDF и XML синтаксис в 1999 году. Новая версия спецификации была опубликована в 2004 году. Первая версия спецификации N3 датируется 1998 годом, а последние изменения — 2006 годом. RDFa был впервые предложен Марком Бирбеком (Mark Birbeck) в 2004 на техническом заседании W3C. Годом позже эта работа стала частью рабочего проекта XHTML 2.0. В октябре 2007 вышла первая публичная версия рабочего проекта «RDFa в XHTML: синтаксис и обработка».

Много исследований середины-конца 1990-х было направлено на то, как приспособить представление знаний из искусственного интеллекта к всемирной паутине. Сюда входят языки, основанные на HTML (Simple HTML Ontology Extensions, SHOE), XML (Ontology Inference Layer, OIL) и другие, основанные на фреймах языки представления знаний. Язык OWL основывается на языке онтологий DAML+OIL, который был создан совместной Великобритания-США рабочей группой по языкам разметки для агентов. Рабочая группа W3C, созданная в 2001, опубликовала первый рабочий проект об абстрактном синтаксисе в июле 2002. В феврале 2004 OWL вместе с RDFS стал формальной рекомендацией W3C.

### **Инструменты и приложения семантической паутины.**

Инструменты для работы в семантической паутине можно разбить на несколько категорий: среды разработки, редакторы, системы управления содержимым, RDF репозитории, прикладные программные интерфейсы (Application Program Interface, API) для различных языков, механизмы логического вывода OWL, генераторы RDF, онлайн валидаторы, серверы запросов. Список инструментов приведен в [7].

Количество приложений, использующих концепцию семантической паутины очень велико, ниже приведены некоторые из них.

Спецификация **Open Source Metadata Framework** (OMF), основанная на Дублинском ядре, используется в **ScrollKeeper** — программе-каталогизаторе, являющейся основой систем помощи в GNOME и KDE.

Формат **RSS** предназначен для описания лент новостей, анонсов статей и тому подобное. Субъектом триплета является сайт-источник RSS файла, а отношением может быть дата написания, автор, постоянная ссылка.

Проект **Друг друга** (Friend of a Friend, FOAF) позволяет описывать отношение знакомства между людьми. Формат удобен для анализа структуры социальных сетей.

**Wikipedia** — самая большая и популярная сетевая энциклопедия. В ней используются ссылки для обозначения принадлежности статьи категории, связи статей, написанных на разных языках, включения изображений. Ведется работа над вводом типизированных ссылок между статьями и метаданных о страницах.

### **Будущее семантической паутины.**

По мере того, как сеть будет наполняться семантической информацией, возможность интеграции интеллектуальных агентов будет возрастать [8]. Агенты производителя сервиса и агенты потребителя сервиса смогут достичь взаимопонимания путем обмена онтологиями. Микроскопические устройства и умные датчики, прикрепляемые к одежде людей, транспортным средствам и другим повседневным объектам, устройства различного размера и вычислительной мощности, роботы разного назначения смогут перемещаться в пространстве и общаться между собой, используя потенциал беспроводных сетей. Несмотря на повышение внутренней сложности, системы станут проще и полезнее для рядовых пользователей. Ведь основная цель создания интеллектуальных агентов — это повышение эффективности человека, как в индивидуальной, так и в общественной сферах.

### **Литература**

1. T. Berners-Lee, R. Fielding, L. Masinter. RFC3986. Uniform Resource Identifier (URI): Generic Syntax. 2005.
2. Frank Manola, Eric Miller. RDF Primer, W3C Recommendation. <http://www.w3.org/TR/2004/REC-rdf-primer-20040210/>, 2004.
3. Ben Adida, Mark Birbeck. RDFa Primer 1.0 - Embedding Structured Data in Web Pages. <http://www.w3.org/TR/2007/WD-xhtml-rdfa-primer-20071026/>, 2007.
4. T. Berners-Lee. N3 Primer. <http://www.w3.org/2000/10/swap/Primer.html>, 2000.
5. Dan Brickley, R. V. Guha, Editors. RDF Vocabulary Description Language 1.0: RDF Schema, W3C Recommendation. <http://www.w3.org/TR/2004/REC-rdf-schema-20040210/>, 2004.
6. Mike Dean, Guus Schreiber. OWL Web Ontology Language Reference, W3C Recommendation. <http://www.w3.org/TR/2004/REC-owl-ref-20040210/>, 2004.
7. Навернюк М. Список инструментов SW. [http://www.semantictools.ru/tools/tools\\_list.shtml](http://www.semantictools.ru/tools/tools_list.shtml)
8. K. Ducatel, M. Bogdanowicz, F. Scapolo, J. Leijten, J-C. Burgelman. Scenarios for ambient intelligence in 2010. IPTS-Seville, 2001

*Поступила 06 января 2008 г.*

## **РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ПРОЦЕДУРЫ ГЕНЕРАЦИИ И ХРАНЕНИЯ КРИПТОГРАФИЧЕСКИХ КЛЮЧЕЙ НА БАЗЕ МОДУЛЯРНОЙ АРИФМЕТИКИ**

**Нысанбаева С.Е.**

**Институт проблем информатики и управления**  
*Министерства образования и науки Республики Казахстан*  
E-mail: [nyssanbayeva@ipic.kz](mailto:nyssanbayeva@ipic.kz)

Описана программа, реализующая модель генерации и хранения ключей для нетрадиционных криптографических систем, используемых при хранении и передаче электронной информации.

Значительно повысить надежность симметричных криптосистем позволяет использование непозиционных полиномиальных систем счисления (НПСС или систем



счисления в остаточных классах с полиномиальными основаниями или модулярной арифметики), критерием которой является криптостойкость самого алгоритма шифрования. В НПСС в качестве оснований выбираются неприводимые многочлены над полем  $GF(2)$ . В этой системе существенно повышается также криптостойкость алгоритмов формирования электронной цифровой подписи (ЭЦП), при этом возможно значительное сокращение длины хэш-значения и подписи [1-3].

В связи с тем, что построение нетрадиционных алгоритмов и методов шифрования и формирования ЭЦП основано на выборе системы полиномиальных оснований, была создана база данных неприводимых многочленов, содержащая их общее число для каждой из степеней от 1 до 22 [4]. Пополнение базы данных неприводимыми многочленами последующих степеней производится по мере необходимости в полиномах более высокой степени.

Алгоритм шифрования, включающий зашифрование электронного сообщения или блока длины  $N$  (далее - блока) и расшифрование криптограммы блока, в НПСС заключается в следующем. Начинается он с формирования системы полиномиальных оснований НПСС. Пусть основаниями выбраны неприводимые многочлены  $p_1(x), p_2(x), \dots, p_s(x)$  соответственно степени  $m_1, m_2, \dots, m_s$ , называемые также рабочими основаниями. Все основания системы должны быть различными: в соответствии с требованиями Великой китайской теоремы об остатках, даже если они выбираются из неприводимых полиномов одной степени. Многочлен  $P(x) = p_1(x)p_2(x)\dots p_s(x)$  является основным рабочим диапазоном НПСС, степень которого -  $m = \sum_{i=1}^s m_i$ . В рассматриваемой непозиционной системе любой многочлен, степени меньшей  $m$ , имеет единственное представление в виде его вычетов по модулям рабочих оснований соответственно.

В построенной НПСС блок длины  $N$  интерпретируется как последовательность остатков  $\alpha_1(x), \alpha_2(x), \dots, \alpha_s(x)$  от деления некоторого неизвестного многочлена  $F(x)$  степени меньше  $m$  на основания  $p_1(x), p_2(x), \dots, p_s(x)$  соответственно:

$$F(x) = (\alpha_1(x), \alpha_2(x), \dots, \alpha_s(x)). \quad (1)$$

В выражении (1) важен также и порядок расположения выбранных оснований, определяемый всеми возможными их перестановками. Непозиционное представление (1) многочлена  $F(x)$  является единственным. Позиционное представление  $F(x)$  при хранении и передаче информации восстанавливается по его непозиционному виду (1) [5]:

$$F(x) = \sum_{i=1}^s \alpha_i(x)P_i(x), \quad \text{где} \quad P_i(x) = \frac{P(x)}{p_i(x)}. \quad (2)$$

В выражении (1) остатки  $\alpha_1(x), \alpha_2(x), \dots, \alpha_s(x)$  выбираются так, что первым  $l_1$  битам блока ставятся в соответствие двоичные коэффициенты остатка  $\alpha_1(x)$ , следующим  $l_2$  битам – двоичные коэффициенты остатка  $\alpha_2(x)$  и так далее, последним  $l_s$  двоичным разрядам ставятся в соответствие двоичные коэффициенты вычета  $\alpha_s(x)$ .

Затем генерируется ключевая последовательность длиной  $N$  бит, которая также интерпретируется как последовательность остатков  $\beta_1(x), \beta_2(x), \dots, \beta_s(x)$ , но от деления некоторого другого многочлена  $G(x)$  степени не выше  $m$  по тем же рабочим основаниям системы:

$$G(x) = (\beta_1(x), \beta_2(x), \dots, \beta_S(x)). \quad (3)$$

Следующей является процедура нетрадиционного шифрования. Полученная в результате этого криптограмма в виде последовательности вычетов  $\omega_1(x), \omega_2(x), \dots, \omega_S(x)$  рассматривается как некоторая функция  $H(F(x), G(x))$ , операции которой, в соответствии с операциями непозиционной системы счисления, выполняются параллельно по модулям оснований системы. Криптограмма (шифртекст) в НПСС имеет вид:

$$H(x) = (\omega_1(x), \omega_2(x), \dots, \omega_S(x)). \quad (4)$$

Таким образом, алгоритм шифрования в НПСС характеризуется полным ключом, включающим не только ключевую последовательность  $G(x)$  длиной  $N$  бит, но и выбранную систему полиномиальных оснований с учетом порядка их следования. Криптостойкость алгоритма шифрования определяется всеми возможными и отличающимися друг от друга вариантами выбора систем оснований и генерируемых ключевых последовательностей [2, 3].

Системы оснований степени от  $m_i$  до  $m_S$  выбираются из базы данных неприводимых многочленов таким образом, чтобы вычеты по ним покрывали блок длины  $N$ . Поэтому степени оснований  $m_i$  должны быть не выше  $N$ , а выбор оснований задается уравнением

$$k_1 m_1 + k_2 m_2 + \dots + k_S m_S = N. \quad (5)$$

Из уравнения (5) находятся неизвестные коэффициенты  $k_i$ , определяющие число выбираемых в качестве оснований неприводимых полиномов степени  $m_i$ ,  $0 \leq k_i \leq n_i$ ,  $n_i$  - множество всех неприводимых многочленов степени  $m_i$ ,  $1 \leq m_i \leq N$ ,  $S = k_1 + k_2 + \dots + k_S$  - количество всех выбранных оснований. Полные системы вычетов по модулям многочленов степени  $m_i$  содержат все многочлены с двоичными коэффициентами степени не выше  $m_i - 1$ , для записи которых необходимо  $m_i$  бит [6]. При  $m_S = N$  для записи полных систем вычетов по модулям этих оснований необходимо  $N$  бит. Уравнение (5) имеет широкий спектр решений, так как с увеличением степени неприводимых многочленов их количество быстро растет [2, 3].

При компьютерной реализации алгоритма шифрования используется нетрадиционный криптографический метод [7]. Использование разных методов дает разные модели шифрования.

Криптограмма сообщения  $H(x) = (\omega_1(x), \omega_2(x), \dots, \omega_S(x))$  получается в результате умножения многочленов (1) и (3) в соответствии со свойствами сравнений по двойному модулю [6]:

$$F(x)G(x) \equiv H(x) \pmod{P(x)}.$$

Тогда элементы последовательности вычетов  $\omega_1(x), \omega_2(x), \dots, \omega_S(x)$  являются наименьшими остатками от деления произведений  $\alpha_i(x)\beta_i(x)$  на соответственные основания  $p_i(x)$ :

$$\alpha_i(x)\beta_i(x) \equiv \omega_i(x) \pmod{p_i(x)}, \quad i=1, 2, \dots, S. \quad (6)$$

В двоичном виде криптограмма  $H(x)$  (4) записывается аналогично (1): двоичным коэффициентам остатка  $\omega_1(x)$  ставятся в соответствие первые  $l_1$  бит криптограммы  $H(x)$ ,

двоичным коэффициентам остатка  $\omega_2(x)$  ставятся в соответствие следующие  $l_2$  бит криптограммы, и так далее, двоичным коэффициентам последнего вычета  $\omega_S(x)$  ставятся в соответствие последние  $l_S$  двоичных разрядов криптограммы.

Для расшифрования криптограммы  $H(x)$  по известному ключу  $G(x)$  необходимы инверсные многочлены  $\beta_i^{-1}(x)$ : они вычисляются для каждого значения  $\beta_i(x)$ , как следует из (6), из условия выполнения следующего сравнения:

$$\beta_i(x)\beta_i^{-1}(x) \equiv 1 \pmod{p_i(x)}, \quad i=1,2,\dots,S. \quad (7)$$

В результате получится многочлен  $G^{-1}(x) = (\beta_1^{-1}(x), \beta_2^{-1}(x), \dots, \beta_S^{-1}(x))$ , инверсный к многочлену  $G(x)$ . Тогда исходный блок в соответствии с (6) и (7) восстанавливается по сравнению:

$$F(x) \equiv G^{-1}(x)H(x) \pmod{P(x)}. \quad (8)$$

Через вычеты выражение (8) запишется в виде следующих сравнений:

$$\alpha_i(x) \equiv \beta_i^{-1}(x)\omega_i(x) \pmod{p_i(x)}, \quad i=1,2,\dots,S. \quad (9)$$

Таким образом, предложенная модель алгоритма шифрования блока длины  $N$  бит в НПСС характеризуется полным ключом, состоящим из выбранной системы полиномиальных оснований  $p_1(x), p_2(x), \dots, p_S(x)$ , полученного некоторым генератором псевдослучайных последовательностей ключа зашифрования  $G(x) = (\beta_1(x), \beta_2(x), \dots, \beta_S(x))$  и инверсного к нему ключа расшифрования  $G^{-1}(x) = (\beta_1^{-1}(x), \beta_2^{-1}(x), \dots, \beta_S^{-1}(x))$ , вычисляемого в соответствии с выражениями (8) или (9). Эта модель шифрования используется также при реализации алгоритмов формирования ЭЦП в непозиционной полиномиальной системе счисления.

При моделировании нетрадиционных криптографических систем, разработанных на базе модулярной арифметики, были отдельно реализованы процедура генерации и хранения полных ключей и процедуры шифрования и схем ЭЦП. Разработка программных продуктов проведена в рамках Государственной программы «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан на 2005-2007 годы» для защиты информации в спутниковых информационно-телекоммуникационных системах и в соответствии с Государственным стандартом Республики Казахстан СТ РК 1073-2002 [8].

В данной статье представлена компьютерная программа «Keysgener», реализующая представленную модель процедуры генерации ключевых последовательностей для криптосистем, используемых при хранении и передаче электронной информации [9]. В результате выполнения программы «Keysgener» в базу данных (БД) под именем C:\BdKeyShifr записывается полный ключ. Полный ключ - это система выбранных полиномиальных оснований, ключ зашифрования и ключ расшифрования. Язык программирования – Delphi6.

В БД полный ключ представляет одну запись, которая имеет семь полей и следующую структуру: Npp – номер по порядку, DLSоob – длина сообщения, KolOsn – количество оснований в системе, SostavSys – количество оснований каждой степени в системе, Pol1 - список выбранных оснований, Pol2 - ключ зашифрования, Pol3 - ключ расшифрования.

Программа состоит из 6-ти разделов меню. Выполнение программы осуществляется первыми пятью разделами меню: «Выбор оснований», «Генерация ключа шифрования», «Генерация обратного ключа», «Запись полного ключа в БД», «Просмотр ключей в БД». 6-й раздел меню «Выход» осуществляет окончание работы программы «Keysgener». Каждый

раздел выполняется в диалоговом режиме. По завершению работы каждого раздела выдается сообщение о результатах его работы.

Создание записи в БД включает четыре последовательно выполняемых этапа: выбор системы оснований для заданной длины сообщения (заполнение полей Npp, D1Soob, KolOsn, SostavSys, Pol1), генерация ключа шифрования (заполнение поля Pol2), генерация ключа расшифрования (заполнение поля Pol3), занесение полного ключа в БД. Указанную последовательность этапов работы программы нарушать нельзя, т.к. файлы, созданные на текущем этапе, используются на следующем. Каждый этап работы представляет раздел меню в программе.

Раздел меню «Выбор оснований» представляет первый этап работы, на котором создается система оснований, являющаяся частью полного ключа. Выбор полиномиальных оснований одной системы осуществляется из числа всех неприводимых многочленов с двоичными коэффициентами, имеющихся в БД неприводимых многочленов, по сгенерированным функцией Randomiz случайным числам. Такой алгоритм исключает повторное вхождение уже выбранного основания в систему. В результате выполнения этого раздела формируется файл C:\RabShifrovanie\BasesMessage.txt, содержащий систему выбранных оснований.

Раздел меню «Генерация ключа шифрования» предназначен для создания ключа при шифровании и представляет второй этап работы. Сгенерированный ключ записывается в файл C:\RabShifrovanie\KeyMessage.txt.

Раздел меню «Генерация обратного ключа» предназначен для создания ключа при расшифровании криптограммы и представляет третий этап работы. Сгенерированный ключ записывается в файл C:\RabShifrovanie\KeyKript.txt.

Завершающим этапом работы создания ключа является раздел меню «Запись полного ключа в БД». Сформированный полный ключ записывается в БД C:\BdKeyShifr.

5-ый раздел меню предназначен для визуализации всех ключей в БД. Просмотр ключей можно осуществить только через пароль. В этом разделе также возможно удаление ненужных полных ключей из БД.

Завершение работы программы производится с помощью 6-й кнопки меню «Выход». При ее нажатии появляется запрос о выходе из программы.

После запуска программы на выполнение на экране появляется приведенное на рисунке 1 окно «Генерация и сохранение ключей» программы «Keysgener», которое остается на экране монитора на всех этапах выполнения программы.

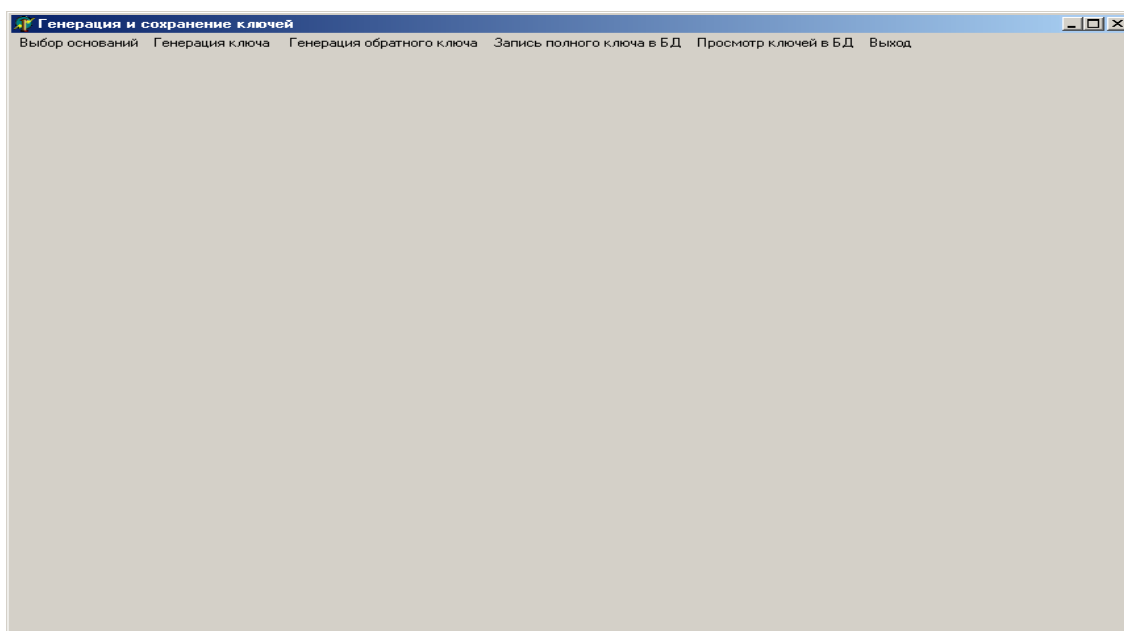


Рисунок 1.

Генерация ключей начинается с раздела «Выбор оснований». В этом разделе меню выбирается система оснований для блока заданной длины.

Меню «Выбор оснований» содержит раздел «Помощь», который показывает в раскрываемом окне информацию, содержащуюся в БД неприводимых многочленов, о количестве неприводимых многочленов для каждой степени

Входной информацией для формирования системы полиномиальных оснований является длина сообщения, общее количество неприводимых многочленов в системе оснований, количество выбранных оснований для каждой конкретной степени.

Сведения о выбранной системе оснований фиксируются в протоколе `c:\RabShifrovanie\PrtklFormBaza`.

Для начала выбора оснований задается длина блока сообщения  $N$  в битах. Затем в соответствии с уравнением (5) формируется система оснований из многочленов различных степеней: для выбора оснований задаются значения  $S, k_i, m_i$ . Выбор оснований производится таким образом, чтобы количество оснований покрывало длину сообщения. В противном случае происходит аварийное завершение работы программы и на экран выдается соответствующее сообщение. В этом случае нужно проверить вводимые данные и задать их заново.

После завершения выполнения раздела меню «Выбор оснований» переходим к выполнению второго раздела меню «Генерация ключа шифрования».

В этом разделе производится генерация ключа зашифрования (3). Система оснований, необходимая для создания ключа, используется по умолчанию из файла `c:\RabShifrovanie\BassesMessage.txt`.

В разделе «Генерация обратного ключа» вычисляется инверсный ключ (7), который используется при расшифровании криптограммы с использованием системы оснований и ключа зашифрования, полученных при выполнении предыдущих двух разделов «Выбор оснований» и «Генерация ключа шифрования».

Система оснований используется по умолчанию из файла `c:\RabShifrovanie\BassesMessage.txt`, а ключ зашифрования - из файла `c:\RabShifrovanie\KeyMessage.txt`.

При выполнении программы в разделе «Запись полного ключа в БД» производится формирование полного ключа из файлов `c:\RabShifrovanie\BasesMessage.txt`, `c:\RabShifrovanie\KeyMessage.txt`, `c:\RabShifrovanie\KeyKript.txt`. Готовый полный ключ записывается в БД `c:\BdKeyShifr`.

После нажатия на кнопку этого меню появляется окно с вопросом «Сохранить ключ в базе данных?» (рисунок 2).

Если выбрана команда «No», то программа выдаст сообщение о том, что ключ не сохранен в базе данных (рисунок 3) и вернет в окно программы «Генерация и сохранение ключей».

Если же выбрана команда «Yes», то появится сообщение «Ключ занесен в базу данных» (рисунок 4).



Рисунок 2.

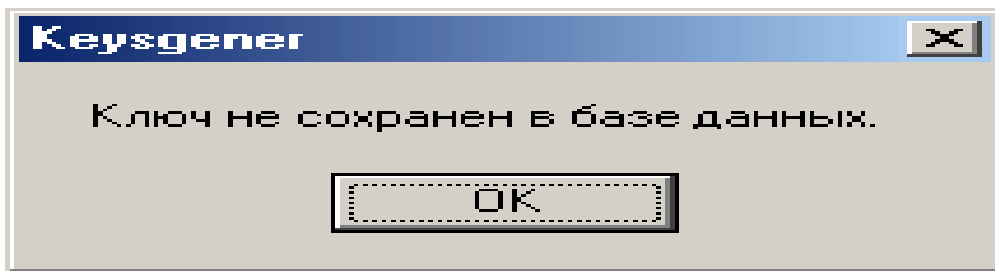


Рисунок 3

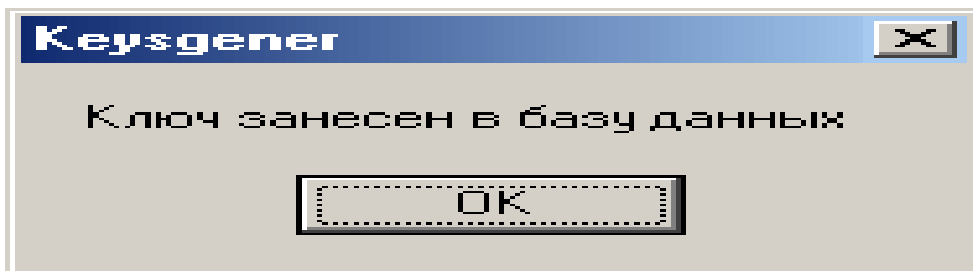


Рисунок 4

На этом основная часть программы по генерации и хранению ключей выполнена.

Таким образом, описанным способом базу данных можно пополнять новыми полными ключами различной длины.

Хранимые в базе данных ключи можно просматривать или удалять с помощью раздела «Просмотр ключей в БД». Удаление ключа производится в режиме просмотра.

При запуске этого раздела вначале появляется окно программы (рисунок 5), а потом - сообщение «Задайте пароль» (рисунок 6). Если пароль введен верно, то на экране высвечивается окно базы данных ключей в виде четырех светлых окон (рисунок 7). В верхнем окне указаны поля записи с ключами, а в нижних окнах приводятся соответственно система оснований, ключи зашифрования и расшифрования для выделенной записи. Над верхним окном расположены кнопки прокрутки и удаления. Для удаления записи ее нужно выделить и нажать на кнопку «-».

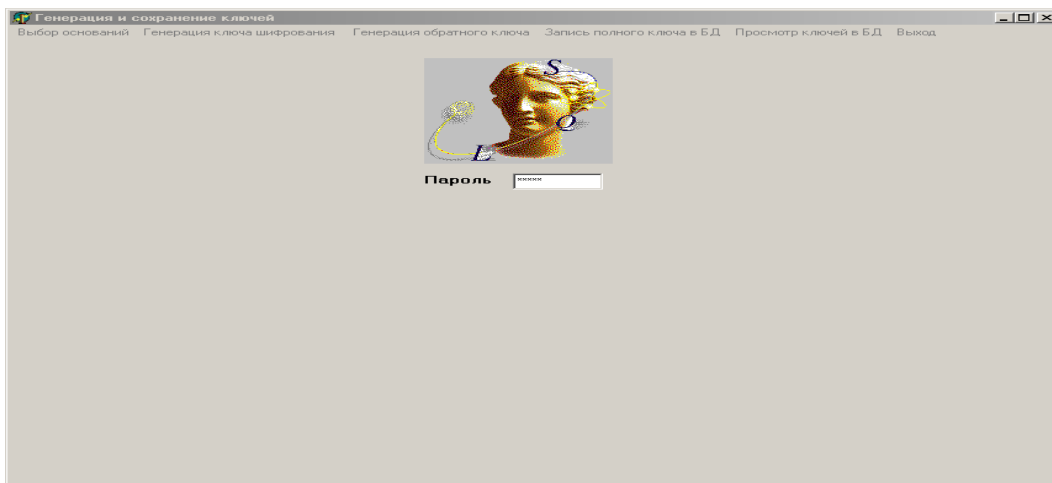


Рисунок 5



Рисунок 6

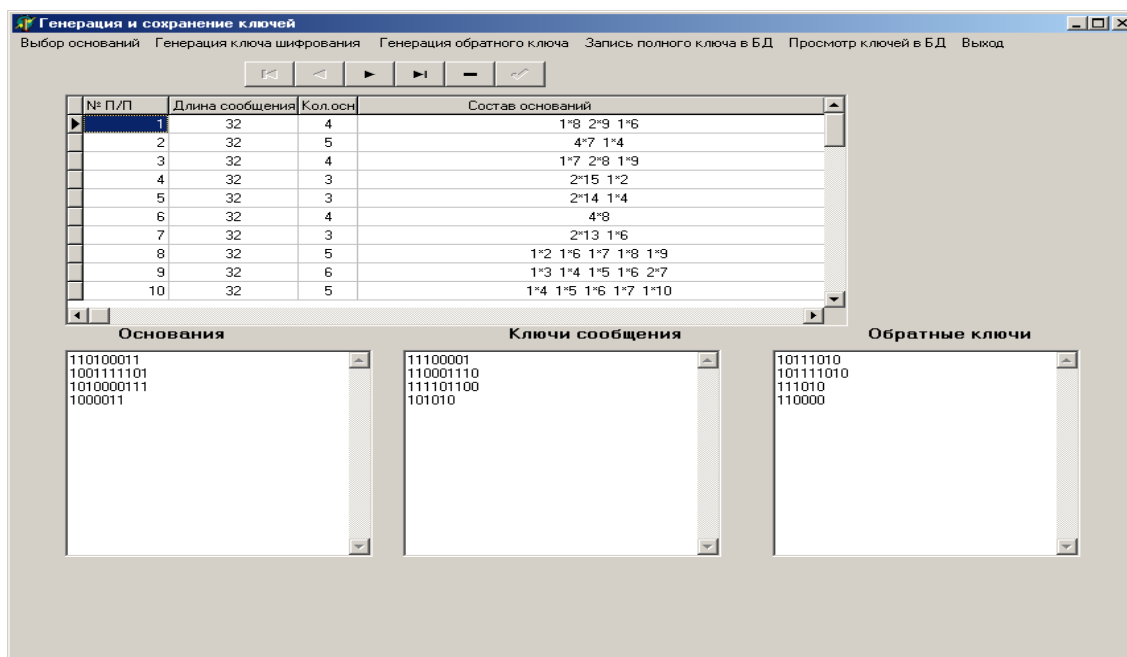


Рисунок 7

Если же пароль задан неверный, то выдается окно с сообщением «Неправильный пароль».

Окончание работы программы «Keysgener» (или выход из программы) производится с помощью кнопки меню «Выход», после нажатия на которую выводится запрос «Вы действительно хотите выйти из программы?» В случае согласия программа заканчивает свою работу и окно программы закрывается. В противном случае происходит возврат в окно программы.

Компьютерная программа генерации и хранения ключей в базе данных является основой разработки комплекса программ по криптографической защите информации при ее хранении и передаче.

#### Литература

1. Акушский И.Я., Юдицкий Д.И... Машинная арифметика в остаточных классах - М.: Советское радио, 1968. - 439 с.
2. Амербаев В. М., Бияшев Р. Г., Нысанбаева С. Е. Применение непозиционных систем счисления при криптографической защите информации // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Сер. физ.-мат. наук. – 2005.. – № 3. – С. 84-89.
3. Бияшев Р.Г., Нысанбаева С.Е. Влияние состава полиномиальных оснований непозиционной системы счисления на надежность шифрования // Материалы VIII международной научно-практической конференции «Информационная безопасность», Таганрог, изд-во ТРТУ, 3-7 июля 2006, с. 66-69.
4. Бияшев Р.Г., Арсланова С.З., Нысанбаева С.Е. Свидетельство о государственной регистрации объекта интеллектуальной собственности. ««NerpivotPolinom» (программа для ЭВМ)». Зарегистрировано в Комитете по правам интеллектуальной собственности Министерства юстиции Республики Казахстан. - № 055. - 2006.
5. Бияшев, Р.Г. Разработка и исследование методов сквозного повышения достоверности в системах обмена данными распределенных АСУ. - Дис. докт. тех. наук. - М., 1985. - 328 с.
6. Гр. К. Моисил. Алгебраическая теория дискретных автоматических устройств – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 680 с.

7. Нысанбаев, Р.К. Разработка нетрадиционных методов и средств криптографической защиты информации. Дис. канд. тех. наук. - Алматы, 2000. - 117 с.
8. СТ РК 1073-2002. Средства криптографической защиты информации / Общие технические требования. - Астана: Госстандарт РК, 2002. – 32 с.
9. Бияшев Р.Г., Арсланова С.З., Нысанбаев Р.К., Нысанбаева С.Е. Свидетельство о государственной регистрации объекта интеллектуальной собственности. «Keysgener» (программа для ЭВМ). Зарегистрировано в Комитете по правам интеллектуальной собственности Министерства юстиции Республики Казахстан. - № 249 . - 2007.

*Поступила 18 января 2008 г.*

## ПОЛУОПРЕДЕЛЕННЫЕ КРИПТОСИСТЕМЫ

**Тэн В.Д.**

*Университет им. Сулеймана Демереля*

В работе строятся алгоритмы шифрования и расшифрования полиалфавитной SD-криптосистемы и, после изучения атак на нее, приводится модифицированный алгоритм и соответствующий криптоанализ модифицированной криптосистемы.

### **Введение.**

В работе приводятся алгоритмы криптосистем, которые удовлетворяют дополнительному условию полуопределенности, определение которого приведено ниже. Предлагаемая работа является продолжением результатов, приведенных в [1].

Предлагаемые ниже алгоритмы шифрования и расшифрования могут быть использованы для построения как одноалфавитных, так и полиалфавитных криптосистем. Причем одноалфавитная криптосистема может быть отнесена к типу блочных, а полиалфавитная к типу поточных криптосистем. Более того полиалфавитный вариант криптосистемы удовлетворяет следующему условию:

(А) С помощью одного алгоритма и одного ключа она может шифровать конечный алфавит таким образом, чтобы в зашифрованном виде в тексте любой длины ни один элемент алфавита не повторялся.

Среди известных криптосистем как с закрытым ключом, так и с открытым ключом ни одна не может удовлетворять условию (А). Действительно, если мы рассмотрим все известные симметричные системы с закрытым ключом, то увидим, что в основе их алгоритмов шифрования, соответственно расшифрования, лежат конечные суперпозиции преобразований ровно двух видов: перестановок и гаммирований. Если мы в качестве преобразования рассмотрим перестановку и зафиксируем ключ, длину которого обозначим через  $n$ , то очевидно, что максимальная длина алфавита  $i$ , соответственно максимальное число различных элементов после шифрования не может быть больше чем  $n!$ . Теперь рассмотрим гаммирование, если мы зафиксируем в качестве ключа гамму длины  $n$ , а суммирование будем вести по модулю  $k$ , то максимальное число различных элементов после шифрования данным ключом не превосходит числа  $k^n$ . Поэтому, если алгоритм шифрования криптосистемы является конечной суперпозицией преобразований двух выше указанных видов, то криптосистема не может удовлетворять условию (А). Перейдем к рассмотрению криптосистем с открытым ключом, а именно к криптосистемам RSA и Эль-Гамала. В основе алгоритмов шифрования обеих криптосистем лежит некоторое модулярное уравнение вида

$$a \equiv x \pmod{n}$$

а так как любое модулярное уравнение такого вида имеет конечное число различных решений ( ровно  $n$  решений ), то и эти криптосистемы не могут удовлетворять условию (А).



### § 1. Полуопределенные криптосистемы.

Построение алгоритма нашей криптосистемы основывается на следующей теореме:

**Теорема 1.** Пусть  $p$  - простое число,  $p \geq 3$ . Тогда для всех чисел  $2 \leq k \leq p-1$  и для любого натурального числа  $s > 1$ , такого, что

$$(s, k) = 1, \quad (s, p) = 1 \quad (1)$$

существуют числа  $a_k, \bar{k}$ , удовлетворяющие условиям:

- 1).  $a_k < p$ .
- 2).  $\bar{k} = a_k s \equiv k \pmod{p}$ .
- 3).  $p < \bar{k} < ps$ .
- 4). Если  $2 < k_1, k_2 \leq p-1$ ,  $k_1 \neq k_2$ , то  $\bar{k}_1 \neq \bar{k}_2$  и, наоборот, из  $\bar{k}_1 \neq \bar{k}_2$  следует  $k_1 \neq k_2$ .

**Доказательство.** Итак, пусть  $p$  - простое число,  $p > 3$ ,  $k$  - натуральное число удовлетворяющее неравенствам  $3 \leq k \leq p-1$ . Так как  $(s, p) = 1$ , то согласно китайской теореме об остатках [2] существует натуральное число  $b_k$  такое, что

$$b_k \equiv 0 \pmod{s}, \quad b_k \equiv k \pmod{p}. \quad (2)$$

Пусть  $a_k$  - остаток от деления на  $p$  числа  $c_k = \frac{b_k}{s}$ . При этом, очевидно, что число  $b_k$ , удовлетворяющее условиям (2) определено неоднозначно, но из  $(s, p) = 1$  следует, что любые два числа  $c_k' = \frac{b_k'}{s}, c_k'' = \frac{b_k''}{s}$ , где  $b_k', b_k''$  удовлетворяют (2), имеют одинаковые остатки от деления на  $p$ , т.е.  $a_k$  определено однозначно. Действительно, предположим, что  $b_k', b_k''$  удовлетворяют условиям (1), тогда имеем

$$b_k' - b_k'' = c_k' s - c_k'' s \equiv 0 \pmod{p}$$

откуда следует  $c_k' - c_k'' \equiv 0 \pmod{p}$ , а так как  $a_k', a_k'' < p$  и  $a_k' - a_k'' \equiv c_k' - c_k'' \pmod{p}$ , то

$$a_k' = a_k''.$$

Очевидно, что

$$b_k = c_k s \equiv a_k s \pmod{p} \equiv k \pmod{p}. \quad (3)$$

Обозначим  $\bar{k} = a_k (k-1)$ , тогда из (3) следует что  $\bar{k}$  удовлетворяет условию 2). Далее,  $p < \bar{k}$ , так как в противном случае имеем

$$\bar{k} = a_k (k-1) \equiv k \pmod{p}, \quad k < p, \quad \bar{k} < p,$$

откуда получаем  $\bar{k} = a_k s = k$ , что невозможно, так как  $s \geq 2$  и  $(s, k) = 1$ .

Так как  $a_k < p$ , то  $\bar{k} < ps$  и нами доказано выполнение условия 3). И, наконец, легко видеть, что  $\bar{k}$  определятся из  $k$  однозначно и, наоборот,  $k$  из  $\bar{k}$  также определяется однозначно, так как из (3), в частности, следует, что если  $3 \leq k_1, k_2 \leq p-1$  и  $k_1 \neq k_2$ , то  $\bar{k}_1 \neq \bar{k}_2$  и, наоборот, если  $\bar{k}_1 \neq \bar{k}_2$ , то  $k_1 \neq k_2$  и выполнение условия 4) доказано.

**Замечание 1.** а). Процедура построения  $\bar{k}$  из  $k$  сводится к применению только алгоритма Евклида. Действительно, так как  $(s, p) = 1$ , то существуют целые числа  $u, v$  такие, что  $us + vp = 1$ , где  $u, v$  находятся применением алгоритма Евклида, из доказательства китайской теоремы об остатках следует,  $b_k = kus = k(1 - vp)$ ,  $a_k$  - остаток от деления на  $p$  числа

$$c_k = \frac{b_k}{s}, \quad \bar{k} = a_k s.$$

б). Как было отмечено выше, нахождение чисел  $u, v$  напрямую связано с алгоритмом нахождения наибольшего общего делителя  $(s, p)$ , который в свою очередь реализуется  $l$ -

кратным применением алгоритма Евклида деления с остатком. Согласно теореме Ламе [3] число  $l$  удовлетворяет любому из следующих неравенств:

$$l < 5 \lg m$$

$$l < \frac{3}{2} \log_2 m,$$

где  $m = \min\{s, p\}$ .

**Замечание 2.** В [1] мы в качестве  $s$  рассматривали  $k-1$ , очевидно, что  $k-1$  удовлетворяет условиям (1). После замены  $k-1$  на  $s$  мы получим другое значение  $\bar{k}$ , но для нового значения  $\bar{k}$  выполнено условие  $\bar{k} \equiv k \pmod{p}$ .

*Шифрование и расшифрование.*

Алгоритм шифрования:  $k$  - исходный текст,  $\bar{k}$  - зашифрованный текст,  $p$  - секретный ключ. Тогда  $\bar{k}$  может быть получено из  $k$ , если дважды применить алгоритм Евклида. Соответственно, алгоритм расшифрования, т.е. получение  $k$  из  $\bar{k}$ , реализуется разовым применением алгоритма Евклида.

**Замечание 3.** Длина зашифрованного текста  $\bar{k}$  ограничена, так как для любого  $k$  имеет место неравенство  $\bar{k} < ps$ .

**Замечание 4.** Построенная система является почти симметричной в том смысле, что одно и то же простое число  $p$  применяется при шифровании и расшифровании и является секретным ключом. Отличие ее от известных симметричных систем с закрытым ключом заключается в том, что у нее длины исходного и зашифрованного текстов различны, а у известных ранее эти длины совпадают.

**Замечание 5.** а). В криптосистеме очень легко заменять секретный ключ, так как, если мы закодируем текст сообщения числом  $k$ , то после замены простого числа  $p$  на  $p_1$  в результате шифрования мы получим новое значение зашифрованного текста  $\bar{k}_1$ , но из алгоритмов шифрования и расшифрования следует, что  $\bar{k}_1 \equiv k \pmod{p_1}$ , при этом все простые числа  $p$ , используемые в качестве секретных ключей, должны удовлетворять условию  $p-3$  больше или равно длины алфавита.

б). Если алгоритмы шифрования и расшифрования реализуют одноалфавитную систему, то все блоки (элементы алфавита) можно шифровать независимо друг от друга и система в этом случае относится к блочному типу.

Теперь мы рассмотрим одно свойство нашей криптосистемы, о котором упоминалось выше. Для этого рассмотрим алгоритм расшифрования при условии, что секретный ключ  $p$  неизвестен. Тогда задача сводится к решению уравнения  $\bar{k} \equiv x \pmod{y}$  с двумя неизвестными  $x, y$ , которые удовлетворяют следующим условиям:  $y < \bar{k}$ ,  $x < y$ ,  $y$  - простое число. Очевидно, что при этих условиях уравнение имеет конечное число решений  $(x, y)$ , число которых совпадает с количеством простых чисел в интервале  $(3, \bar{k})$ , а наша криптосистема удовлетворяет свойству:

(SD). Если ключ  $p$  засекречен, то применение алгоритма расшифрования приводит к конечному множеству текстов, среди которых находится исходный текст  $k$ , который однозначно определяется при известном  $p$  и не может быть определен без наличия  $p$ .

**Определение 1.** Криптосистему с условием (SD) назовем полуопределенной или SD-криптосистемой.

Из [4] и из построения алгоритма непосредственно следует, что полученная криптосистема удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к криптосистемам с открытым алгоритмом.

Теперь мы можем приступить к рассмотрению полиалфавитного варианта криптосистемы. При построении алгоритма полиалфавитной системы существенную роль будет играть число  $s$  из условия теоремы 1, поэтому введем следующее

**Определение 2.** Число  $s$ , удовлетворяющее условиям (1), называется промежуточным ключом SD-криптосистемы.

**Замечание 6.** Пусть  $k$  исходный текст,  $p$  - простое число, являющееся секретным ключом криптосистемы. Тогда из теоремы 1 следует, что для любого промежуточного ключа  $s$  мы можем построить число  $\overline{k_s}$  такое, что  $\overline{k_s} \equiv k \pmod{p}$ ,  $\overline{k_s}$  - зашифрованный текст. Легко видеть, что если мы выбираем различные  $s$ , то мы получаем разные значения  $\overline{k_s}$ , но после расшифрования всех  $\overline{k_s}$  мы получаем одно и то же значение исходного текста  $k$ .

Из замечания 6 следует, что промежуточный ключ участвует в процессе шифрования, но не участвует в процессе расшифрования, т.е. получателю информации нет необходимости знать промежуточный ключ. Как правило, именно отправитель информации определяет уровень ее секретности и, как будет показано ниже, алгоритм полиалфавитной криптосистемы позволит контролировать этот уровень.

Теперь мы можем приступить к построению алгоритма полиалфавитной системы. Пусть наш алфавит содержит  $m$  элементов, которым, после их закодирования, соответствуют по парно различные натуральные числа  $k_1, k_2, \dots, k_m$  и дано простое число  $p$ , являющееся секретным ключом. Далее, пусть  $K = \max\{k_1, k_2, \dots, k_m\}$ , выберем произвольную последовательность по парно различных простых чисел, удовлетворяющих условиям:  $p_i \neq p$ ,  $p_i > K$ ,  $i=1,2,\dots$ ; последовательность  $\{p_i, i=1,2,\dots\}$  может быть выбрана конечной и бесконечной. Итак, если мы хотим зашифровать некоторый текст в нашем алфавите  $k_1, k_2, \dots, k_m$ , то делать это будем следующим образом: в качестве промежуточного ключа берем  $p_1$ , т.е.  $s=p_1$ . Используя наш алгоритм шифрования с секретным ключом  $p$  и промежуточным ключом  $p_1$ , шифруем наш текст и продолжаем этот процесс до тех пор пока некоторый элемент алфавита  $k_j$  не появится второй раз. При повторном появлении  $k_j$  заменяем промежуточный ключ  $p_1$  на промежуточный ключ  $p_2$  и шифруем  $k_j$  применяя  $p_2$ . После этого, если элемент алфавита следующий после вторичного появления  $k_j$  ранее не присутствовал в тексте, то мы возвращаем промежуточный ключ  $p_1$  и шифруем текст, используя его до тех пор пока какой-нибудь элемент алфавита не появится вторично. Итак, если мы шифруем некоторый элемент алфавита  $k_j$ , который до этого появлялся в тексте  $n-1$  раз, то мы используем промежуточный ключ  $p_n$ . Реализуя этот процесс шифрования, мы зашифруем весь текст.

Очевидно, что данный алгоритм является алгоритмом полиалфавитной криптосистемы и она удовлетворяет условию (А).

**Замечание 7.** В случае практической реализации криптосистемы последовательность промежуточных ключей  $\{p_i, i=1,2,\dots\}$  может строиться по мере построения алгоритма криптосистемы.

## § 2. Атаки и модификация криптосистемы.

В этом параграфе мы изучим некоторые вопросы, связанные с криптостойкостью построенных систем, рассмотрев возможные атаки на нее.

При этом всюду ниже предполагается что алгоритм является открытым.

(\*) Атака со знанием только зашифрованного текста. В этом случае из условия (SD) очевидно, что ключ не может быть определен. При этом, если мы рассмотрим многоалфавитную систему, удовлетворяющую условию (А), то к ней не применимы атаки с

использованием методов статистического анализа. Фактически получаем, что в этом случае криптосистема не может быть взломана даже теоретически.

(\*\*) Атака с выбранным шифротекстом, т.е. атака при которой аналитик выбирает шифротексты и может получить соответствующие им исходные тексты. Итак, пусть даны  $m$  исходных  $k_1, k_2, \dots, k_m$  и  $m$ , соответствующих им, зашифрованных текстов  $\overline{k_1}, \overline{k_2}, \dots, \overline{k_m}$ . Тогда существуют натуральные числа  $d_1, \dots, d_m$  такие, что  $a_i = \overline{k_i} - k_i = d_i p$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ , где  $p$  - секретный ключ нашей криптосистемы, отсюда имеем  $(a_1, \dots, a_m) = (d_1, \dots, d_m) p$ , где  $(x_1, \dots, x_m)$  наибольший общий делитель чисел  $x_1, \dots, x_m$ . В этом случае, если  $(d_1, \dots, d_m)$  не является достаточно большим, то атака может привести к определению секретного ключа  $p$ . Чтобы защитить систему, мы предлагаем следующую модификацию нашего алгоритма.

*Модификация алгоритма.*

Для того, чтобы наша криптосистема могла противостоять атаке с выбранным шифротекстом, введем некоторые дополнения в ее алгоритм. Итак, пусть мы имеем текст длины  $m$ . Выберем простое число  $p$  так, что  $[\frac{p}{3}] - 1 > N$ , где  $N$  - длина алфавита.

Обозначим

$$K_1 = \{k, 2 \leq k \leq [\frac{p}{3}]\}, K_2 = \{k, [\frac{p}{3}] + 1 \leq k \leq [\frac{2p}{3}]\}.$$

Закодируем элементы нашего текста числами  $k_1, k_2, \dots, k_m$ , где  $k_i \in K_1, i = 1, \dots, m$  (причем допускается, что  $k_i = k_j$  при  $i \neq j$ ). Выберем произвольные числа  $\delta_1, \dots, \delta_l \in K_2$  (опять-таки допускается  $\delta_i = \delta_j$  при  $i \neq j$ ) и воспользуемся приведенным ранее алгоритмом (одноалфавитным или полиалфавитным), используя в качестве секретного ключа число  $p$ , получив в результате числа  $\overline{k_1}, \overline{k_2}, \dots, \overline{k_m}$ , в качестве зашифрованных текстов возьмем числа  $\overline{k_1} + \delta_1, \dots, \overline{k_m} + \delta_m$ , если  $m < l$ , если же  $m > l$ , то после шифрования первых  $l$  текстов, начиная с  $l+1$ -го текста мы снова используем последовательность  $\delta_1, \dots, \delta_l$  и т.д. Итак, в модифицированном алгоритме мы имеем два секретных ключа – число  $p$  и числовую последовательность  $\delta_1, \dots, \delta_l \in K_2$ . При расшифровании, в силу выбора чисел  $k_1, k_2, \dots, k_m$  и  $\delta_1, \dots, \delta_l$ , имеем  $k_i + \delta_i < p$  и  $\overline{k_i} \pmod p = k_i + \delta_i$ , откуда следует

$$k_i = \overline{k_i} \pmod p - \delta_i.$$

**Замечание 8.** а) Отметим, что при шифровании элементы последовательности  $\delta_1, \dots, \delta_l$  никак не связаны с конкретными элементами  $k_1, k_2, \dots, k_m$ , а связаны только с порядковым номером места, на котором находится в тексте элемент  $k_i$ . Отсюда следует, что если некоторому элементу алфавита после кодирования соответствует число  $k_i$ , то в зашифрованном тексте ему могут соответствовать разные значения.

б). Очевидно, что при  $l = 1$  криптосистема является блочной, а при  $l \geq 2$  она является поточной.

Вернемся теперь к варианту атаки с выбранным шифротекстом для криптосистемы с модифицированным алгоритмом. Во-первых, так как  $(\overline{k_i} - k_i) \pmod p = \delta_i$ , то непосредственная реализация атаки с выбранным шифротекстом, предложенная в пункте (\*\*), исключается. Для применения атаки, указанной в пункте (\*\*) необходимо восстановить второй ключ, т.е. последовательность  $\delta_1, \dots, \delta_l$ .

Поэтому посчитаем число  $\Delta_p$  всевозможных вариантов выбора этой последовательности. Итак, пусть известны исходные тексты  $k_1, k_2, \dots, k_m$  и соответствующие

им зашифрованные тексты  $\overline{k_1}, \overline{k_2}, \dots, \overline{k_m}$ . Сразу же отметим, что длина  $l$  нашей последовательности аналитку неизвестна. Так как  $\delta_i \in K_2$ , то  $l < \lfloor \frac{p}{3} \rfloor - 1$ , а так как секретный ключ  $p$  так же неизвестен, то рассмотрим  $L = \min\{\lfloor \frac{\overline{k_i} - k_i}{3} \rfloor, 1 \leq i \leq m\}$ . Из того, что для всех  $i$  числа  $\overline{k_i} - k_i$  кратны  $p$  следует  $L \geq \lfloor \frac{p}{3} \rfloor > l$ . Обозначим  $k = \max\{k_i, 1 \leq i \leq m\}$ , тогда очевидно, что  $k + 1 \leq \delta_i \leq 2L$ ,  $i = 1, \dots, m$ , отсюда имеем следующую оценку для  $l$ :  $1 \leq l \leq 2L - k - 1$ , обозначим  $N = 2L - k - 1$ . Предположим, что все элементы в каждой последовательности  $\delta_1, \dots, \delta_l$  по парно различны. Тогда число всех последовательностей длины  $l$ ,  $1 \leq l \leq N$ , равно

$$\Delta_p = A_N^1 + A_N^2 + \dots + A_N^N,$$

где  $A_N^j$  - число размещений из  $N$  по  $j$ . Очевидно, что при  $N \geq 2$

$$\Delta_p = \sum_{j=1}^N A_N^j \geq \sum_{j=0}^N C_N^j = 2^N.$$

Отсюда легко получить оценку числа последовательностей, в которой в качестве параметра рассматривается величина секретного ключа  $p$ . Имеем  $N > L \geq \lfloor \frac{p}{3} \rfloor$  и получаем

следующую оценку для числа последовательностей:  $\Delta_p > 2^{\lfloor \frac{p}{3} \rfloor}$ , в частности получаем, что вероятность нахождения заданной последовательности  $P(\delta_1, \dots, \delta_l) < \frac{1}{\Delta_p}$ .

**Замечание 9.** При получении оценки числа последовательностей  $\delta_1, \dots, \delta_l$ , мы сделали предположение о том, что все элементы последовательности по парно различны. Но в модифицированном алгоритме допускается  $\delta_i = \delta_j$  при  $i \neq j$ , поэтому число таких последовательностей больше полученного нами  $\Delta_p$ , но, как будет видно ниже, уже полученная нами оценка показывает достаточно высокую сложность алгоритма нахождения секретного ключа  $p$ .

Перейдем теперь к вопросу об оценке алгебраической сложности алгоритма нахождения секретного ключа  $p$ . В качестве базовой операции рассмотрим алгоритм нахождения наибольшего общего делителя. Для этого вернемся к обозначениям пункта (\*\*) атаки с выбранным шифротекстом. Считаем, что все последовательности  $\delta_1, \dots, \delta_l$ ,  $1 \leq l \leq N$ , найдены. Тогда для каждой последовательности  $\delta_1, \dots, \delta_l$  надо найти наибольший общий делитель  $(a_1, \dots, a_m)$ ,  $a_i = \overline{k_i} - k_i - \delta_i = d_i p$  который вычисляется с помощью  $(m-1)$ -кратного применения алгоритма нахождения наибольшего общего делителя для двух чисел. Поэтому алгебраическая сложность  $f(p)$ , предлагаемого алгоритма нахождения секретного ключа  $p$ , удовлетворяет оценке

$$f(p) > (m-1)2^{\lfloor \frac{p}{3} \rfloor}.$$

Множитель  $2^{\lfloor \frac{p}{3} \rfloor}$  показывает, что алгебраическая сложность алгоритма экспоненциальная, т.е. не является полиномиальной. Отсюда очевидным образом следует, что тогда и алгоритмическая сложность алгоритма нахождения секретного ключа не является полиномиальной.

Рассмотрим еще один вариант нахождения  $\delta_i$ . Введем обозначения:

$$\bar{k}_i - k_i = b_i, \quad \delta_i = x_i, \quad d_i = y_i, \quad p = z.$$

Тогда мы получаем систему

$$\begin{cases} x_1 + y_1 z = b_1 \\ \dots\dots\dots \\ x_m + y_m z = b_m \end{cases}$$

$m$  диофантовых уравнений второй степени с  $2m + 1$  неизвестными. И наша задача сводится к задаче нахождения решений данной системы, которая, как нетрудно видеть является неопределенной, т.е. совместна, не имеет единственного решения. Следовательно, если мы даже найдем все решения данной система, мы не сможем определить нужное нам решение, а значит этот путь не приведет нас к результату.

Рассмотрим вопрос об источниках получения аналитиком исходных текстов. При этом мы не рассматриваем вариант получения этой информации из вне, т.е. такие аспекты как шпионаж, продажа информации и т.д. То есть рассмотрим вопрос о возможности получения исходных текстов при наличии у аналитика зашифрованных текстов и знания им алгоритмов шифрования и расшифрования. Как известно вопрос частичной информации об исходных текстах возникает в связи с неоднородностью той или иной криптосистемы, т.е. допускается, что некая часть информации не так сложна, с точки зрения возможности ее расшифрования, как весь текст в целом. Но предлагаемые криптосистемы в этом плане однородны и вот почему. Дело в том, что если мы кодируем числом  $k$  какую-либо часть информации, то независимо от величины  $k$  число  $\bar{k}$  всегда достаточно большое  $\bar{k} > p$  и количество решений, число которых равно числу простых чисел в интервале  $(2, \bar{k})$  тоже велико и, как было показано в (\*), в этом случае исходный текст не может быть определен.

#### Литература.

1. Dusenbina A.B., Ten V.D., Semi-definable symmetric cryptosystem., The III International Scientific Conference "Modern Tendencies of Development of Science in Central Asia", Almaty-2007.
2. С. Ленг, Алгебра, «Мир», Москва-1968.
3. В.И. Нечаев, Элементы криптографии. «Высшая школа», Москва-1999.
4. А.В. Аграновский, Р.А. Хади, Практическая криптография. «Салон – Пресс», Москва-2002.

Поступила 05 февраля 2008 г.

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ «АГЕНТСТВО НЕДВИЖИМОСТИ»

**Шмыгалева Т.А., Санаупова Ж.Т.**

*Казахский Национальный университет имени аль-Фараби*  
050012, г. Алматы, ул. Масанчи 37/49, [shmyg@kazsu.kz](mailto:shmyg@kazsu.kz), [aranazh5@mail.ru](mailto:aranazh5@mail.ru)

Целью данной работы является разработка автоматизированной системы управления, предназначенной для автоматизации работы сотрудника агентства недвижимости. Система содержит все функции, необходимые для управления агентством недвижимости, имеет удобный пользовательский интерфейс, сопровождается просмотром фотографий.

Развитие социально-экономической, культурной сфер жизни, переход на новый информационный уровень обслуживания, когда эффективное управление информацией становится приоритетным направлением, являются признаками формирования нового информационного общества нашего государства.

Строительство, охватившее нашу страну, приватизация, легализация имущества выносит на первый план применение в работе различных агентств недвижимости информационных технологий, в частности внедрение программных комплексов, управляющих потоками информации. Решение задач упрощения основных операций по ведению учета дел в агентстве по торговле недвижимостью, таких как занесение, корректировка, удаление данных о продаваемой недвижимости, быстрый поиск необходимой недвижимости по заданным критериям отбора для различных нужд приводит к необходимости использования современного компьютерного «помощника».

В работе создана автоматизированная система управления, предназначенная для автоматизации работы агентства недвижимости, которая может быть полезна в работе как небольших фирм, занимающихся недвижимостью, так и больших компаний по продаже и аренде помещений, офисов, квартир и домов.

Универсальным инструментом для разработки данной системы была выбрана среда C++Builder и технология ADO.

Технология *Microsoft ActiveX Data Objects (ADO)* представляет собой высокоуровневую объектную надстройку над OLE DB. Несмотря на то, что OLE DB предоставляет полный набор интерфейсов для манипулирования данными, большинство разработчиков не нуждается в низкоуровневом контроле над процессом соединения с данными и управления ими, который предоставляет OLE DB. В то же время разработчики часто используют высокоуровневые языки, которые не поддерживают указатели на функции и другие механизмы C++. Объектная модель ADO состоит из семи объектов, иерархия которых показана на рис. 1. Объект Connection инкапсулирует в себе объекты OLE DB DataSource и Session. Он содержит единственную сессию с источником данных. Объект Connection определяет свойства соединения, определяет возможности локальных транзакций, предоставляет централизованный объект для получения информации об ошибках Error и указатели для использования схем запросов. Объект Command инкапсулирует одноименный объект OLE DB Command. Объект используется для выполнения команд определения и манипуляции данными. Если в качестве источника данных выступает реляционная СУБД, объект может выполнить некоторые SQL-операторы. Объект Command позволяет определить параметры и установить порядок выполнения запросов. Коллекция объектов Parameter предоставляет доступ к параметрам.

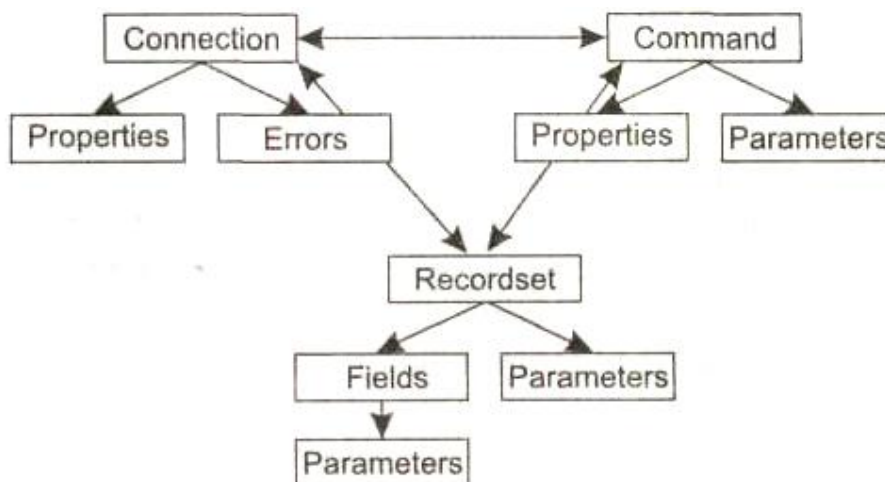


Рисунок 1. Объектная модель ADO

Объект Recordset инкапсулирует функциональность объекта OLE DB Rowset. Объект Recordset является текущим интерфейсом доступа к данным, который может быть получен в результате обработки запроса или каким-либо другим способом. Объект позволяет контролировать используемый механизм блокировок, тип используемого курсора, число строк, возвращаемых в одном пакете, и т. д. Объект Recordset предоставляет доступ к коллекции объектов Field, которые содержат метаданные о свойствах столбцов набора данных, таких как имя, тип, длина и точность. Также содержатся текущие значения записей. Объект Recordset также используется для перемещения по набору данных и их модификации.

Каждый высокоуровневый объект ADO содержит коллекцию объектов Property. Объект Property позволяет ADO динамически публиковать возможности любого провайдера данных. Так как не все провайдеры поддерживают некоторые функции, очень важной особенностью объектной модели ADO является возможность предоставления динамического доступа к специфичным функциям.

Рассмотрение технологии ADO продолжено непосредственно на примере разработки автоматизированной системы управления для агентства недвижимости.

На начальном этапе разработки системы была спроектирована база данных и создана в среде MS SQL Server. База данных состоит из следующих таблиц: «Квартира», «Частный дом», «Районы», «Улицы», «Пересечения» (рис.2).

sysypes	dbo	System
sysusers	dbo	System
Квартира	dbo	User
Пересечения	dbo	User
Районы	dbo	User
Улицы	dbo	User
ЧастныйДом	dbo	User

Рисунок 2. База данных

Между таблицами в базе существуют связи по ключевым полям, показанные на (рис.3).

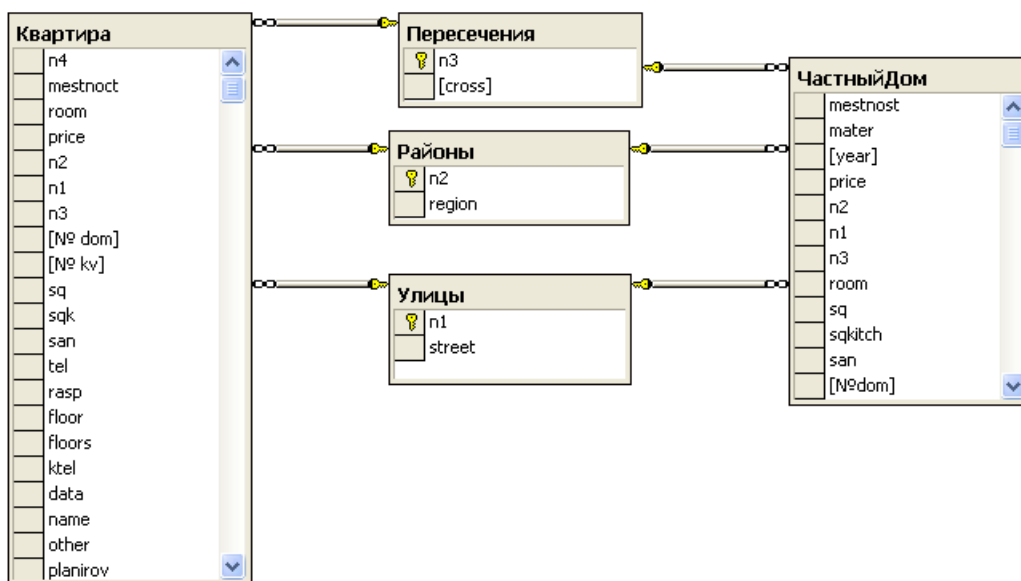


Рисунок 3. Схема данных



Данная база может быть легко дополнена и модифицирована по мере увеличения информации и в процессе доработки автоматизированной системы управления.

Рассмотрим более подробно организационную структуру приложения. Пользователям представляется знакомая среда (это касается и панелей инструментов, меню, кнопок, полей экранов и т.д.), поведение и внешний вид которой предсказуем. Хорошо спроектированный интерфейс позволяет пользователю экспериментировать и совершать ошибки, проявляя терпимость к ошибкам. В случае возникновения вопросных ситуаций следует предупреждать пользователя оповещающими сообщениями, диалоговыми окнами и т.д. Главная форма выглядит следующим образом (рис.4).

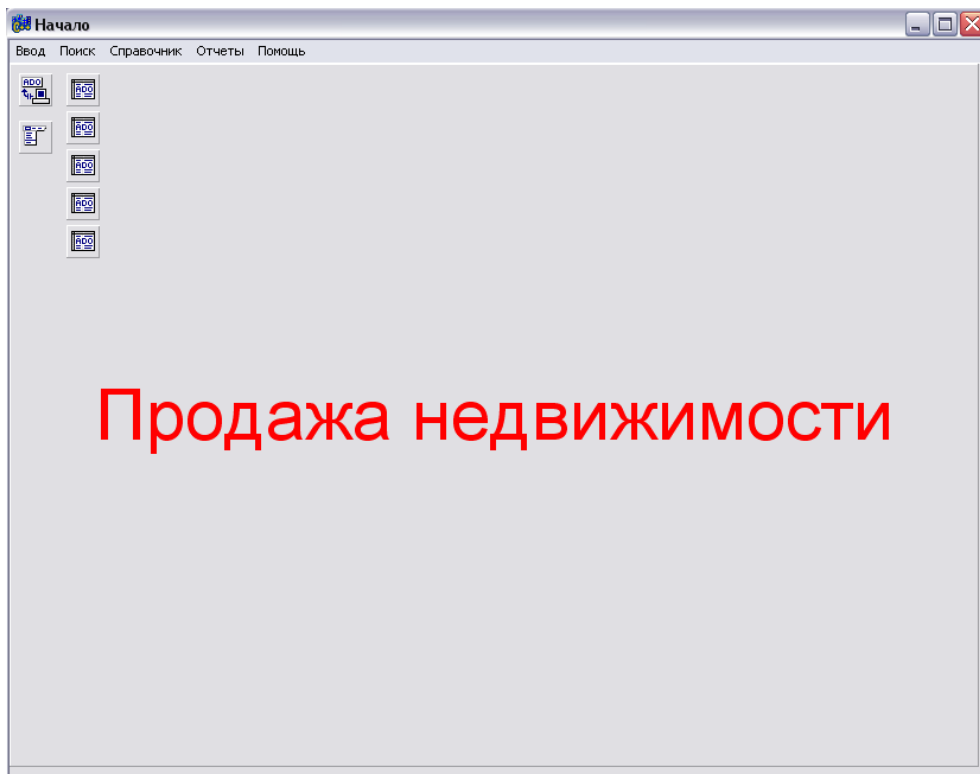


Рисунок 4. Начало

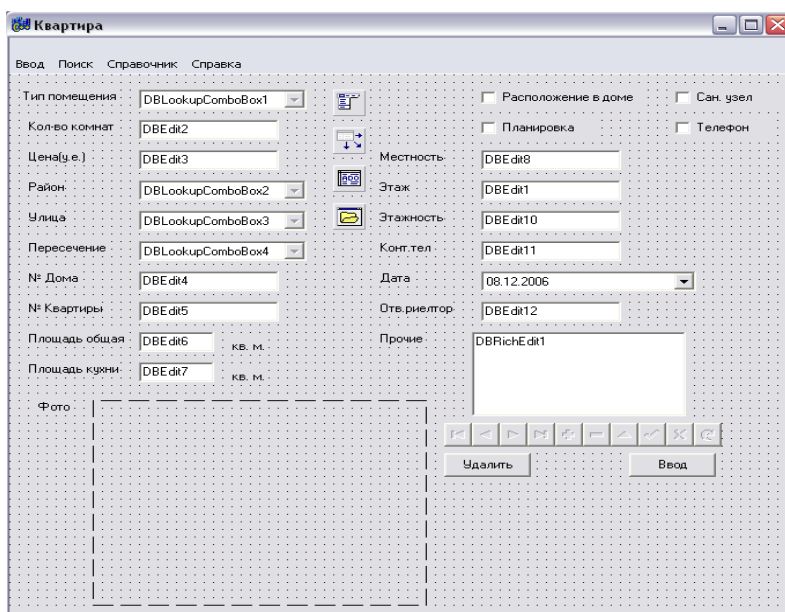


Рисунок 5. Квартира

На форме «Квартира» осуществляется ввод данных о количестве комнат, цене, номере дома, номере квартиры, общей площади, площади кухни, этаже, этажности, контактном телефоне, ответственном риелторе (рис.5). Информация о типе помещения, районе, улице, пересечении улиц выбирается из комбинированных списков. Имеется возможность отметить наличие сан.узла, телефона, просмотреть расположение квартиры в доме, ее планировку. Можно также просмотреть «Фото» дома, в котором расположена квартира. Введенные данные можно по необходимости отредактировать или удалить.

Аналогично производится ввод, редактирование, удаление данных по частному дому, где можно указать дополнительную информацию об отоплении, участке, плане дома. В автоматизированной системе управления осуществляется ведение справочников районов, улиц, пересечений улиц.

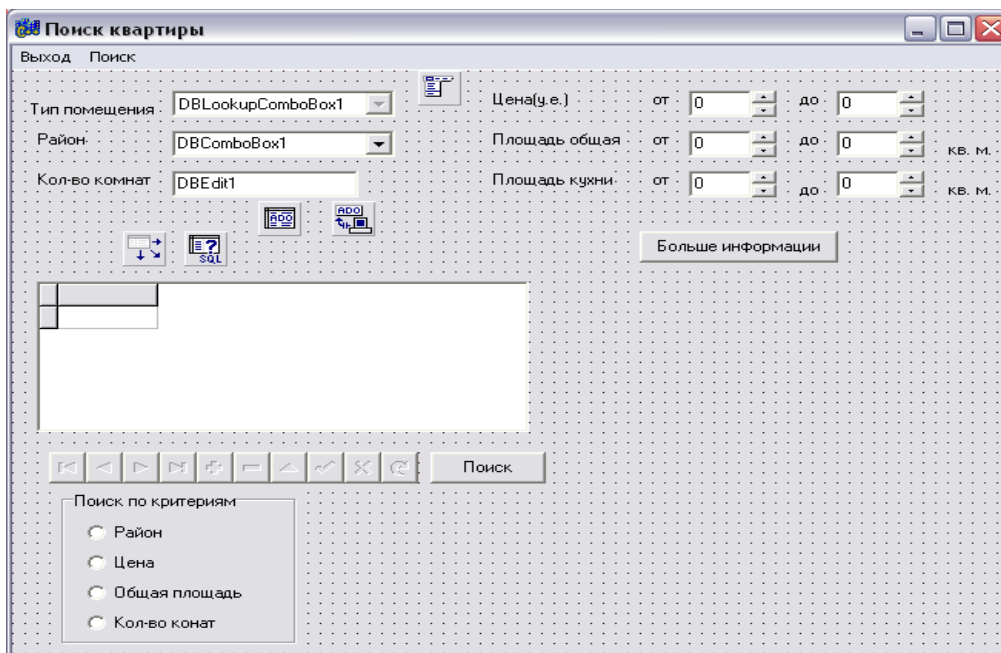


Рисунок 6. Поиск Квартиры

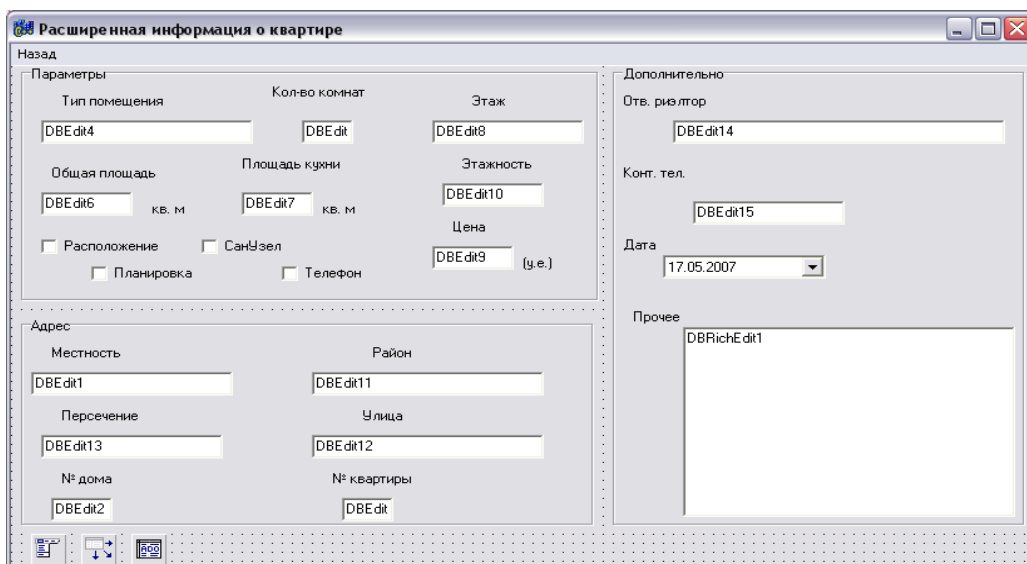


Рисунок 7. Расширенная информация о квартире

Подводя итог обзору приложения, можно сделать вывод, что созданная автоматизированная система управления позволяет хранить большой объем данных, выполнять анализ, обработку, сортировку информации, выборку по различным критериям.

Кроме того, имеется возможность вывода всевозможных отчетов на экран и принтер. Основные задачи, которые ставят руководители современных агентств недвижимости перед автоматизацией - полный контроль над операциями по недвижимости и использование современных методов анализа, могут быть реализованы с помощью данной системы.

Приложение имеет достаточно гибкую структуру, что позволяет в дальнейшем модифицировать его по требованию заказчика.

#### **Литература**

1. Н. Культин. С/С++ в задачах и примерах. БХВ-Петербург., 2001.
2. Климова Л.М. Основы практического программирования на языке С++. Москва, 1999.
3. А.Я.Архангельский Программирование в С++ Builder 6. М.:ЗАО «Изд. БИНОМ», 2002 г.
4. А.Я.Архангельский. С++Builder 6. Справочное пособие. Книга 1. Язык С++. М.: ЗАО «Изд. БИНОМ», 2002 г.
5. А.Я.Архангельский. С++Builder 6. Справочное пособие. Книга 2. Классы и компоненты. М.:ЗАО «Изд. БИНОМ», 2002 г.
6. Б.С. Послед. Borland С++Builder 6. Разработка приложений баз данных. Москва, Санкт –Петербург, Киев. 2003.
7. В.А. Шамис. Borland С++Builder 5. Техника визуального программирования. Изд. «Нолидж».М., 2001.

*Поступила 16 января 2008 г.*

## ХИМИЯ

### ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АМИНИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРОПАНОЛА

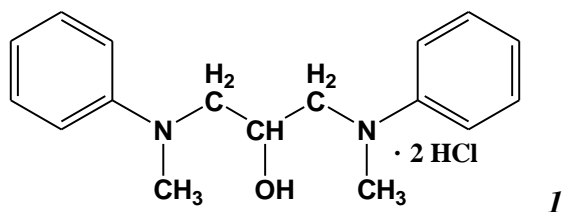
**Б.Д. Буркитбаева**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби*

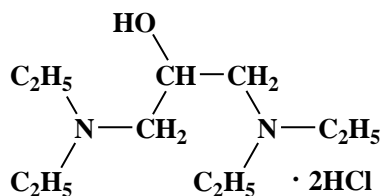
Исследовано влияние аминированных производных изопропанола на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в среде 3% раствора хлорида натрия, насыщенного сероводородом (0,8 г/л) и проведена приближённая количественная оценка частных эффектов их ингибирующего действия.

Сероводородная коррозия наносит огромный ущерб при добыче, транспортировке, хранении и переработке нефти и газа. Сероводород обладает не только высокой коррозионной активностью, но и является стимулятором наводороживания сталей, что может привести к возникновению в них коррозионных трещин. Для Казахстана, обладающего гигантскими углеводородными ресурсами, проблема антикоррозионной защиты в нефтегазодобывающей промышленности является весьма актуальной. Одним из путей повышения коррозионной стойкости металлического оборудования скважин нефтепромыслов является применение ингибиторов коррозии, которые можно вводить в коррозионную среду без существенного вмешательства в технологические процессы добычи и транспортировки.

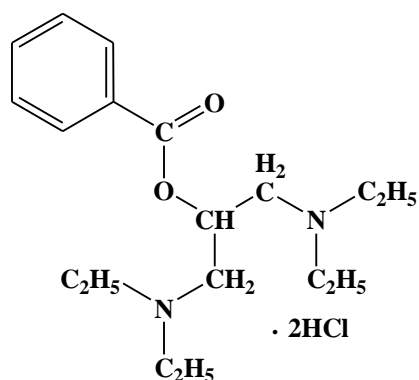
Азотсодержащие ингибиторы – это самая многочисленная группа ингибиторов коррозии. В данной работе изучено ингибирующее действие коррозии производных изопропанола, являющихся промежуточными продуктами в синтезе биологически активных веществ.



Дигидрохлорид  
1,3-ди-(N-метил-N-фениламино)пропанол-2



Дигидрохлорид  
1,3-ди-(диэтиламино)пропанола-2



Дигидрохлорид  
1,3-ди-(диэтиламино)-2-бензилоксипропана

3

Исследования проводились на углеродистой стали Ст3 в модельных сероводородсодержащих средах – 3% раствор хлорида натрия, насыщенный сероводородом (0.8 г/л). В растворы вводились добавки ингибитора в концентрации  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Для изучения защитной эффективности вышеприведенных соединений проводились электрохимические измерения на приборе AUTOLAB (Голландия) по потенциодинамической методике. Результаты этих измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 -Защитное действие исследованных соединений в среде хлорида натрия, насыщенного сероводородом

C, моль/л	№ соединения					
	1		2		3	
	Z <sub>к</sub>	Z <sub>а</sub>	Z <sub>к</sub>	Z <sub>а</sub>	Z <sub>к</sub>	Z <sub>а</sub>
$1 \cdot 10^{-6}$	6.8	11.4	18.5	19.8	38.9	43.7
$5 \cdot 10^{-6}$	12.1	23.7	40.6	23.4	37.8	49.9
$1 \cdot 10^{-5}$	25.1	42.6	52.4	55.2	42.8	59.6
$5 \cdot 10^{-5}$	66.0	72.5	67.9	63.9	48.7	67.3
$1 \cdot 10^{-4}$	66.6	74.3	68.5	72.7	61.9	72.6
$5 \cdot 10^{-4}$	68.5	81.2	66.7	66.3	62.5	72.8
$1 \cdot 10^{-3}$	69.3	82.9	69.3	76.1	63.1	72.9
$5 \cdot 10^{-3}$	81.2	85.0	73.3	72.7	67.4	74.5
$1 \cdot 10^{-2}$	82.5	88.1	75.9	74.9	62.1	72.1

В среде хлорида натрия ингибиторы проявляют невысокий защитный эффект, причем не выявлено зависимости между величиной Z и концентрацией ингибиторов в исследованном интервале. В присутствии сероводорода защитное действие ингибиторов резко возрастает. Наибольший защитный эффект наблюдается для соединения 1.

Значения защитного эффекта исследованных соединений в сероводородсодержащей среде увеличиваются симбатно повышению концентрации ингибиторов до  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; дальнейший рост последней практически не влияет на ингибирующие свойства.

В ингибированных средах хлорида натрия наблюдается смещение стационарного потенциала стального электрода в катодную область, что говорит о преимущественном торможении катодного процесса разряда ионов водорода на металле. В среде хлорида натрия, насыщенного сероводородом добавки ингибиторов приводят к облагораживанию стационарного потенциала, свидетельствующего о том, что в смешанном механизме торможения превалирует анодный контроль. Исследованные соединения, вследствие наличия у их атомов азота двух неспаренных электронов, способны в кислых средах присоединять к своим молекулам протоны, образуя положительно заряженные комплексы. Поверхность

стали в сероводородсодержащей среде заряжена отрицательно благодаря специфической адсорбции сульфид-иона, что усиливает адсорбцию катионоактивных ингибиторов, которые создают энергетический барьер и блокируют поверхность [1]. В присутствии ингибитора и сероводорода на стали формируются полимолекулярная плёнка, в образовании которой принимают участие молекулы ингибитора, сероводород и катионы  $Fe^{2+}$ . О преимущественном торможении исследуемыми соединениями анодного процесса свидетельствуют и более высокие значения анодного защитного эффекта.

Полученные потенциодинамические кривые поляризации стали представлены на рис. 1.

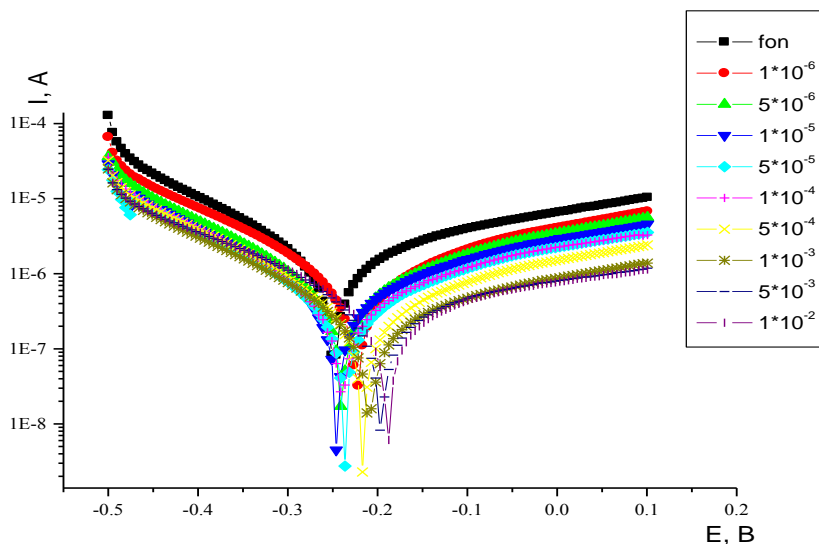


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые поляризации стали Ст3 в 3% растворе NaCl + 0.8 г/л  $H_2S$  с добавками соединения *I*.

Вращающийся дисковый электрод позволяет установить скорость определяющую стадию коррозионного процесса. Отсутствие линейной зависимости катодного и анодного тока от скорости вращения стального электрода говорит о том, что лимитирующей стадией электродного процесса является стадия разряда-ионизации.

Снижение скорости анодного растворения металла и катодного процесса выделения водорода, а также смещение электродного потенциала являются результатом адсорбции ингибитора на поверхности корродирующего металла.

Дифференциальная ёмкость является очень удобной величиной для изучения строения двойного электрического слоя. В хлориде натрия наблюдается небольшое снижение ёмкости двойного слоя в присутствии исследуемых соединений, что говорит об их слабой адсорбции на поверхности стали. В сероводородсодержащих растворах ингибирующие добавки вызывают значительное падение ёмкости двойного электрического слоя в довольно широкой области потенциалов.

Известно, что информацию о механизме адсорбции, природе сил и связей, удерживающих адсорбированные молекулы на поверхности металла, можно получить, исследуя изотермы адсорбции. Для построения изотермы адсорбции рассчитаны значения степени заполнения поверхности электрода адсорбирующим веществом ( $\theta$ ) [2]. Адсорбция ингибиторов подчиняется уравнению Тёмкина (рис. 2). Адсорбция, соответствующая изотерме Тёмкина, указывает, как правило, на хемосорбционную природу связи молекул ингибитора и металла, имеет при этом мономолекулярный характер и практически необратима [3].

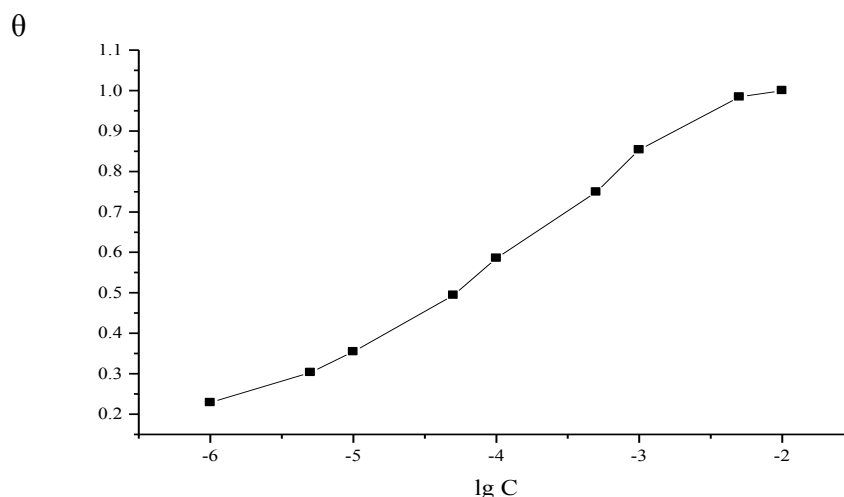


Рисунок 2. Изотермы адсорбции соединений в среде 3% NaCl + 0.8 г/л H<sub>2</sub>S

На основании полученных экспериментальных данных в работе проведена оценка следующих частных эффектов ингибирования: кинетических  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  соответственно из токов обмена  $i_M^0$  и  $i_H^0$ ; блокировочного  $\gamma_3$  из ёмкостных измерений; энергетического  $\gamma_4$  из  $\Delta\psi_1$  [3].

Таблица 2 - Приближенная оценка частных эффектов ингибирования в 3% растворе NaCl + 0.8 г/л H<sub>2</sub>S

№	C, моль/л	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma$
<b>1</b>	$1 \cdot 10^{-6}$	1.2	0.9	0.9	1.0	0.9
	$5 \cdot 10^{-6}$	1.4	1.0	1.1	1.1	1.7
	$1 \cdot 10^{-5}$	1.9	1.2	1.2	1.2	3.2
	$5 \cdot 10^{-5}$	2.1	1.4	1.3	1.4	5.3
	$1 \cdot 10^{-4}$	2.4	1.6	2.1	1.5	12.1
	$5 \cdot 10^{-4}$	2.5	1.7	19.6	1.7	141.6
	$1 \cdot 10^{-3}$	2.6	1.8	21.5	1.7	171.0
	$5 \cdot 10^{-3}$	2.8	1.9	62.2	1.7	562.5
	$1 \cdot 10^{-2}$	2.9	1.9	237.5	1.8	2355.5
<b>2</b>	$1 \cdot 10^{-6}$	1.3	1.1	1.2	1.0	1.7
	$5 \cdot 10^{-6}$	1.4	1.2	1.4	1.0	2.3
	$1 \cdot 10^{-5}$	1.5	1.7	3.3	1.0	8.4
	$5 \cdot 10^{-5}$	1.5	1.8	5.6	1.1	16.6
	$1 \cdot 10^{-4}$	1.6	1.8	21.6	1.2	74.6
	$5 \cdot 10^{-4}$	1.7	1.8	66.2	1.2	243.0
	$1 \cdot 10^{-3}$	1.8	1.9	67.9	1.4	325.1
	$5 \cdot 10^{-3}$	1.9	1.9	74.3	1.5	402.3
	$1 \cdot 10^{-2}$	3.1	2.2	157.1	1.3	1392.8
<b>3</b>	$1 \cdot 10^{-6}$	1.1	1.0	1.2	1.0	1.3
	$5 \cdot 10^{-6}$	1.1	1.0	16.8	1.0	18.4
	$1 \cdot 10^{-5}$	1.4	1.1	22.6	1.0	34.8
	$5 \cdot 10^{-5}$	1.9	1.7	24.4	1.0	78.8
	$1 \cdot 10^{-4}$	2.0	1.9	25.9	1.1	98.4
	$5 \cdot 10^{-4}$	2.1	2.0	30.8	1.1	142.2
	$1 \cdot 10^{-3}$	2.2	2.2	36.5	1.1	194.3
	$5 \cdot 10^{-3}$	2.2	2.2	91.2	1.2	529.6
	$1 \cdot 10^{-2}$	2.0	2.0	166.8	1.6	1067.5

Из частных эффектов ингибирования для всех ингибиторов преобладает блокировочный  $\gamma$  эффект, характеризующий экранирующее действие ингибитора, причем у вещества **1** блокирующий эффект значительно выше в сравнении с соединениями **2** и **3**.

Надо заметить, что замена гидроксогруппы на бензоилоксигруппу в молекулах соединения **3** не оказывает влияния на защитные свойства. Более высокие защитные свойства соединения **1** связаны с тем, что определенный вклад в защитный эффект дополнительно вносит  $\pi$  – электронное взаимодействие бензольных колец с металлом, которое усиливает адсорбируемость и вклад экранирующего эффекта в общий защитный эффект [4].

#### Литература

1. Иофа З.А. О механизме действия сероводорода и ингибитора на скорость коррозии железа в кислых растворах. // Защита металлов, 1980. Т.16. №3, с. 296-300
2. Подобаев Н.И., Шалыгин С.П. Адсорбция ингибитора ПКЧ-6 на железе Армко из нейтральных и слабокислых сероводородсодержащих растворов. // Защита металлов, 1985. Т.21. №3, с. 414-418
3. Бугай Д.Е., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Ляпина Н.К., Голубева И.В., Рахманкулов Д.Л. О защитных свойствах некоторых аминов, кетосульфидов, ацеталей и их аналогов при ингибировании коррозии под напряжением строительной стали. // Башкирский химический журнал. Т.3. Вып. 4. 1996 С. 59-63
4. Сизая О.И., Косухина Л.Д., Чумакова Л.Ю., Красовский А.Н. Влияние строения производных 2-тиохинолинов-4-она на их ингибирующую активность. // Защита металлов, 1999. Т.35. №2, с. 196-199

Поступила 25 января 2008 г.

## РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ МЕЛКИХ ФРАКЦИЙ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Дельденков А.А., Шумаков Н.С., Тургумбаева Х.Х., Мазалов И.Ф., Жунусов С.М.  
Алматы, Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева

Изучены физико-химические основы процесса агломерации путем спекания мелких фракций на колосниковой решетке.

Отличительной особенностью технологической схемы производства жёлтого фосфора является то, что сырьём для его получения служит фосфоритовая рудная мелочь крупностью 10-0 мм, образующаяся при добыче и производстве товарной кусковой руды, перерабатываемой на ранее действующих фосфорных предприятиях. Необходимость создания такой схемы продиктована тем, что фосфоритовая мелочь, выход которой достигает 40-48 % от добытого из недр фосфатного сырья, ранее в производстве фосфора не использовалась и складировалась на рудничных отвалах, а средства, затраченные на добычу этой массы руды, замораживались.

Вовлечение фосфоритовой рудной мелочи в производство фосфора связано с разработкой эффективной технологии её термической подготовки и окускования. С этой целью была разработана и осуществлена агломерация путем спекания мелких фракций руды на колосниковой решетке.

Этот процесс, представляющий, по существу, модификацию процесса агломерации железорудных материалов, обладает рядом существенных особенностей, обусловленных различием химического и минералогического состава, а также физико-химических свойств спекаемого сырья. В частности, при удельной производительности агломерационных установок, не превышающей при спекании фосфоритов 0,5-0,6 т/м<sup>2</sup>·ч, вертикальная скорость спекания в 3-4 раза ниже, чем при агломерации железных руд такой же крупности.



Исследования [1,2] показали, что основной причиной снижения вертикальной скорости спекания и удельной производительности установки является высокое газодинамическое сопротивление зоны готового фосфоритного агломерата.

На агломерацию поступали мелкие фракции фосфоритов текущей добычи с рудника Джанатас, неоднородные как по химическому, так и по гранулометрическому составу.

В качестве агломерационного топлива применялись отсеvy коксовой мелочи из отделения сушки и шихтовального отделения печного цеха, крупного кокса предварительного дробления на короткоконусной дробилке и коксовой мелочи, поступающей с других заводов. При использовании неусредненных коксов

( карагандинского и кузнецкого), значительно отличающихся содержанием золы, углерода и серы, количество углерода в шихте изменялось от 1,8 до 10,8 %.

Влажность шихты в первый период работы аглоцеха колебалась от 3 до 12%.

На агломерацию поступали мелкие фракции фосфоритной руды месторождения Джанатас, отвечающей требованиям регламента как по химическому, так и ситовому составу. Среднее содержание фракции +10 мм в руде составило 4,4 % (при колебании от 3,1 до 5,8 %); содержание классов 10-0,5 и 0,5-0 мм – соответственно 80,5 и 15,1 %. Качество кокса, подаваемого на агломерацию, по среднему содержанию основных компонентов также отвечало требованиям регламента и характеризовалось следующими данными, %: C<sub>r</sub> 80,21; зола 17,46; летучие 1,15; сера 0,51. Средний ситовой состав коксовой мелочи с дозаторов шихтовального отделения аглоцеха следующий: +3 мм 7,54; 3,05 мм 53,5; 0,5-0 мм 39,06 %.

В состав агломерационной шихты входят мелкие фракции фосфоритной руды с примесью отсеvов мелких фракций агломерата, кварцита, полученных при контрольном грохочении в печном цехе, коксовая мелочь, горячий и холодный возврат. В зависимости от производительности агломашины расход фосфорита в шихту за период обследования изменялся от 90 до 220, а кокса – от 8 до 22 т/ч. При этом с достаточной точностью выдерживалось заданное соотношение между рудой и топливом.

Отсутствие дозировки горячего и холодного возврата не позволяло сохранять постоянный состав шихты. За период обследования суммарное содержание возврата изменялось от 42 до 60 %. Это приводило к неуправляемому изменению количества в шихте углерода от 3,02 до 7,82%, что, в свою очередь, влияло на показатели процесса (в том числе и выход возврата), обуславливая большой размах их колебаний. Содержание в исходной шихте CO<sub>2</sub> по среднесуточным анализам изменялось от 2,41 до 3,73 при среднем значении 2,89%. Среднее количество в ней углерода при этом составило 5,29%. Полный химический анализ шихты и составляющих ее компонентов представлен в табл. 1.

Таблица 1- Химический состав агломерационной шихты и ее компонентов, %

Материал	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	F	CO <sub>2</sub>	п.п.п	S	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	Cr
Руда из вагонов	22,0 5	22,0 8	1,98	1,76	36,6 2	1,45	2,23	6,21	7,74	0,31	0,43	0,71	0,37	0,32
Руда из дозаторов	24,1 8	22,9 2	1,63	1,58	38,5 2	1,29	2,45	5,15	6,91	0,51	0,45	0,67	0,26	0,51
Горячий возврат	23,5 5	22,7 0	2,26	1,80	38,7 5	1,29	2,30	0,84	3,03	0,20	0,43	0,67	0,29	1,93
Холодный возврат	24,5 5	22,6 2	2,05	1,55	39,4 2	1,45	2,37	0,28	0,86	0,11	0,48	0,69	0,8	0,50
Шихта	24,1 8	22,9 8	2,07	1,54	36,5 1	1,45	2,24	2,89	8,26	0,32	0,46	0,64	0,32	5,29

Шихта смешивалась в барабанном смесителе со скоростью вращения 9,5 об/мин. При этом коэффициент ее однородности по содержанию углерода повышался от 0,6-0,65 (исходная шихта) до 0,8-0,85 (после смешивания). Это соответствует коэффициенту однородности шихт на аглофабриках черной металлургии. При окомковании шихты в барабане-окомкователе в оптимальном режиме эквивалентный диаметр ее зерен увеличивается от 2,0 до 4,1 мм. Степень окомкования при этом составляет 80%.

В период обследования велась однослойная укладка шихты. Высота слоя изменялась от 200 до 250 мм. Установлено, что за счет сегрегации шихты при ее укладке на спекательные тележки содержание крупных классов (+10 и 10-5 мм) увеличивается в направлении к колосниковой решетке. Распределение мелких классов 1,5-0 мм носит обратный характер. Количество углерода в верхних слоях шихты на 1-1,5% выше, чем в нижних, что положительно влияет на выравнивание температурно-теплового режима спекания по высоте слоя.

Нами изучено изменение ситового состава агломерата и образование мелочи (возврата) на всем пути переработки спека и подачи готового продукта от агломашины № 2 к дозаторам печного цеха. При обследовании агломашины № 1 установлено, что на этом этапе куски агломерата разрушаются с образованием мелких фракций. Выход холодного возврата при этом в среднем составил 21,96% от массы спека. При контрольном грохочении выделялось дополнительно 9,0% мелочи. Кроме того, около 8,7% от массы спека возвращалось в процесс спекания в качестве «постели». С учетом последней выход годного агломерата составил 40,05%.

Для уменьшения количества образующейся мелочи и повышения выхода годного агломерата на агломашине № 2 в период обследования были увеличены размер отверстий на грохоте охлажденного агломерата (от 30×50 до 70×100 мм), зазор между валками двухвалковой дробилки (от 70 до 90 мм), уменьшен расход «постели» за счет снижения верхнего размера ее кусков (от 12 до 10 мм) и высоты слоя (от 20 до 12 мм). Ситовый состав агломерата, поступающего на линейный охладитель, после горячего дробления спека и выделения горячего возврата, характеризуется следующими данными: при +100 мм - 42,5; 100-50 - 14,4; 50-16 - 26,6; 16-6 - 11,5; 6-0 - 5,3%.

Таблица 2- Показатели работы агломашины № 2 в зависимости от высоты слоя

Высота слоя, мм	Вертикальная скорость спекания, мм/мин	Выход годного агломерата, %	Производительность, т/ч	
			По спеку	По годному агломерату
200	12,6	43,3	299,7	133,0
220	11,6	46,3	261,6	138,2
230	12,6	44,0	305,6	132,2
235	11,7	40,6	275,6	104,8
250	11,1	42,8	269,6	128,5

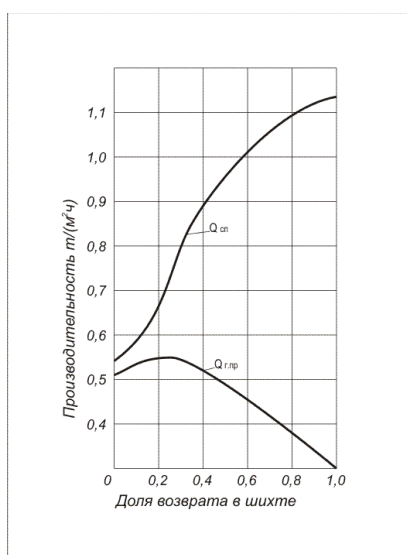
Около 30% агломерата фракции +100 мм представлено кусками размером более 150 мм; часть кусков этой фракции имеет размер более 200 мм. С увеличением размера отверстий грохота содержание мелочи в агломерате перед сортировкой резко снижается, что обуславливает снижение выхода возврата. При размере отверстий на грохоте охлажденного агломерата 30×50 мм содержание фракции +70 мм составляет 0,5%; 70-50 - 4,4; 50-25 - 9,1;

25-16 - 22,6; 16-6 - 42,0; 6-0 - 21,4%; при размере отверстий 70×100 содержание фракций +70 мм составляет 3,7%; 70-50 - 3,2; 50-25 - 21,1; 25-16 - 18,2; 16-6 - 43,9; 6-0 - 9,9%.

Таблица 3- Изменение ситового состава сортированного агломерата

Место определения состава	Содержание фракций (мм), %		
	+16	16-6	6-0
На выходе из отделения грохочения	86,9	10,4	2,7
Перед загрузкой в бункера шихтовального отделения	54,5	37,1	8,4
Перед контрольным грохочением	22,1	61,5	16,4

Усредненный ситовый состав сортированного агломерата в отделении грохочения перед загрузкой его в бункера шихтовального отделения печного цеха и после выгрузки его из этих бункеров (перед подачей на контрольное грохочение) представлен в табл. 3. Как видно, на этапе от отделения грохочения до бункеров шихтовального отделения печного цеха агломерат существенно разрушается на перегрузках с образованием дополнительного количества (в среднем 5,7%) мелких фракций размером 6,0 мм. Значительное количество (8%) мелочи образуется в бункерах шихтовального отделения. Коэффициент эффективности грохочения агломерата на контрольных грохотах в среднем за период обследования составил 51,6%. При этом средний выход мелочи, отсеваемой при контрольном грохочении, составил 9,1% от массы агломерата, поступившего в шихтовальное отделение печного цеха, или 4,42% от спека. Полученные данные по изменению гранулометрического состава агломерата при его прохождении по тракту от агломашины до составления



печной шихты свидетельствуют о высоком (около 51%) суммарном выходе мелких фракций (возврата) на всех стадиях грохочения. Это снижает выход годного агломерата, который в среднем за период обследования составил 44,2% от массы спека, сходящего с агломашины. Известно [3], что возврат играет положительную роль в процессе спекания шихты, увеличивая вертикальную скорость спекания и производительность агломерационной установки по спеку. Однако из-за снижения выхода годного агломерата с увеличением доли возврата в шихте зависимость производительности установки по готовому продукту от доли возврата в шихте имеет экстремальный характер. При агломерации фосфоритов, как видно из рис. 1, оптимальное содержание возврата в шихте составляет около 25%. Следовательно, технологическая линия имеет

значительный резерв для роста производительности, реализация которого требует разработки мероприятий по увеличению выхода годного агломерата.

С целью дальнейшего повышения технико-экономических показателей работы аглокомплекса представляется целесообразным:

1. Исключить подачу отсевов кварцитной мелочи из печного цеха в силос фосфорита шихтовального отделения аглоцеха. Для производства офлюсованного агломерата мелкие фракции кварцита необходимо вводить в состав агломерационной шихты только путем строгой дозировки.

2. Организовать дозировку как горячего, так и холодного возврата при введении их в шихту.

#### Литература

1. Шумаков Н.С., Пехотин Г.А. Газодинамика структурных зон шихты в процессе агломерации фосфоритов. Ленинград. 1978. 183 с.
2. Коротич Г.И., Пузанов В. П. Газодинамика агломерационного процесса. Москва. 1969. 212 с.
3. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. Москва. 1967. 184 с.

Поступила 21 декабря 2008 г.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ $Pb^{2+}$ НОВЫМИ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Калдыбаева З.М.

*Институт химических наук им. А.Б.Бектурова МОН РК, Алмазы*

*[kabgul@mail.ru](mailto:kabgul@mail.ru)*

Исследована сорбционная способность новых сульфокатионитов на основе нефтяных остатков в сравнении с промышленным сильнокислотным сульфокатионитом КУ-2х8 по отношению к ионам свинца.

Известно [1,2], что ионы тяжелых металлов, имеющие специфические токсичные свойства, являются устойчивыми загрязнителями с кумулятивным влиянием. Вода, обладающая способностью к самоочищению, не может избавляться от загрязнителей такого типа. Одним из перспективных методов удаления тяжелых металлов из природных и промышленных сточных вод является ионный обмен [3]. Однако использование ионитов для сорбции ионов свинца, обладающего более токсичными свойствами, чем никель, цинк, медь, кадмий, пока не нашло широкого применения. Это связано с отсутствием дешевых и избирательных по отношению к ионам  $Pb^{2+}$  сорбентов. Поэтому разработка технологичных способов синтеза ионитов на основе доступного сырья является актуальной задачей.

Нами [4] получены новые сульфокатиониты на основе нефтяных остатков: битума (К-СБ), гудрона (К-СГ) и мазута (К-СМ), обладающие довольно высокой статической обменной емкостью. В связи с этим представляет интерес изучение их извлекающей способности по отношению к ионам тяжелых металлов.

Цель данной работы – изучение сорбции ионов свинца новыми сульфокатионитами на основе продуктов переработки нефти.

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов для исследования использовали сульфокатиониты, полученные нами [4] из эпоксидной смолы ЭД-20, различных нефтей и нефтяных остатков, а также промышленный сильнокислотный сульфокатионит КУ-2х8 (ГОСТ 20298-74) в  $H^+$ -форме. Извлечение ионов  $Pb^{2+}$  из раствора  $Pb(NO_3)_2$  изучали статическим методом при соотношении катионит:раствор, равном 1:400. Время контакта варьировали от 10 мин до 5 суток. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5М  $NH_4Cl$  по волне восстановления  $Pb^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0,41В$ ). Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при  $25 \pm 0,5^\circ C$ , используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

### Результаты и их обсуждение

Сорбция ионов тяжелых металлов в значительной степени зависит от концентрации и pH растворов, а также от продолжительности контакта с ними ионитов [5,6]. Поэтому изучали влияние этих факторов на извлекающую способность сульфокатионитов на основе нефтяных остатков по отношению к ионам  $Pb^{2+}$ .

Таблица. Сорбция ионов  $Pb^{2+}$  новыми сульфокатионитами на основе нефтяного сырья ( $CPb^{2+} = 0,18$  г/л)

Катионит	СОЕ, мг-экв/г	$CPb^{2+}$ , г/л	$CEPb^{2+}$ , мг/г	Степень извлечения, %
КУ-2x8	–	0,10	30,8	42,76
К-СБ	3,50	0,04	56,0	77,35
К-СГ	2,75	0,07	43,6	59,93
К-СМ	3,50	0,07	43,6	59,93

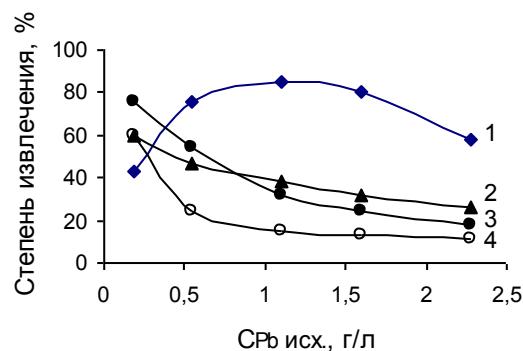
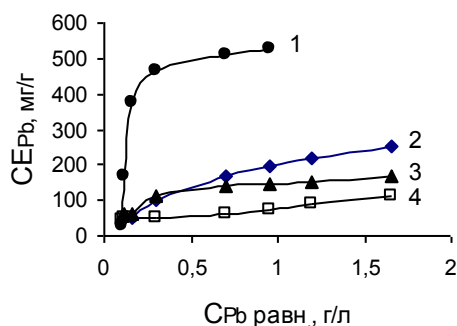


Рис.1. Изотермы сорбции ионов  $Pb^{2+}$  из нитратных растворов различными катионитами КУ-2x8 (1), К-СГ (2), К-СБ (3), К-СМ (4) (продолжительность контакта 1 сут)

Рис.2. Зависимость степени извлечения ионов  $Pb^{2+}$  от их концентрации из нитратных растворов катионитами КУ-2x8 (1), К-СГ (2), К-СБ (3), К-СМ (4) (продолжительность контакта 1 сут)

Как видно из таблицы и рис.1,2, катионы  $Pb^{2+}$  из растворов с небольшим их содержанием ( $\leq 0,18$  г/л) поглощаются сульфокатионитами на основе нефтяных остатков лучше, чем КУ-2x8. Это не противоречит литературным данным [7], из которых следует, что избирательная способность катионита КУ-2 по отношению к ионам свинца невелика при их содержании в растворе 40-60 мг/л. В этом случае обменная емкость составляет 13–14% от массы сухой смолы. Однако при повышении концентрации ионов свинца в растворах избирательность КУ-2x8 по отношению к ним резко увеличивается, а для сульфокатионитов на основе нефтяного сырья, наоборот, падает (рис.1). Из рис. 2 видно, что степень извлечения  $Pb^{2+}$  этими ионитами также уменьшается с увеличением их содержания в растворах. Для сильноокислотного сульфокатионита КУ-2x8 зависимость степени извлечения от концентрации катионов  $Pb^{2+}$  проходит через максимум, достигая 85% при  $CPb^{2+} = 0,107$  г/л.

Сорбционная способность ионитов зависит не только от концентрации, но и от pH раствора, что связано с изменением реакционной способности ионогенных групп под действием кислотности среды. Известно [8], что pH раствора заметно влияет на емкость как слабо-, так и сильноокислотных катионитов. Зависимость сорбционной емкости новых сульфокатионитов на основе нефтяного сырья и КУ-2x8 по отношению к ионам  $Pb^{2+}$  от pH среды представлена на рис.3. Из него следует, что сорбция ионов  $Pb^{2+}$  из сильноокислых растворов практически не идет. Максимальное их поглощение всеми катионитами

наблюдается при pH 4: СЕ составляет соответственно для КУ-2х8–548,8 мг/г, К-СБ –178,8 мг/г и К-СГ–279,6 мг/г. При этой же кислотности среды достигаются и наибольшие значения степени извлечения (рис.4).

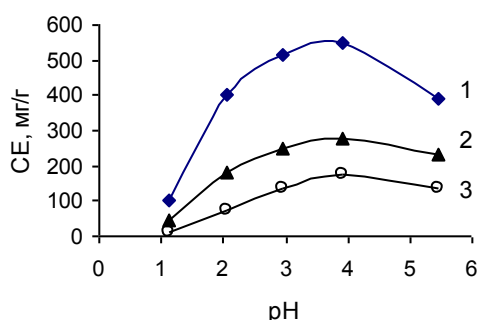


Рис.3. Зависимость сорбционной емкости катионитами КУ-2х8 (1), К-СГ (2), К-СБ (3) по ионам Pb<sup>2+</sup> от pH среды (CPb<sup>2+</sup> 1,0 г/л, продолжительность контакта 1 сут)

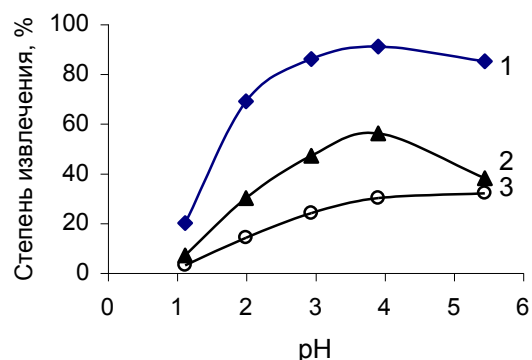


Рис.4. Зависимость степени извлечения ионов Pb<sup>2+</sup> из нитратных растворов катионитами КУ-2х8 (1), К-СГ (2), К-СБ (3) от pH среды (CPb<sup>2+</sup> 1,0 г/л, продолжительность контакта 1 сут)

Как видно из рис.5, поглощение ионов Pb<sup>2+</sup> сульфокатионитами КУ-2х8 и К-СГ происходит довольно быстро и равновесное состояние устанавливается за 1 сутки. Кинетические свойства катионита на основе битума К-СБ, обладающего более низкой сорбционной емкостью, выше, чем у КУ-2х8 и К-СГ (равновесие на нем достигается за 6 ч). Максимальная степень извлечения ионов Pb<sup>2+</sup> также наблюдается при продолжительности контакта ионитов с растворами для КУ-2х8 и К-СГ – 1 сутки, для К-СБ – 6 ч (рис.6).

На основании проведенных исследований синтезированные нами сульфокатиониты на основе битума, гудрона и мазута рекомендованы использовать для удаления из природных вод токсичных примесей свинца или для доочистки промышленных стоков с содержанием ≤180 мг/л Рb.

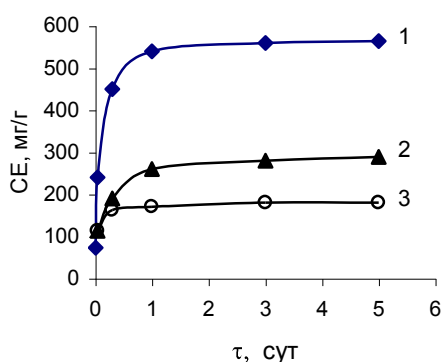


Рис.5. Зависимость сорбционной емкости сульфокатионитов КУ-2х8 (1), К-СГ (2), К-СБ (3) по ионам Pb<sup>2+</sup> от продолжительности контакта (CPb<sup>2+</sup> 1,0 г/л, pH 4,0)

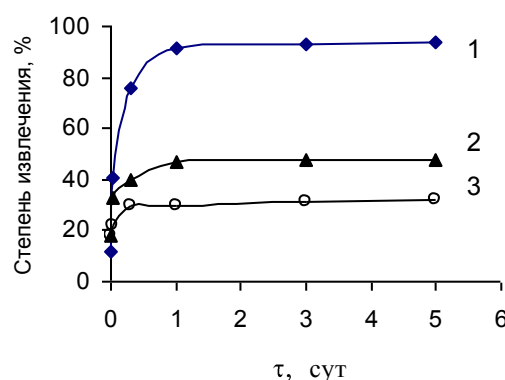


Рис.6. Зависимость степени извлечения ионов Pb<sup>2+</sup> сульфокатионитами КУ-2х8 (1), К-СГ (2), К-СБ (3) от продолжительности контакта (CPb<sup>2+</sup> 1,0 г/л, pH 4,0)

## Выводы

В статических условиях изучена сорбция ионов  $Pb^{2+}$  катионитами на основе нефтяных остатков в сравнении с промышленным сульфокатионитом КУ-2х8. Установлено, что из растворов, содержащих  $\leq 180$  мг/л Pb, сульфокатиониты, синтезированные из битума, гудрона и мазута, извлекают ионы  $Pb^{2+}$  лучше, чем КУ-2х8.

## Литература

1. Цыганков А.П., Балацкий О.Ф., Сенин В.Н. Технический прогресс – химия – окружающая среда. М.: Химия. 1979. 236с.
2. Азизов А.А., Алошманов Р.М., Меликова А.Я., Магеррамов А.М. Сорбция ионов меди (II) из сульфатных растворов полимерным сорбентом с фосфорнокислотной группой // Химия и химическая технология. 2003. Т.46. Вып.5. С.103–104.
3. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. Алматы: «Print-S». 2007. 375с.
4. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Чопабаева Н.Н., Кабулова Г.К. Полифункционалды жана ионалмастырғыш сорбенттер алу және оларды зерттеу // Вестник КазНУ. Сер.хим. №1(45). 2007. С.166–169.
5. Ионообменные высокомолекулярные соединения / Под ред. К.М.Салдадзе. М.: Госхимиздат. 1960. 356с.
6. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271с.
7. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. 352с.
8. Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. Алма-Ата. Наука. 1986. 248с.

Поступила 24 декабря 2007 г.

## STUDY OF COMPOSITES OF POLYVINYL ALCOHOL AND CLAY AS SUPPORT OF ALCHIDINE

**Kudaibergenova B. M.**

*The Al-Farabi Kazakh National University, Department of Chemistry; 95a Karasai Batyr Str., Almaty, Kazakhstan, e-mail: bates81@mail.ru*

Interaction of bentonite clay of the Manrak deposit (east Kazakhstan) with polyvinyl alcohol has been studied. It was observed that the compatible uniform complexes between clay and polymer are formed due to the intermolecular hydrogen bonds stabilised by the flocculation forces. The sorption and desorption of alchidine components and dependence of their sorption on pH of medium was also studied.

**Key words:** Composite, swelling, sorption, desorption, immobilization.

## Introduction

Development of the polymer composites with improved structural and mechanical properties has an immense significance. In medicine, they can be used as a support for the active constituents.

Introduction of bentonite clay into composites improves their mechanical characteristics. Besides, the clay particles in the composites can yield the new and interesting properties [1]. Among clays, the bentonite clays contain montmorillonite as the basic mineral, which meets the stringent medical requirements.

The aim this work was to produce composite-supports. The type of interactions between bentonite clay and polyvinyl alcohol (PVA) and possibility of their use as a support for the medical compound – alchidine has been studied.

## Experimental

The bentonite clay of the Manrak deposit (East Kazakhstan) has been used. Purification of bentonite clay has been carried out according to the D.P. Salo's method [2].

Sedimentation analysis of bentonite clay was carried out by using the Figurovskii's method [3]. For production of polymer composites on a base of bentonite clay, the natural self-structured polymer – polyvinyl alcohol (PVA) was used.

PVA ( $[-CH_2-CHOH-]_n$ ,  $M=80000$ , type 16/1) was used without additional purification.

The amount of proanthocyanidins and amino acids released from a gel were determined by UV-spectrophotometry ('SF-26' spectrophotometer, Russia). FTIR spectra were recorded by using the KBr tablet at the "Satellite" FTIR "Mattson" - unit (USA) [7]. Amount of polysaccharides was determined by the Hagedorn-Jensen micro-method [4], based on iodometric titration. Degree of swelling was determined by the method of gravimeter [5].

In these studies, alchidine – local medical extract was used. Alchidin is biologically active complex which posses a wide effect: anti-inflammatory action, hemostatic, wound healing, astringent, and other properties. This has been extracted from the Kyrgyz camel burr (the local plant so-called Zhantack) and produced by JSC "ChimFarm" (Shymkent city, Kazakhstan). Alchidin has the following composition [6]:

Proanthocyanidins (PA)	30 %
Amino acids (AA)	10 %
Polysaccharides (PS)	25 %
Flavonoids	2 %
Microelements	10 %
Humidity	10 %

The polymer proanthocyanidins are an active principle of alchidin [6].

## Results and discussion

The study of swelling of the composite gels in water and PVA solutions shows that with increasing the PVA content, the degree of swelling is increased (Figure1). At high concentration of polymer ( $>0.5\%$ ), the degree of swelling has decreased.

To explane such behaviour of clay in polymer solution, it is necessary to take into account the nature of bentonite clay and PVA, and also to consider the possible mechanism of their interaction. It is known that the clay surface has a negative charge due to the hydroxyl groups. PVA is nonionic polymer having the secondary hydroxyl groups.

It is therefore safe to assume that the interaction between PVA and clay are due to the hydrogen bonding. At low concentrations of polymer, increasing the hydrophilic character of the dispersed system is possible due to single collisions of clay and PVA particles. In the field of high PVA concentrations, the flocculation forces start to function. As a result, the floccules are formed and clay swelling is reduced.

On the basis of the sedimentation analysis it has been found that bentonite clay in water and PVA solutions consists of particles with a size of  $\sim 10^{-5}$  m (Figure2).

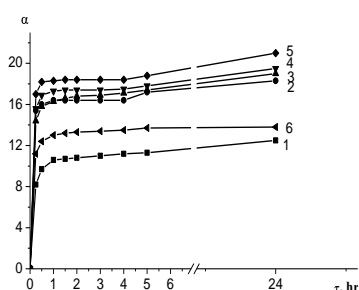


Figure 1 – Kinetic of clay swelling in water and PVA solutions (1) - water; [PVA]: (2) - 0.01 %; (3) - 0.05 %; (4) - 0.1%; (5) - 0.5 %; (6) - 1 %

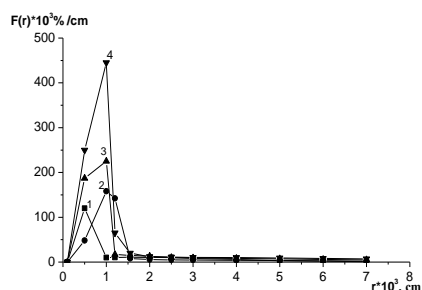


Figure 2- Differential curves of clay sedimentation in PVA solutions (1) - water; [PVA]: (2) - 0.01 %; (3) - 0.05 %; (4) - 0.5 %



IR Spectra of polymer-clay composites confirm that these complexes are formed due to intermolecular hydrogen bonds. In the IR-spectra of PVA-clay composites, the following bands were observed: the wide band of poly-associates at 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$ ; intensive band of the H-bonds of chelate type and  $\text{CH}_2$ - and  $\text{CH}$ - groups of PVA at 2939 and 2914  $\text{cm}^{-1}$ ; deformation vibrations of crystallized water in clay and deformation vibrations of OH – groups at 1714, 1663, and 1441  $\text{cm}^{-1}$ ; valence asymmetric vibrations of Si-O-bonds and deformation vibrations of C-OH-bonds at 1332, 1239, 1143, and 1094  $\text{cm}^{-1}$ ; deformation vibrations of OH- groups at 916 and 848  $\text{cm}^{-1}$ ; and deformation vibrations of Si-O at 606 and 479  $\text{cm}^{-1}$ . Besides the new band at 2034  $\text{cm}^{-1}$  is probably due to the formation of new organic-inorganic bond of C-O- $\cdots$ -Si or C-O- $\cdots$ -Al type.

The study of kinetic curves for sorption of alchidine components such as polysaccharides (PS), proanthocyanidins (PA) and amino acids (AA) over composite gels showed that the equilibrium is achieved during 2-3 hours. For further studies the data were taken in 3 hours.

It was observed that pH has no effect on sorption of PA and PS (Figure3). At the isoelectric point of amino acids, corresponding to  $\text{pH}=4.8$ , the sorption is decreased. In the field of higher than the isoelectric point the values of sorptions do not change ( $\sim 10\%$ ). It is known that pH of medium has not effect on the conformation state of PVA ignoring the ionic forces. It is also known that the side chips of bentonite clay in acidic medium are oppositely charged [8]. With increasing pH, the clay particles reach the same negative charge. The dependence on pH can be explained by the following way. At  $\text{pH}<4.8$ , the positively charged molecules of amino acids are bound with the negatively charged clay chips. At of  $\text{pH} > 4.8$ , amino acids are negatively charged. The bentonite clay particles are negatively charged too. Consequently interaction can be occurred only due to the hydrogen bonds.

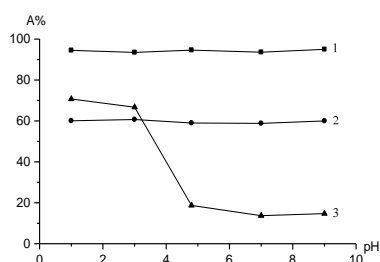


Figure 3 - Sorption of alchidin over PVA-clay composites [PVA]:[clay]=75:25; (1) - proanthocyanidin; (2) – polysaccharides; (3) - amino acids [alch.] = 0.1 %

To evaluate the retention properties of the composite gels synthesized the qualitative and quantitative alchidine release has been studied (Figure4, 5).

Evidently the composition has a significant influence on the release of proanthocyanidins and polysaccharides. Polysaccharides have the highest rate and degree of release from the composite gels. Thus, the release of PS, PA and AA from the composite gels with 75% PVA content is 40, 30, and 2 %, respectively. The release of alchidine components probably is caused by the big size of molecules. From this point of view, the macromolecules of PS and PA having approximately the same size are able to bind only with the surface of bentonite particles. Nevertheless, affinity of pa to gels is higher may be due to their ability to form the hydrogen bonds by the numerous hydroxyl groups.

The small amount of AA released can be obviously occurred because they have a small size and they are adsorbed together with water molecules in inner pores of crystalline lattice during the process of clay swelling. The desorption of aa from the lattice is however not significant.

The comparison of Figures shows that the release of amino acids from gels is not depended on their composition and have the small values - 2 – 3%. As for polysaccharides and PA, increasing the amount of clay in the composites is accompanied with increasing release. It indicates that polymer component is mainly responsible for binding these alchidin components. With increasing the clay

content, the release of these components is increased too. Consequently PVA has a higher contribution to binding polysaccharides and proanthocyanidins.

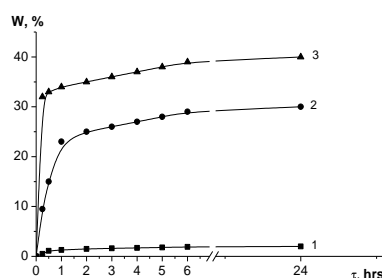


Figure 4 -Kinetic of alchidin desorption from gelatine-clay composites [PVA]:[clay] = 75:25; (1) - amino acids; (2) – proanthocyanidins; (3) - polysaccharides [alch.] = 3 %

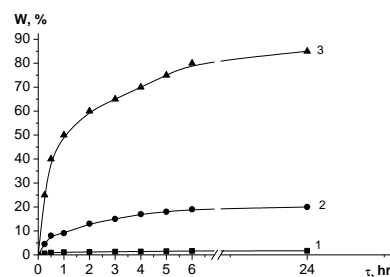


Figure 5 - Kinetic of alchidin desorption from gelatine-clay composites [PVA]:[clay] = 50:50; (1) - amino acids; (2) – proanthocyanidins; (3) – polysaccharides [alch.] = 3 %

The study shows that the composites investigated are the prospective to be used as the prolonged support for the medical compounds.

## Conclusions

By using methods of equilibrium swelling, sedimentation and electrophoreses, the mechanism and kinetic of interaction between bentonite clay and PVA has been studied. It was demonstrated that the colloidal-dispersive composites are stabilized by hydrogen bonds and flocculation forces. Equilibrium sorption of alchidin components is reached during 3 hours. The following order of sorption was observed for components: proanthocyanidins and polysaccharides. The sorptive ability of amino acids largely depends on pH of medium and lies within 10-75%. Study of desorption of alchidin components from the composite gels indicated its prolonged effect. Studies show that these composite gels have the prospective to be used as the supports for the medical compounds.

## References

1. Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov, G.Sh. Burasheva, and Sh.S. Akhmedova. Study of properties of clay alchidin compositions. In Proceed. Of Scientific-Practical Conference, Pavlodar, 2001, pp. 221-224.
2. D.P.Salo, F.D. Ovcharenko, and N.N. Kruglitskii. High-dispersed minerals in pharmacy and medicine. Kiev: Naukova dumka, 1969, 223 p.
3. E.S. Amanzholova. Procedure for sedimentation analysis of coarsely dispersed systems. Edit.: the Kazakh National University, Almaty, 1980, 34 p.
4. Yu.B. Philippovich, T.A. Egorova, and P.A. Sevastyanova. Practicum on general biochemistry. Edit. by Yu.B. Philippovich. Moscow: "Prosvetshenie", 1982, 231 p.
5. A.A. Vedenov and L.I. Tretyakova. Swelling: from clay to bioplast. // Nature, 1954, №4, pp. 11-24.
6. G.Sh. Burasheva. Biologically active complex-alchidin. // Pharmaceutical Bulletin, №10, 2004, pp. 34-35.
7. P.M. Pahomov, S.D. Hizhnyak, N. Larionova, and Yu.V. Glazkovskii. IR-study of polyvinil alcohol hydrogel structure. // High molecular compounds. 1999, V. 41 (B), №5, pp. 891-894.
8. M.K. Beisebekov and Zh.A. Abilov. Polymer derivates of medical compounds. Edited by the Kazakh National University, Almaty, 2004, pp. 179-198.

Поступила 04 февраля 2008 г.

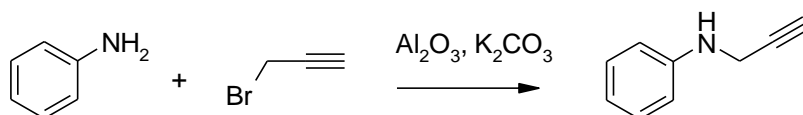
## СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ПРОПАРГИЛИРОВАНИЯ $\alpha$ - и $\beta$ -НАФТИЛАМИНОВ

Курманкулов Н.Б.

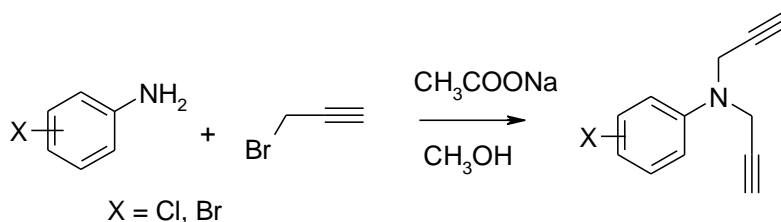
*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова*

Изучена селективность реакции алкилирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминонафталинов с пропаргилбромидом. Установлено, что селективность реакции по моно- и дипропаргилпродуктам составляет 33-77%, в то время как выходы целевых продуктов были не более 49% от теоретически возможных.

Наиболее доступным и широко распространенным в лабораторной практике методом синтеза ароматических пропаргилламинов является алкилирование соответствующих аминов пропаргилгалогенидами в различных условиях. С целью селективного синтеза монопропаргилариламинов при взаимодействии бромистого пропаргила с ариламинами авторы применили "сухую" реакцию [1]. В результате проведенных исследований установлено, что при взаимодействии трехкратного избытка анилина с бромистым пропаргиллом при комнатной температуре в течение четырех суток на оксиде алюминия образуется N-пропаргиланилин с выходом 81%. Причем, после модифицирования оксида алюминия поташом для поглощения выделяющегося в реакции бромистого водорода удается достичь достаточно высокого выхода (74%) при использовании уже двухкратного избытка анилина.



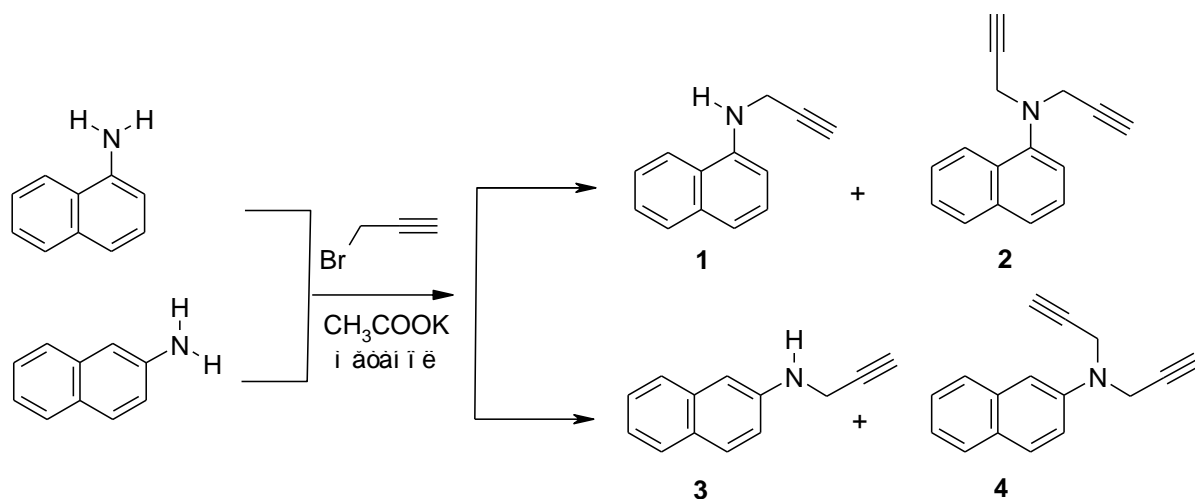
Для синтеза N,N-дипропаргилгалогенанилинов и повышения их выхода предлагается замена оксида алюминия на метанол, а поташа на ацетат натрия. При этом значительно сокращается продолжительность синтеза, а выход продуктов дипропаргилирования достигает 85% [2, 3].



Результаты работ этих авторов по разработке технологически удобных селективных методов препаративного синтеза моно- и дипропаргилариламинов с различными галоидными заместителями в ароматическом кольце обобщены в обзоре [4].

Нами начаты исследования по синтезу потенциально биологически активных веществ в ряду нафтиламинопропинов и их различных производных [5-7]. В настоящей статье приводятся результаты по селективности реакции пропаргилирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинов.

В результате реакций нафтиламинов с бромистым пропаргиллом в метаноле в присутствии ацетата калия при температуре реакции 60-65 °С и после разделения продуктов методом колоночной хроматографии в индивидуальном виде выделены моно- и дипропаргилнафтиламины **1-4**.



Данные по селективности реакции пропаргилирования нафтиламинов с бромистым пропаргиллом при различных соотношениях исходных реагентов сведены в табл. 1.

Таблица 1 – Выходы и селективность образования моно- и дипропаргилнафтиламинов

Соотношение нафтиламин: бромистый пропаргил	$\alpha$ -нафтиламин			$\beta$ -нафтиламин		
	Выход, %		Выход по целевому продукту, %	Выход, %		Выход по целевому продукту, %
	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>3</b>	<b>4</b>	
1:1	35,9	16,4	68,6	48,7	15,1	77,3
1:2	41,6	44,3	51,6	20,3	10,1	33,2
1:7	19,5	45,1	69,8	16,3	32,0	66,3

Из данных таблицы видно, что проведение реакции бромистого пропаргила с  $\alpha$ -нафтиламином в соотношении исходных реагентов 1:1 приводит к 36% выходу монопропаргилнафтиламина **1** и к 16% выходу дипропаргилнафтиламина **2**. Изменение соотношения нафтиламина к пропаргилбромиду 1:2 приводит к почти равному выходу продуктов в реакции. Следует отметить, что в указанных условиях не удастся селективно получить только одно производное. Так, применение 7-10-кратного избытка бромистого пропаргила не позволяет исключить из реакционной смеси монозамещенный продукт **1**, а выход дизамещенного продукта **2** достигает только 45%. Практически аналогичные результаты получены при пропаргилировании  $\beta$ -нафтиламина. Для количественной оценки селективности проведенных реакций были определены значения по выходу целевых продуктов в каждой реакции. Эти значения указывают, что при эквимольном соотношении исходных реагентов преимущественно образуются моно-замещенные пропаргилнафтиламины **1** и **3**, содержание которых не превышает 80%. Для получения дизамещенных пропаргилловых нафтиламинов **2** и **4** необходимо добавление существенного избытка бромистого пропаргила и только в этом случае удастся достигнуть около 70% содержания целевых дипропаргилнафтиламинов.

В случае проведения реакций пропаргилирования нафтиламинов "сухим методом" на оксиде алюминия выходы моно- и дипропаргил-аминонафталинов оказываются на 15-20% ниже соответствующих выходов "мокрого" метода с сохранением относительного содержания моно- или дипропаргилнафтиламинов в образующейся смеси продуктов.

В табл. приведены некоторые аналитические характеристики синтезированных соединений.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК (табл. 3).

Таблица 2 – Некоторые аналитические характеристики соединений

№№ соед.	Т.пл., °С	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
<b>1</b>	49-50	0,63	84,12	7,96	7,12	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N	86,15	6,12	7,73
<b>2</b>	масло	0,83	89,89	6,84	5,91	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N	87,64	5,98	6,39
<b>3</b>	масло	0,37	86,92	6,47	-	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N	86,15	6,12	7,73
<b>4</b>	51-53	0,63	87,50	6,56	-	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N	87,64	5,98	6,39

В ИК пектрах полученных соединений присутствуют характеристические полосы поглощения С≡С-Н связи при 3288 см<sup>-1</sup> в виде узких интенсивных пиков, ароматических колец при 1504, 1592 см<sup>-1</sup> и аминной группы для соединений **1** и **3** при 3432 см<sup>-1</sup>.

Наличие в спектре ПМР сигналов протонов в области 2,16 – 2,28 м.д. в виде триплетов, 3,85 – 4,16 м.д. (дублет), 6,60 – 8,21 м.д. (мультиплет) характеризуют протоны терминального ацетиленового водорода, метиленовой группы и нафталинового кольца пропаргилнафталиминов. Для монозамещенных соединений **1** и **3** протоны аминогрупп проявляются при 4,24 и 4,12 м.д. в виде уширенных синглетов.

Значения химических сдвигов наиболее характеристичных протонов и атомов углерода пропаргиламинаонафталинов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений

№№ соед.	ЯМР <sup>1</sup> H, δ <sub>H</sub> (300 МГц, CDCl <sub>3</sub> )			ЯМР <sup>13</sup> C, δ <sub>C</sub> (100 МГц, CDCl <sub>3</sub> )			
	≡C-Н	N-CH <sub>2</sub>	Ar-Н	≡C-Н	C≡	N-CH <sub>2</sub>	Ar-C <sub>i</sub>
<b>1</b>	2,20	3,95	6,60-8,19	71,56	80,76	33,63	145,95
<b>2</b>	2,28	4,08	7,28-8,21	73,32	79,14	42,33	146,00
<b>3</b>	2,16	3,85	6,71-7,63	71,38	80,78	33,37	149,45
<b>4</b>	2,22	4,16	7,16-7,71	72,88	79,02	40,56	145,49

Таким образом, изучена селективность алкилирования аминаонафталинов бромистым пропаргиллом как в среде метанола, так и на оксиде алюминия ("сухой метод"). Установлено, что селективность реакции по моно- или дипропаргильным продуктам составляет 33-77% при выходе целевых продуктов не более 49% от теоретического. Для достижения высокой селективности, по-видимому, необходимо применение других катализаторов, например, комплексных катализаторов Ni, Pd, Pt, Cu с моно- или бидентантными лигандами.

### Экспериментальная часть

#### Общая методика пропаргилирования α- и β-нафталиминов

Метод А. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой вносили ацетат калия, нафталин и приливали метанол. К смеси при перемешивании и нагревании на водяной бане при температуре (60-65 °С) медленно прикапывали раствор бромистого пропаргила в метаноле. Затем метанол отгоняли на водоструйном насосе, остаток разлагали водой и экстрагировали эфиром. После отгонки эфира остаток наносили на колонку с оксидом кремния (Silpearl UV-254) и элюировали смесью бензол-гексан в соотношении 1:2.

Метод В. Смесь оксида алюминия, нафталина и бромистого пропаргила тщательно перемешивали в плоскодонной колбе, плотно закрывали и реакционную смесь выдерживали в темноте периодически встряхивая при комнатной температуре в течении 7-10 суток. Затем наносили на колонку с оксидом алюминия и разделяли продукты реакции элюируя смесью растворителей бензол-гексан в соотношении 1:4.

N-(Проп-2-инил)нафт-1-иламин (1) и N,N-ди(проп-2-инил)нафт-1-иламин (2). По методу А из 7,3 г (50 ммоль)  $\alpha$ -нафтиламина, 7,5 г (77 ммоль) прокаленного ацетата калия и 6,2 г (50 ммоль) бромистого пропаргила получили 3,25 г (35,9 %) соединения **1** и 0,90 г (16,4%) соединения **2**.

Аналогично получены соединения **3, 4**.

#### Литература

1. Абдулганеева С.А., Ержанов К.Б. Селективный синтез моно- и дипропаргилариламинов на оксиде алюминия // Ж. орган. хим. – 1989. – Т. 25, № 3. – С. 521 – 524.
2. Абдулганеева С.А., Ержанов К.Б., Манчук З.Н., Лелюх М.И., Танатарова К.Т. Улучшенный метод N-пропаргилрования галогенанилинов // Известия НАН РК. Сер. хим. – 1995. – № 6. – С. 43 – 49.
3. Патент РК № 6273. Способ получения N,N-дипропаргилгалогенанилинов / Визер С.А., Ержанов К.Б.; Опубл. 14.07.2000 г.
4. Визер С.А. Селективный синтез моно- и дипропаргилариламинов и новые реакции на их основе // Труды ИХН "Химия природных и синтетических биологически активных соединений (строение, превращения и свойства)". Алматы, 2001. – Т. 76. – С. 92 – 100.
5. Курманкулов Н.Б., Батырбекова А.Б., Ержанов К.Б. Синтез нафтиламинопропинов и их превращения // Тезисы докл. IV Всероссийского симпозиума по органической химии "Органическая химия – упадок или возрождение?". – Москва-Углич, 2003. – С. 86
6. Курманкулов Н.Б., Батырбекова А.Б., Ержанов К.Б. Синтез пропаргилнафтиламинов и их превращения // Труды Межд. конф. "Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Казахстан" (к 90-летию член-корр. АН КазССР И.Н. Азербайева). – Алматы-Шымкент, 2002. – С. 175 – 177.
7. Предпатент РК № 13905. Гидрохлорид 1-(проп-2-иниламино)нафталина, обладающий ростстимулирующей активностью/ Ержанов К.Б., Курманкулов Н.Б., Батырбекова А.Б.; Опубл. 15.01.2004 г.

Поступила 30 января 2008 г.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

**Пралиев К.Д., Жуманова Н.А., Искакова Т.К.**

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, г. Алматы  
e-mail: tynyshtyk53@mail.ru*

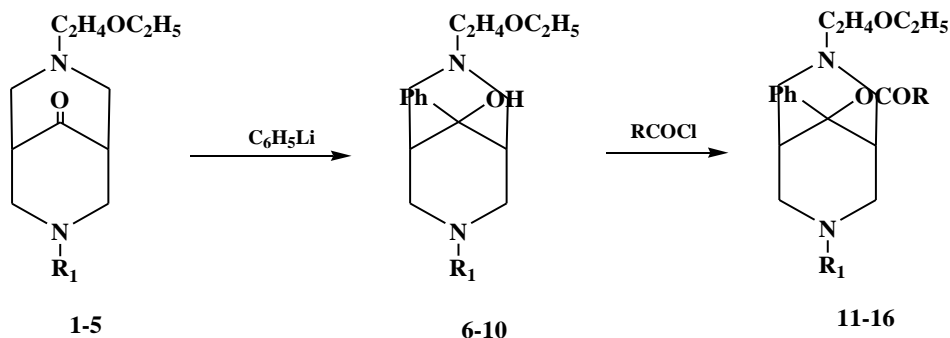
Взаимодействием 3,7-дизамещенных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов с фениллитием получены смеси эпимерных по C<sub>9</sub> 3,7-дизамещенных 9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-олов. Ацилированием фениловых спиртов получены соответствующие сложные эфиры, обладают фармакологической активностью.

С целью расширения арсенала средств, обладающих противоаритмическим действием, были синтезированы производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, содержащие различные заместители у атомов азота и в бициклононановом кольце. Среди них найден ряд веществ, обладающих высоким антиаритмическим действием [1, 2]. Впервые было установлено, что 3,7-диалкоксилкил-3,7-диазабициклононаны, не содержащие в 9-ом положении фармакофорных групп, отвечающих за определенный вид активности, обладают высоким анальгетическим действием, и выявлен ряд закономерностей зависимости «структура-активность» [4, 5].

Одним из реально возможных источников потенциальных анальгетических средств является структурная модификация 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового скелета. Известно, что введение фенильной группы в 4-положение пиперидинового кольца в большинстве случаев приводит к появлению анальгетической активности, что и послужило толчком для

получения ряда 9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-олов, содержащих бензильный и алкоксиалкильные заместители при атомах азота и изучения влияния указанных заместителей и фенильного радикала на свойства 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонановых производных, и прежде всего, на их фармакологическую активность.

Синтез фениловых спиртов основан на реакции нуклеофильного присоединения металлорганических соединений по карбонильной группе кетонов. В качестве фенилирующего реагента нами был выбран фениллитий. Поскольку карбонильная группа в бициклононановой системе обладает пониженной реакционной способностью, фенилирование аминокетонов (**1-5**) проводилось с 7-кратным избытком фениллития в абсолютном эфире, при этом получены смеси соответствующих изомеров фениловых спиртов 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов (**6-10**) с выходами 40-65% (таблица 1).



$\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$  (1,6,11),  $\text{R}=\text{CH}_3$  (11)

$\text{R}_1=\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ , (2,7,12,13),  $\text{R}=\text{CH}_3$  (12),  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$  (13)

$\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , (3,8,14),  $\text{R}=\text{CH}_3$  (14)

$\text{R}_1=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , (4,9,15),  $\text{R}=\text{CH}_3$  (15)

$\text{R}_1=\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_7$ , (5,10,16),  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$  (16)

Таблица 1 - Выходы и физико-химические характеристики соединений (**6-11**)

Соединение	Выход, %	$R_f^*$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК-спектр, $\text{cm}^{-1}$	
			C	H	N	C	H	N	OH	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>6</b>	40	0,46	68,57	9,09	8,23	68,96	9,19	8,04	3300-3400	680, 760
<b>7</b>	65	0,49	71,02	9,07	7,64	70,21	9,57	7,44	3300-3400	680, 760
<b>8</b>	50	0,45	69,23	9,39	7,23	69,61	9,39	7,73	3300-3400	680, 760
<b>9</b>	43	0,48	58,9	7,30	5,90	59,5	7,63	5,34	3300-3400	680, 760
<b>10</b>	64	0,45	70,56	9,24	6,98	70,76	9,74	7,17	3300-3400	680, 760

\*Примечание: элюент - бензол:спирт – 7:1

При сравнении ИК-спектров бициклических фениловых спиртов (**6-10**) со спектрами исходных кетонов можно отметить, что в них отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы и наблюдается появление широкой полосы поглощения связанной гидроксильной группы в области  $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , а также полосы поглощения фенильного радикала ( $680, 760\text{ cm}^{-1}$ ).

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (таблица 2) отсутствуют сигналы атомов углерода карбонильной группы и наблюдаются сигналы атомов углерода  $\text{C}_9$ , связанных с ОН-группой в области 71-74 м.д. Сигналы ангулярных атомов углерода  $\text{C}_{1,5}$  сдвигаются в сильнополюсную часть спектров (35-36 м.д.) по сравнению с сигналами исходных кетонов. Также присутствие сигналов фенильного радикала в слабых полях подтверждает образование фениловых спиртов. Удвоение сигналов атомов углеродов заместителей при атомах азота свидетельствуют о наличии двух изомеров.

Таблица 2 - Химические сдвиги атомов углерода ( $\delta$ , м.д.) 9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-олов (**6-10**)

Соединение	$\text{C}_{1,5}$ (д.)	$\text{C}_9$ (с.)	$\text{C}_{\text{Ar}}$			
<b>6</b>	36,0	73,6	141,5	128,5	126,7	127,1
<b>7</b>	36,0	73,8	141,5	128,5	126,8	127,2
<b>8</b>	35,1	73,7	141,4	128,5	126,7	127,1
<b>9</b>	35,9	74,7	141,1	129,8	125,2	127,7
<b>10</b>	35,2	71,7	140,9	129,2	125,9	128,2

Для выявления роли ацильного остатка в проявлении тех или иных фармакологических свойств этерификацией 9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-олов (**6-10**) были получены соответствующие уксусные и пропионовые эфиры (**11-16**). Ацилирование проводили при комнатной температуре смесью хлористого ацетила и уксусного ангидрида или хлористого пропионила и пропионового ангидрида.

В ИК-спектрах сложных эфиров 3,7-дизамещенных 9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-олов (**11-16**) отсутствует широкая полоса поглощения гидроксильной группы, имеются интенсивные полосы поглощения сложноэфирной группы в области  $1720-1740\text{ см}^{-1}$ ,  $1240-1250\text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения фенильного радикала ( $680, 760\text{ см}^{-1}$ ).

Первичный фармакологический скрининг синтезированных сложных эфиров фениловых показал, что ряд соединений обладает высокой анальгезирующей и спазмолитической активностью.

### Экспериментальная часть

*Синтез 3-(2-метоксиэтил)-7-(2-этоксизтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (6).* В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, мешалкой и трубкой для пропускания азота, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1,2 г (0,173 М) мелко нарезанного металлического лития в 50 мл абсолютного диэтилового эфира. Под током азота прикапывают 1,2 г (0,173 М) бромбензола в 60 мл абсолютного диэтилового эфира в течение 30 мин. Затем смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при температуре 40-45 °С. К охлажденной смеси добавляют по каплям раствор 6 г (0,022 М) 3-(2-этоксизтил)-7-(2-метоксиэтил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-она в 50 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при температуре 40-45 °С. Затем к смеси при перемешивании прикапывают 27 мл дистиллированной воды. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют бензолом (3x15мл). Объединенные органические экстракты промывают 27 мл разбавленной соляной кислоты (1:1). Водно-кислый слой экстрагируют бензолом (3x15мл) до полного удаления нейтральных продуктов, затем его подщелачивают насыщенным раствором едкого натрия до pH 9-10 и экстрагируют бензолом (3x20). Экстракт сушат над сульфатом магния и растворитель упаривают. Получают 3,12 г (40,3% от теоретического) 3-(2-этоксизтил)-7-(2-метоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола, вещество в виде масла светло-желтого цвета.



*3-(3-Этоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ол (7).*

По вышеуказанной методике из 5 г 3-(3-этоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2), 0,94 г (0,13 М) лития и 10,4 г (0,066 М) бромбензола получают 4,2 г (67% от теоретического) фенилового спирта (7).

*3,7-Ди(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ол (8).*

По вышеуказанной методике из 6 г 3,7-ди(2-этоксиэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (3), 1,2 г лития и 13 г бромбензола получают 4 г (65 % от теоретического) фенилового спирта (8).

*3-Бензил-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ол (9).*

По вышеуказанной методике из 5 г (0,017 М) 3-бензил-7-(2-этоксиэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она, 0,8 г (0,119 М) лития и 9 г бромбензола получают 3,1 г (43% от теоретического) 3-(2-бензил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (9).

*3-(3-Изопропоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ол (10).* По вышеуказанной методике из 5 г (0,016 М) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она, 0,9 г (0,13 М) лития и 10,04 г бромбензола получают 4 г (64% от теоретического) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (10).

*Синтез уксусного эфира 3-(2-метоксиэтил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (11).* К раствору 1 г (0,003 М) спирта (6) в 2,8 мл уксусного ангидрида прибавляют 2,1 мл хлористого ацетила. При этом наблюдается разогревание реакционной смеси. Смесь выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Затем обрабатывают водой и поташом, экстрагируют хлороформом, сушат над сульфатом магния, упаривают и получают 0,9 г (77,5% от теоретического) уксусного эфира (11).

Для получения оксалата уксусного эфира (11) к этилацетатному раствору 0,9 г (0,002 моль) эфира (6) добавляют этилацетатный раствор 0,18 г (0,002 М) щавелевой кислоты. Получают 0,9 г (83% от теоретического) оксалата уксусного эфира 3-(2-метоксиэтил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (11).

*Уксусный эфир 3-(3-этоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (12).* По вышеуказанной методике из 2 г (0,006 моль) спирта (7), 5,6 мл уксусного ангидрида и 4,3 мл хлористого ацетила получают 1,8 г (78% от теоретического) уксусного эфира (12).

Для получения оксалата уксусного эфира (12): к этилацетатному раствору 1 г (0,0025 моль) эфира добавляют этилацетатный раствор 0,22 г (0,002 моль) щавелевой кислоты. Получают 1,18 г (96% от теоретического) оксалата уксусного эфира 3-(2-метоксиэтил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (12).

*Уксусный эфир 3,7-ди(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (14).* По вышеуказанной методике из 2 г (0,006 моль) спирта (8), 5,6 мл уксусного ангидрида и 3,6 мл хлористого ацетила получают 1,9 г (78% от теоретического) уксусного эфира (14).

Для получения оксалата уксусного эфира (14) к этилацетатному раствору 1 г (0,0025 моль) эфира добавляют этилацетатный раствор 0,22 г (0,002 моль) щавелевой кислоты. Получают 1,1 г (96% от теоретического) оксалата уксусного эфира 3,7-ди(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (14).

*Уксусный эфир 3-бензил-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (15).* По вышеуказанной методике из 2 г (0,005 моль) спирта (9), 4,9 мл уксусного ангидрида и 3,6 мл хлористого ацетила получают 1,5 г (65% от теоретического) уксусного эфира (15).

Для получения оксалата уксусного эфира (15) к этилацетатному раствору 1 г (0,002 моль) эфира добавляют этилацетатный раствор 0,22 г (0,002 моль) щавелевой кислоты. Получают 1,18 г (96% от теоретического) оксалата уксусного эфира 3-бензил-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (15).

*Пропионовый эфир 3-(2-этоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (13).* К раствору 2,4 г (0,006 моль) спирта (7) в 7,7 мл пропионового ангидрида прибавляют 5,5 мл хлористого пропионила. При этом наблюдается разогревание реакционной смеси. Смесь выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Затем обрабатывают водой и поташом, экстрагируют хлороформом, сушат над сульфатом магния, упаривают и получают 2,6 г (77,5% от теоретического) пропионового эфира (13).

Для получения оксалата пропионового эфира (13): к этилацетатному раствору 2,6 г (0,006 моль) эфира добавляют этилацетатный раствор 0,55 г (0,006 моль) щавелевой кислоты. Получают 2,9 г (95% от теоретического) оксалата пропионового эфира 3-(2-этоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (13).

*Пропионовый эфир 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (16)* К раствору 2 г (0,005 моль) спирта (10) в 6,4 мл пропионового ангидрида прибавляют 4,3 мл хлористого пропионила. При этом наблюдается разогревание реакционной смеси. Смесь выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Затем обрабатывают водой и поташом, экстрагируют хлороформом, сушат над сульфатом магния, упаривают и получают 2,4 г (77 % от теоретического) пропионового эфира (16).

Для получения оксалата пропионового эфира (16): к этилацетатному раствору 2,4 г (0,005 моль) эфира добавляют этилацетатный раствор 0,45 г (0,005 моль) щавелевой кислоты. Получают 2,8 г (98% от теоретического) оксалата пропионового эфира 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-этоксиэтил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола (16).

#### Литература

1. Предпатент 11200 РК. Оксалат 3,7-диизопропоксипропил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана и промежуточный продукт его получения / Пралиев К.Д., Ю В.К., Исагулова Н.А., Исакова Т.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.К., Берлин К.Д.; опубл. 15.02.02, Бюл.№2. –С 6.
2. Предпатент 11987 РК. 3-(2-Этоксиэтил)-7-пропионилокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Пестрикова Н.П., Шин С.Н., Ю В.К., Берлин К.Д.; опубл.16.09.02, Бюл.№9. –С 4.
3. Исакова Т.К., Шин С.Н., Жуманова Н.А., Жаксимабаева Ж.М., Пралиев К.Д., Ю В.К., Берлин К.Д. 7-Замещенные 3-алкксилалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны как фармакологически активные вещества // Сб. «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Казахстан». – 2002.- С.155-158.
4. Исакова Т.К. Некоторые аспекты взаимосвязи химической структуры и фармакологической активности // Изв. НТО «Кахак». - 2006, №2.- С. 31-35.
5. Исакова Т.К. Роль структурных фрагментов в создании новых обезболивающих средств // Сб. тр. Второй между-народной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». - Санкт-Петербург.-2006.- Т. 6.- С. 206-208.

*Поступила 11 января 2008 г.*

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ СЛАБО ДИССОЦИИРУЮЩИМ ГИДРОГЕЛЕМ И РАСТВОРОМ

**Сулейменов И.Э., Рева Ю.И., Бектуров Е.А.**

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы  
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы*

Проведено описание перераспределения низкомолекулярной кислоты между слабо диссоциирующим гелем и раствором. Показано, что степень набухания геля на основе слабой поликислоты определяется преимущественно степенью диссоциации функциональных групп в поверхностных слоях.

Эффект перераспределения концентраций между фазой геля и фазой раствора, обнаруженный в [1], представляет заметный интерес как с академической, так и с практической точки зрения. В частности, с использованием данного эффекта могут быть реализованы различные водоочистные и опреснительные технологии [2-4]. Однако до настоящего времени замкнутое аналитическое описание данного эффекта было дано только для простейшего случая, когда в системе содержится полностью диссоциированная сшитая сетка и низкомолекулярная компонента, не вступающая в химические реакции с веществом гидрогеля.

Рассмотрение более сложного случая (гидрогель на основе слабой кислоты в растворе низкомолекулярной кислоты) потребовало [5] проведения численных расчетов. Однако, в настоящее время, анализ поведения гидрогелей на основе слабых кислот приобретает выраженную дополнительную актуальность. А именно, такие гели [6] способны вступать в дистанционное взаимодействие с протонируемыми сетками на основе соединений азота. В свою очередь, эффект дистанционного взаимодействия является исключительно перспективным для целого ряда новых информационных технологий, включая разработки в области нейрокомпьютерной техники [7]. Это обстоятельство делает актуальным именно аналитическое описание поведения сеток на основе слабых кислот в различных средах.

В данной работе показано, что описание эффекта перераспределения концентрации низкомолекулярной кислоты между гелем на основе слабой кислоты и раствором может быть дано в замкнутой аналитической форме. На этой основе уточнена интерпретация особенностей набухания кислотных гелей в растворе низкомолекулярной кислоты.

Основой предложенного аналитического описания является система уравнений баланса концентраций и электростатического заряда, ранее использованная, в частности, в [8]. Отличие от рассмотрения [8], состоит в том, что в качестве управляющего параметра используется концентрация кислоты над гелем.

Используемая система включает в себя:

- Уравнение баланса заряда внутри гидрогеля

$$[H^+]_1 = [COO^-] + [Cl^-]_1 \quad (1)$$

- Уравнение, выражающее условие равновесия в реакции диссоциации карбоксильных групп

$$[H^+]_1 [COO^-] = K [COOH] \quad (2)$$

- Уравнение баланса полного числа карбоксильных групп, которое в предположении, что плотность сетки  $N_0$  остается неизменной, приобретает вид:

$$[COO^-] + [COOH] = N_0 \quad (3)$$

- Соотношения, связывающие концентрации подвижных ионов внутри геля (индекс «1» при соответствующем обозначении концентрации) и над гелем (индекс «2»)

$$[H^+]_1 = \alpha [H^+]_2 = \alpha c_0 \quad (4)$$

и

$$[Cl^-]_1 = \frac{1}{\alpha} [Cl^-]_2 \quad (5)$$

где  $\alpha$  - множитель Доннана

$$\alpha = \exp\left(\frac{\Delta\varphi}{kT}\right) > 1, \quad (6)$$

$k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\Delta\varphi$  – разность электростатических потенциалов между гелем и раствором;  $c_0$  – концентрация низкомолекулярной 1:1 кислоты над гелем, которая, в силу нейтральности раствора связана с концентрациями низкомолекулярных ионов как

$$[H^+]_2 = [Cl^-]_2 = c_0 \quad (7)$$

Подставляя (3) в (2), можно записать:

$$[H^+]_1 [COO^-] = K (N_0 - [COO^-]) \quad (8)$$

откуда

$$[COO^-] = \frac{KN_0}{[H^+]_1 + K} = \frac{KN_0}{\alpha c_0 + K} \quad (9)$$

Непосредственно из (5) также вытекает, что

$$[Cl^-]_1 = \frac{1}{\alpha} [H^+]_2 = \frac{c_0}{\alpha} \quad (10)$$

Соотношения (9) и (10) выражают концентрации отрицательных ионов через концентрацию ионов водорода. Подставляя их в (1), получаем уравнение на значение множителя Доннана:

$$\alpha c_0 = \frac{KN_0}{\alpha c_0 + K} + \frac{c_0}{\alpha}, \quad (11)$$

которое можно переписать в виде:

$$(\alpha c_0 + K) \alpha^2 c_0 - \alpha KN_0 - c_0 (\alpha c_0 + K) = 0 \quad (12)$$

Уравнение (12) кубично по неизвестной переменной:

$$c_0^2 \alpha^3 + K c_0 \alpha^2 - (KN_0 + c_0^2) \alpha - c_0 K = 0 \quad (13)$$

и может быть приведено к стандартному виду

$$\alpha^3 + a \alpha^2 + b \alpha + c = 0 \quad (14)$$

как

$$\alpha^3 + \frac{K}{c_0} \alpha^2 - \left( \frac{KN_0}{c_0^2} + 1 \right) \alpha - \frac{K}{c_0} = 0 \quad (15)$$

Уравнение вида (14), как известно, допускает аналитическое решение. Подстановкой

$$\alpha = y - \frac{a}{3} \quad (16)$$

оно приводится к неполному виду

$$y^3 + \left( -\frac{a^2}{3} + b \right) y + 2 \frac{a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c = 0, \quad (17)$$

которое в стандартных обозначениях записывается как

$$y^3 + py + q = 0, \quad (18)$$

где  $p = -\frac{a^2}{3} + b$ ,  $q = 2 \frac{a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c$ .

Характер решения уравнения (18) определяется знаком дискриминанта  $Q$

$$Q = \left( \frac{p}{3} \right)^3 + \left( \frac{q}{2} \right)^2, \quad (19)$$

В диапазоне концентраций, характерном для экспериментов с использованием полимерных гидрогелей ( $-7 \leq \log c_0 \leq -1$ ,  $N_0 \propto 10^{-2}$  моль/л, [5]), дискриминант  $Q$  приобретает отрицательные значения. Соответственно, уравнение (18) обладает тремя вещественными корнями, которые можно отыскать с помощью тригонометрического решения

$$y_1 = 2 \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\gamma}{3}\right), \quad (20)$$

$$y_{2,3} = -2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\gamma}{3} \pm \frac{\pi}{3}\right), \tag{21}$$

где

$$\cos\left(\frac{\gamma}{3}\right) = -\frac{q}{2\sqrt{-\frac{p}{3}}}.$$

Видно, что в широком диапазоне условий только один из корней (кривая 1) удовлетворяет условию (6), т.к. второй приобретает значения, близкие к нулю (кривая 2), а еще один отрицателен (кривая 3). Соответственно, физически реализуемое решение дается формулой (20) с учетом использованной подстановки (16).

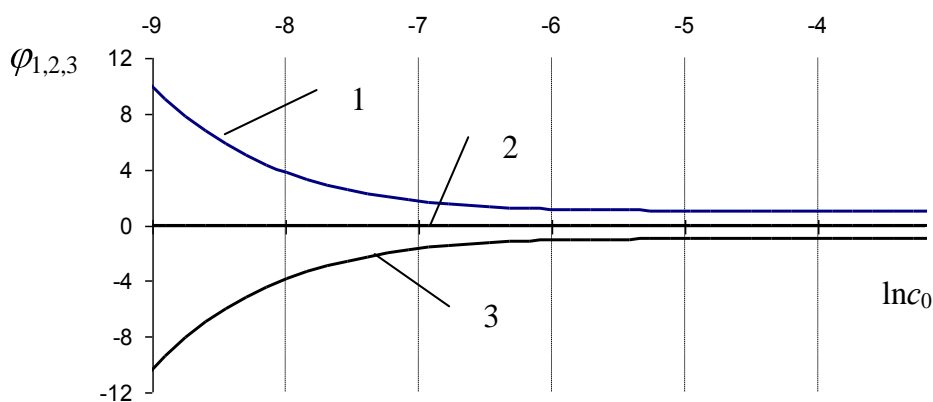


Рисунок 1. Поведение корней исходного уравнения в типичном диапазоне концентраций

Эффект перераспределения концентраций в рассматриваемых условиях иллюстрируется рис.2, на котором показаны расчетные зависимости концентрации протонов внутри геля от концентрации низкомолекулярной кислоты над гелем (кривая 1), а также степень диссоциации групп *COOH* как функция того же управляющего параметра задачи (кривая 2).

Расчет концентрации протонов произведен непосредственно по формуле (4), степень диссоциации рассчитывалась как

$$\beta = \frac{[COO^-]}{N_0} = \frac{K}{[H^+]_1 + K} = \frac{K}{\alpha c_0 + K} \tag{22}$$

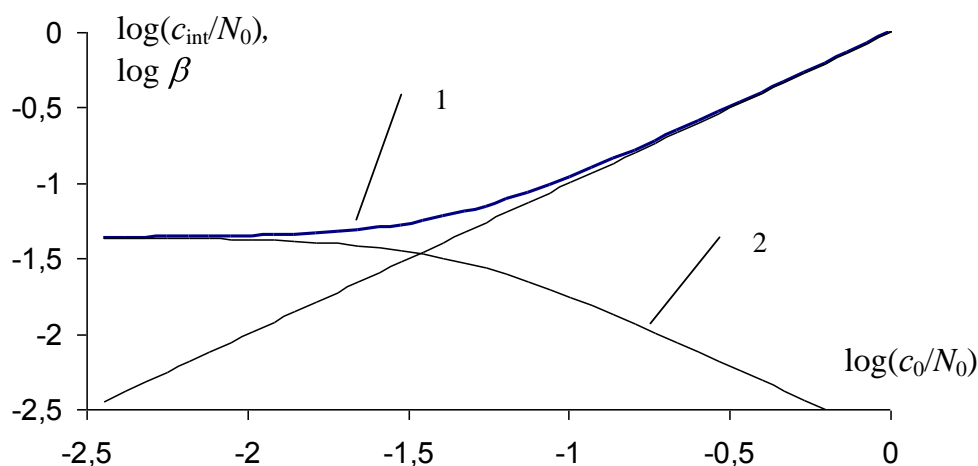


Рисунок 2. Зависимости логарифма приведенной концентрации протонов в объеме геля (кривая 1) и логарифма степени диссоциации групп СООН (кривая 2) от логарифма приведенной концентрации низкомолекулярной кислоты над гелем.

Биссектриса на рис.2 отвечает условию равенства концентрации протонов над гелем и в объеме геля. Видно, что заметные отклонения кривой 1 от биссектрисы имеют место только тогда, когда концентрация кислоты над гидрогелем более чем на порядок меньше концентрации функциональных групп сетки. Другими словами, при сопоставимых концентрациях низкомолекулярной и сшитой кислот происходит практически полное выравнивание концентрации протонов по всему объему системы.

Данное обстоятельство представляется вполне объяснимым, так как дополнительное поступление ионов водорода из раствора над гелем сдвигает равновесии в реакции вправо.



Это приводит к уменьшению плотности сеточного заряда, т.е. уменьшению фактора, который и вызывает эффект перераспределения концентраций. Подчеркнем, что в условиях, когда функциональные группы являются полностью диссоциированными, рассматриваемый эффект имеет место вплоть до концентраций низкомолекулярной компоненты, сопоставимой с концентрацией заряженных групп в объеме геля.

Следовательно, даже в области очень малых концентраций кислоты степень диссоциации функциональных групп геля остается весьма низкой. Это иллюстрирует рис.3. На нем показана зависимость степени диссоциации СООН групп в линейном масштабе от приведенной концентрации низкомолекулярной кислоты над гелем (сплошная кривая) и экспериментально полученная зависимость степени набухания геля от приведенной концентрации низкомолекулярной кислоты, пересчитанной к среднему по объему системы значению (точки, [5]).

Видно, что характер поведения расчетной кривой степени диссоциации хорошо коррелирует с поведением степени набухания, наблюдающимся в эксперименте. Достаточно резкий спад степени набухания, имеющий место при увеличении концентрации соли приходится на ту же самую область, что и спад степени диссоциации СООН групп.

Однако, расчет (рис.3) показывает, что даже при очень малых концентрациях соли степень диссоциации СООН групп геля составляет около 4%. Другими словами, плотность сеточного заряда реально является очень низкой, в то время как степени набухания гелей на основе слабых карбоновых кислот остаются довольно большими. Так, в [5] использовался гель, степень набухания которого составляла порядка 3600 г. воды на 1 г сухого вещества в солевой форме, а в кислой – 300 г/г. Отношение этих показателей составляет, как легко заметить, 8,3%, что вдвое превосходит расчетное значение степени диссоциации.

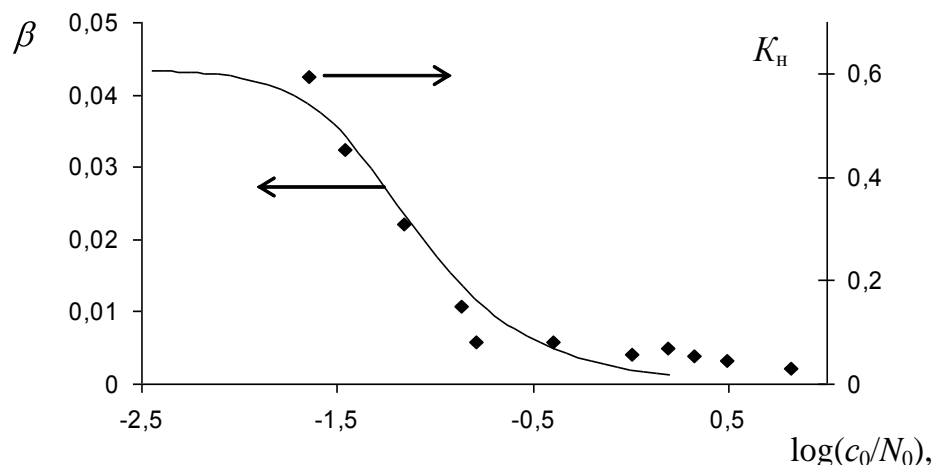


Рисунок 3. Сопоставление рассчитанной степени диссоциации COOH групп (сплошная кривая) с экспериментальными значениями степени набухания кислотного геля (точки, [5]).

Можно заключить, что степень набухания геля на основе слабой кислоты определяется далеко не только плотностью заряда в его объеме, которая, как было показано выше, подавляется даже малыми концентрациями низкомолекулярной кислоты. По-видимому, значение имеют также краевые эффекты, связанные с тем, что степень диссоциации COOH групп геля вблизи его поверхности намного выше, чем тот же показатель, рассчитанный для объема в целом. Действительно, следует ожидать, что реакция (23) в поверхностных областях образца окажется сдвинутой влево, поскольку ионы водорода имеют возможность покидать образец вследствие теплового движения.

Далее, в [9] было показано, что степень набухания полиэлектролитного геля определяется преимущественно плотностью заряда поверхностных слоев. Поэтому можно сделать вывод, что низкие значения степени диссоциации COOH все же оставляют возможность для сравнительно высокого набухания гидрогелей на основе слабых карбоновых кислот за счет поверхностных эффектов.

Данный вывод представляется весьма важным с точки зрения возможного использования гидрогелей в информационных системах, в частности, для датчиков давления, систем, предназначенных для записи акустических и вибрационных голограмм и т.д. А именно, если степень набухания гелей на основе поликислот контролируется преимущественно характеристиками поверхностного слоя, то такие гели являются более восприимчивыми к периодическим изменениям давления окружающей среды. Следовательно, для перечисленных выше целей гели в кислой форме являются более перспективным материалом, чем полиэлектролитные сетки в солевой форме.

#### Литература

1. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Перераспределение концентраций низкомолекулярных солей металлов в присутствии сильнонабухающих гидрогелей // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т.34. №5. С. 100-106.
2. Budtova T., Suleimenov I. Physical Principles of Polyelectrolyte Hydrogels Using for Water Purification // J. Appl. Polym. Sci.- 1995.- Vol. 57.- P.1653.
3. Тимофеева Т.А., Переладов И.Ю., Сулейменов И.Э. Расчет параметров водоочистного цикла на основе использования полиэлектролитных гидрогелей // Гидрометеорология и экология. 2003. С.154-160.
4. Сулейменов И.Э., Переладов И.Ю. Новые принципы организации специальной обработки в условиях горно-пустынной местности // Багдар 2003, №2, С.32-39
5. Budtova T., Suleimenov I. Bichutskii D, Frenkel S. Redistribution of low-molecular-mass acid between polyelectrolyte hydrogel and solution // Polymer sci. A. 1995, Vol.37, #6, P.646-650.
6. Сулейменов И.Э., Джумадилов Т.К., Копишев Э.Е. и др. Полимерные ИТ-материалы. Алматы. 2007. 180 с.
7. Сулейменов И.Э., Мун Г.А., Копишев Э.Е. и др. Нейрокомпьютеры на основе полиэлектролитов: перспективы и вызовы //Медный Всадник – Казахстан, 2007, №1, С.4-9

8. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Исаков Р.М., Батырбеков Е.О., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Полимерные гидрогели в фармацевтике. Алматы – Санкт-Петербург, 2004, 230 с.
9. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Применение диффузионного подхода для описания набухания полиэлектролитных гидрогелей. //Высокомолекулярное соединение. Б.1995, Т.37. №1, С. 147-153

*Поступила 11 января 2008 г.*

## **ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

**Шмаков С.Н., Исаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А.**

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, г. Алматы, Республика Казахстан  
e-mail: sergey.shmakov@mail.ru*

Получены наноразмерные частицы серебра в растворах поливинилпирролидона в этаноле и диметилформамиде в присутствии некоторых солей серебра. Показано влияние различных параметров, таких как молекулярный вес полимера, концентрация исходных компонентов, время синтеза и природа соли серебра, на размер и массовое распределение наночастиц в полимере. Изучены некоторые закономерности образования наночастиц серебра в растворе.

Получение наночастиц переходных металлов, обладающих рядом уникальных свойств, к настоящему времени привлекает все большее внимание исследователей. Малые размеры таких частиц обуславливают появление и изменение оптических и магнитных свойств металлов. Так частицы благородных металлов, например, серебра и золота, проявляют оптические свойства, которые зависят от их размера [1-3]. Более того, эффект размера наблюдался при изучении антибактериальной активности наночастиц серебра [4]. К настоящему времени известно множество способов синтеза наночастиц или нанокompозитов серебра. Среди них можно особо выделить применение сильных восстановительных агентов в воде [5,6] и органических растворителях [7-9], лазерной абляции [10], сонохимических методов [11] и УФ-облучения [12]. Было показано, что морфология, распределение частиц по размеру, свойства наночастиц серебра, а также соответствующих композиционных материалов сильно зависят от метода получения и условий синтеза.

Коллоидные наночастицы серебра были изучены для ряда стабилизирующих систем, таких как поливиниловый спирт (ПВА), поливинилпирролидон (ПВП), и др. ПВП широко применяется в качестве матрицы для приготовления нанокompозитов благодаря своим простым эксплуатационным характеристикам, высокой оптической прозрачности и биосовместимости. Однако синтез наночастиц серебра необходимой формы и одинакового размера все еще остается нерешенной проблемой.

Одним из относительно простых методов синтеза наночастиц серебра является восстановление ионов  $Ag^+$  в спиртах, полигликолях и высококипящих жидкостях при повышенной температуре. В настоящей работе мы использовали этот подход для синтеза композиционных материалов на основе ПВП и наночастиц серебра при комнатной температуре и нагревании.



## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Материалы

Поливинилпирролидон (ПВП) ( $M_w$  40000 и 12000),  $AgC_2H_3O_2$  (AgAc) и  $AgNO_3$  (Sigma Chemical, U.S.A.) использовали без дополнительной очистки; диметилформамид (ДМФА) и этанол (РЕАХИМ, Казахстан) очищали на рефракционной колонне "Normcschliff" (Germany).

### 2.2 Получение наночастиц серебра

Наночастицы серебра получали из растворов солей  $AgNO_3$  и AgAc в этаноле и ДМФА по известной методике [7-9]. В качестве стабилизатора образующихся частиц серебра от их агрегации и выпадения в осадок использовали ПВП. Пленки образцов получали формованием из раствора, содержащего наночастицы, на полимерной подложке и высушиванием на воздухе до постоянного веса.

### 2.3 Методы исследования

Оптические свойства растворов образцов определяли при помощи УФ-спектроскопии (Jasco UV/VIS 7580, Japan) в соответствующих растворителях. Размеры частиц определяли при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (ЭМ-125К, а также JEOL JEM1200EX II) при 60 kV. Данные атомно-силовой микроскопии образцов получали на приборе Nanosurf EasyScan 2.

## 3. Результаты и их обсуждение

Результаты электронно-микроскопических исследований (ПЭМ) образцов материалов, полученных из раствора этанола, приведены на рисунках 1 и 2. На рисунке 1 (а) показан ПЭМ снимок образца, полученного в результате обработки в растворе  $AgNO_3$  в этаноле в течение 30 мин. Частицы серебра имеют средний размер 4-6 нм и равномерное распределение по всему объему образца. Дифракционная картина этих частиц была представлена диффузными кольцами, соответствующими Ag (JC7PDS, 4-738). Изменение условий синтеза, таких как молекулярная масса полимера, его концентрация, изменение температуры и времени синтеза, приводит к изменению, как размера частиц, так и их массового распределения. Таким образом, при увеличении времени синтеза до 2-х часов нам удалось получить частицы серебра размером 20-50 нм, которые образовались благодаря агрегации меньших по размерам наночастиц (рис. 1 б). К такому же результату приводит и понижение молекулярной массы полимера (рис. 1 в). Однако, в этом случае наблюдается также расширение распределения размеров частиц, что можно объяснить более низкой стабилизирующей способностью ПВП с более низкой молекулярной массой.

Увеличение концентрации полимера и  $AgNO_3$  в исходной смеси приводит к формированию наночастиц в виде двумерных упорядоченных структур определенной формы. На ПЭМ микроснимках просвечивающей электронной микроскопии хорошо видно, что агрегаты частиц серебра образуют "ожерелья" из нанокластеров без формирования крупных кластеров. При этом повышение концентрации компонентов не приводит к изменению размера частиц.

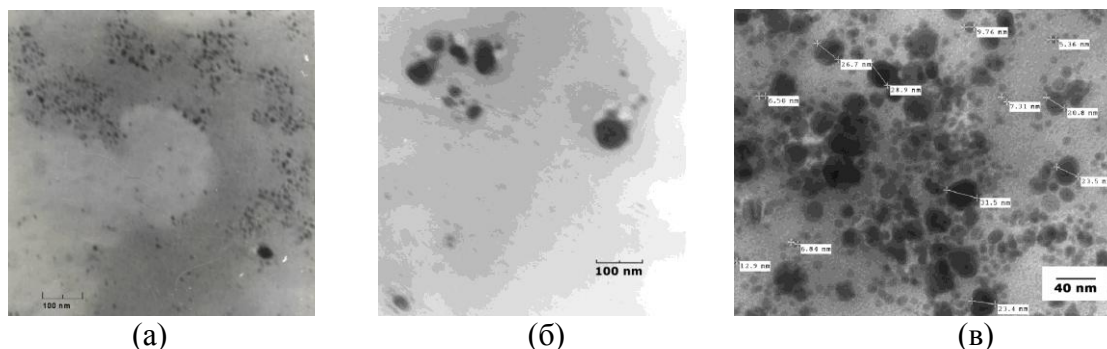


Рисунок 1 - Микроснимок ПЭМ образца композиционного материала;  $t = 30$  мин (а, в) и 120 мин (б).  $M_w$  (ПВП) = 40000 (а, б), 12000 (в); растворитель - этанол

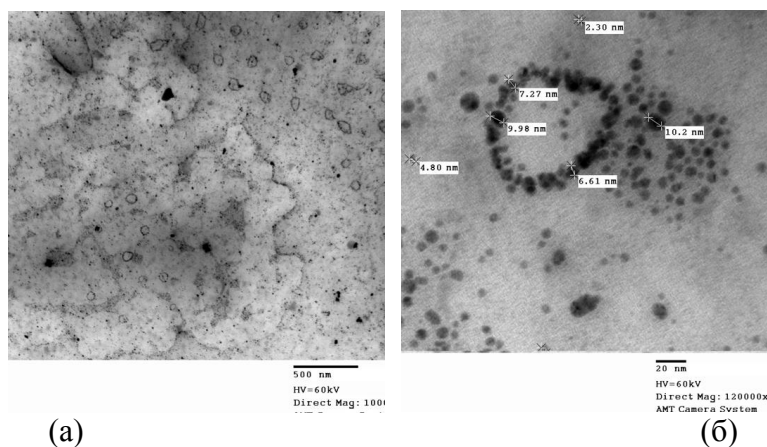


Рисунок 2 - Микроснимок ПЭМ образца композиционного материала при различном увеличении.  $M_w$  (PVP) = 40000; растворитель - этанол

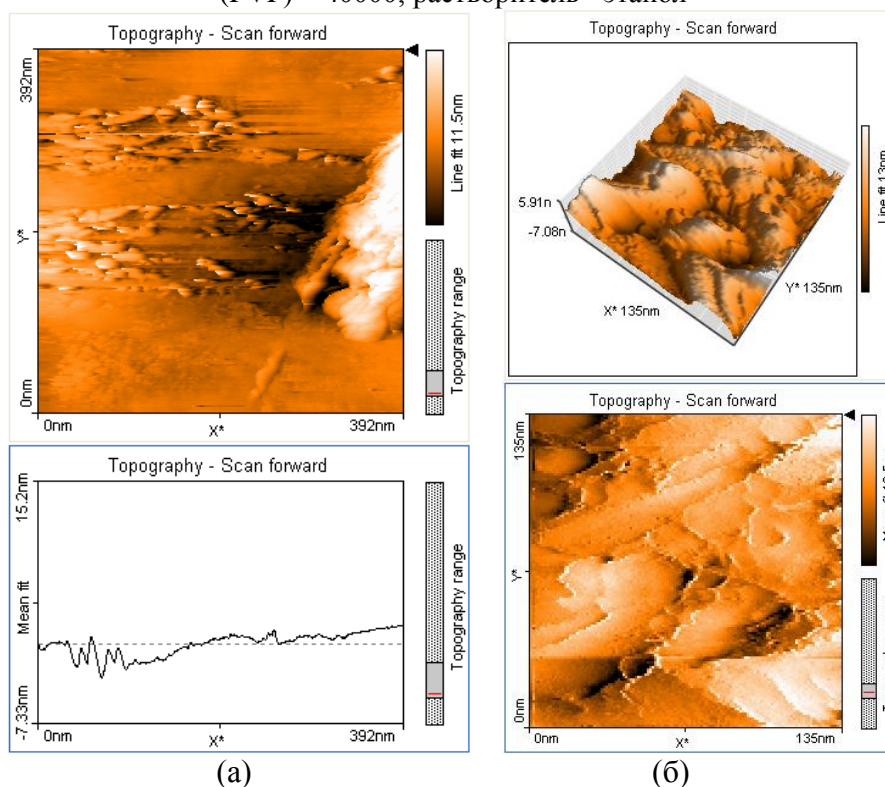


Рисунок 3 - 2-х (а) и 3-х мерные (б) изображения поверхности пленок композиционных материалов.  $M_w$  (ПВП) = 40000; растворитель - этанол

Исследование поверхности высушенных пленок образцов с помощью атомно-силовой спектроскопии подтвердил наличие кластеров наночастиц серебра на поверхности с тем же средним диаметром, что и распределенных в объеме (Рис. 3).

Очевидно, что увеличение продолжительности стадии нагрева приводит к агрегации частиц металла. На рисунке 4 для раствора  $AgAc$  в ДМФА представлены характерные данные временной зависимости поглощения, возникающего в результате плазмонного резонанса, в видимой области спектра агрегатами частиц  $Ag$  во время синтеза. При этом на процесс образования таких агрегатов в значительной степени влияет природа соли серебра, что, во многом, объясняется различием в степени диссоциации этих солей. Как видно из рисунка 4 (б) в случае использования  $AgAc$  скорость образования наночастиц серебра значительно выше, чем в случае использования  $AgNO_3$ , что связано, по-видимому, с более высокой степенью диссоциации ацетата серебра в ДМФА по сравнению с нитратом серебра.

На рисунке 5 (а) показано смещение максимума плазмонного поглощения со временем для растворов  $AgNO_3$  и  $AgAc$  в ДМФА. Как видно из приведенного графика, смещение

максимума пика поглощения имеет 2 выраженных экстремума. В соответствии с результатами, полученными в работе [9], в данном случае можно судить о размерных превращениях наночастиц во время синтеза (предполагаемая схема на рисунке 5 б). На первой стадии быстрый процесс зародышеобразования нанокристаллов и относительно медленный их рост способствует появлению большого количества частиц серебра преимущественно малого диаметра и смещению максимума поглощения в красную область. На второй стадии при замедлении скорости зародышеобразования средний размер частиц увеличивается, а количество крупных частиц достигает критического значения, что приводит к обратному процессу – смещению максимума в синюю область. Процесс, известный как оствальдовское созревание, на следующей стадии способствует растворению нестабильных частиц с диаметром ниже определенного критического значения - происходит рекристаллизация разнородных поликристаллов металлического серебра, что сопровождается сдвигом максимума поглощения в обратную сторону. И, наконец, дальнейшая агрегация наночастиц (четвертая стадия) сопровождается понижением значения длины волны максимума поглощения, при этом агломерация серебра из ацетатных растворов происходит в два раза быстрее, чем из нитратов ввиду большей сольватации первой соли в ДМФА. Интенсивнее происходит также процесс фазового разделения органической части от металлического серебра из органических солей.

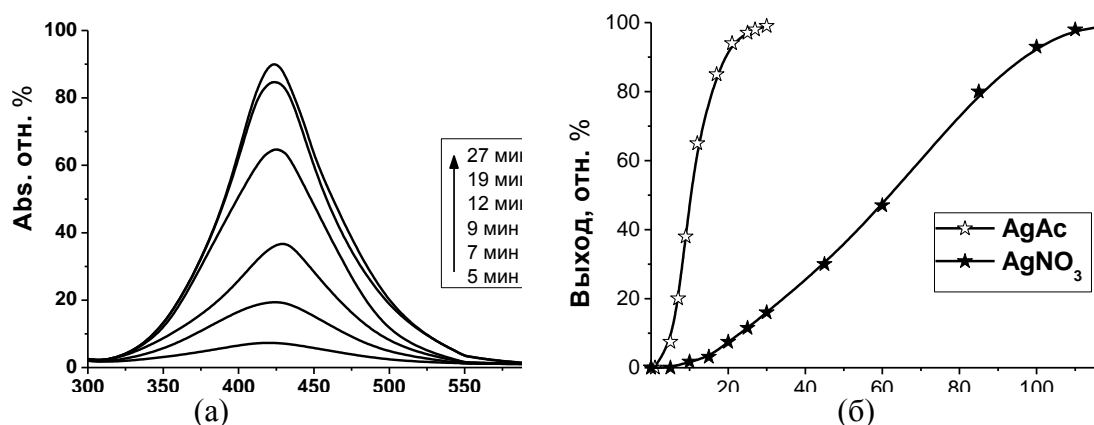


Рисунок 4 - Кинетика образования наночастиц в растворе при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; растворитель - ДМФА

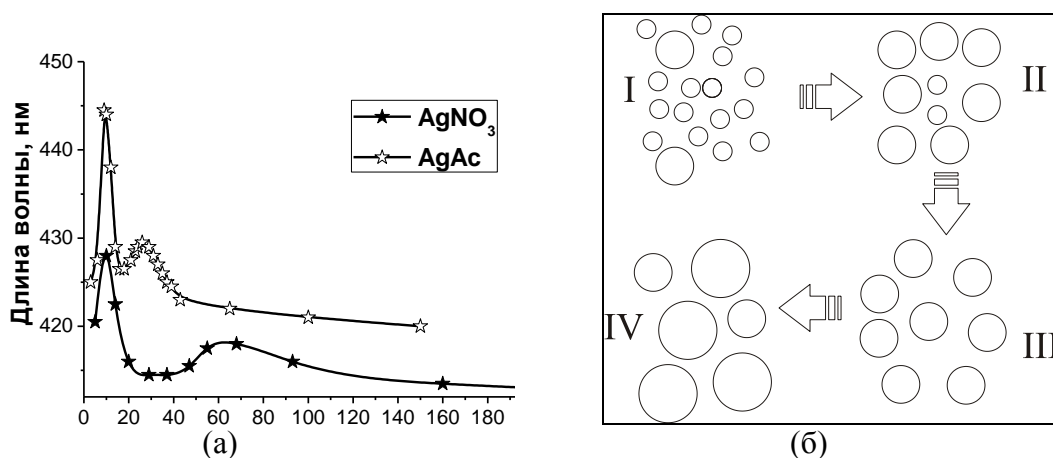


Рисунок 5 - Сдвиг максимума поглощения Ag в растворах ДМФА со временем (а) и предполагаемая схема размерных превращений наночастиц.  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Данные УФ-спектроскопии свидетельствуют о едином механизме образования наночастиц серебра независимо от природы используемой соли. Однако кинетика этого процесса существенно зависит от типа используемой соли серебра. Формирование и

агломерация наночастиц серебра из его соли ацетата при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  завершается в течение 30 мин, тогда как этот процесс из соли нитратов занимает до 100 - 120 минут.

### **Заключение**

Таким образом, в данной работе получены наночастицы серебра из растворов различных его солей в органических растворителях, стабилизированные поливинилпирролидоном. Микроснимки просвечивающей электронной микроскопии подтвердили влияние молекулярной массы полимера, времени синтеза и концентрации компонентов на размер и распределение по размеру нанокристаллов Ag. Данные УФ-спектроскопии показали, что, несмотря на изменение природы соли, общий механизм образования нанокристаллов сохраняется и имеет несколько стадий, однако кинетика образования в 2-3 раза ускоряется в случае использования органической соли серебра.

### **Литература**

1. Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // *J Phys Chem B* 2003; 107(3), P. 668–677.
2. Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles // *Langmuir*. – 1996. – Vol. 12, № 3. – P. 788–800.
3. Karthikeyan B. Spectroscopic studies on Ag-polyvinyl alcohol nanocomposite films // *Physica B*. – 2005. – Vol. 364, № 1–4. – P. 328–332.
4. Gaddy GA, Korchev AS, McLain JL, Slaten BL, Steigerwalt ES, Mills G. Light-induced formation of silver particles and clusters in crosslinked PVA/PAA films // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108, № 39. – P. 14850–14857.
5. Khanna PK, Singh N, Charan S, Subbarao VVVS, Gokhale R, Mulik UP. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 93, № 1. – P. 117–121.
6. Munro CH, Smith WE, Garner M, Clarkson J, White PC. Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman scattering // *Langmuir*. – 1995. – Vol. 11, № 10. – P. 3712–3720.
7. He R, Qian X, Yin J, Zhu Z. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol. 12, № 12. – P. 3783–3786.
8. P-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, N. Duvauchelle, V. Vijayakrishnan, K. Tekaia-Elhsissen Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1 -Synthesis and characterization // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Vol. 6, № 4. – P. 573-577
9. P-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, K. Tekaia-Elhsissen Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2. Mechanism of particle formation // *J. Mater. Chem.* – 1997. – Vol. 7, № 2. – P. 293-299.
10. Mafune F, Kohno JY, Takeda Y, Kondow T, Sawabe H. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104, № 39. – P. 9111–9117.
11. Zhu J, Liu S, Palchik O, Koltypin Y, Gedanken A. Shape controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, № 16. – P. 6396–6399.
12. Zhou Y, Yu SH, Wang CY, Li XG, Zhu YR, Chen ZY. A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11, № 10. – P. 850–853.

*Поступила 25 декабря 2007 г.*

## ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

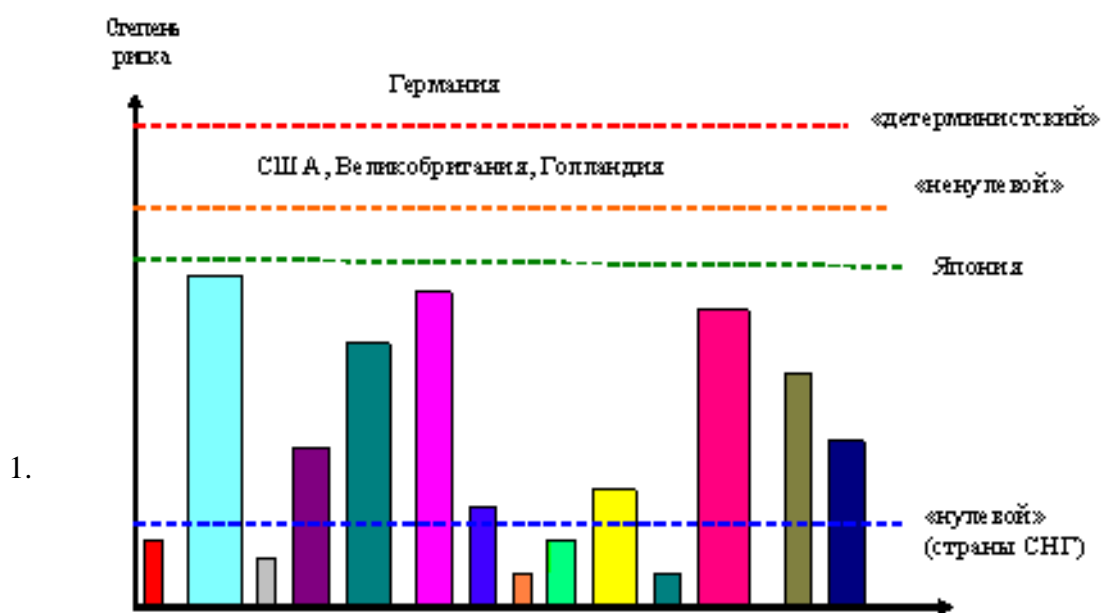
### ОБОСНОВАНИЕ «ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО» КОНЦЕПТУАЛЬНОГО ПОДХОДА К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОСТИ

Муканов А.К.

*Казахский Национальный Технический Университет имени К.И.Сатпаева*

«Дифференцированный» концептуальный подход к решению проблем безопасности, отличающейся от известных концепций тем, что оптимизируются уровни безопасности путём распределения всех технологий на партии и установления для каждой партии регламентируемых нормативов затрат на предупреждение и ликвидацию ЧС.

Обеспечение безопасности человечества в будущем, ныне жившего населения Земли, отдельных его представителей осуществляется на основе ряда концепции, области применения которых и уровни принятия решения приведены на рис. 1.



Рисунок

Концептуальные подходы к решению проблем безопасности

Для обоснования «дифференцированного» концептуального подхода к решению проблем безопасности, рассмотрен логистический подход к управлению материальными потоками чрезвычайных ситуации (ЧС) и функциональные области логистики ЧС [1].

В работе проведена оптимизация риска, которая позволила обосновать «дифференцированный» концептуальный подход к решению проблем безопасности.

Обзор позитивного зарубежного опыта показывает, что в различных странах мира в зависимости от исторических, экономических, политических, социальных и других условий сложились в основном три концептуальных подхода к решению проблем безопасности. Первый подход базируется на принципе «ненулевого риска» (США, ЕС), второй – детерминистский подход (Германия), третий – сочетает в себе принцип «ненулевого риска» и элементы детерминизма (Япония) [2].

Анализ затрат на безопасность показывает, что достичь показателей развитых стран невозможно с нашими ограниченными финансовыми возможностями. Например, общие расходы на предупреждение ЧС федеральными органами США превышают 6 млрд. долларов. А общие расходы на безопасность при создании новых производств составляют 20-25% от общей стоимости, для сравнения в странах СНГ – 0,2-0,8%.

Многообразие регулирующих охрану природы и регламентирующих контроль документов (более 100 различных стандартов) чрезвычайно затрудняет практическое пользование ими.

В отличие от нормирования экологического контроля, где определяющим является не превышение ПДК или ПДС, нормирование контроля ЧС имеет свои отличия, так как из-за изношенности оборудования и технологии постепенно могут накапливаться техногенные нагрузки или могут понизиться антропогенные показатели.

Поэтому одно предприятие в период своей эволюции может переходить из одной

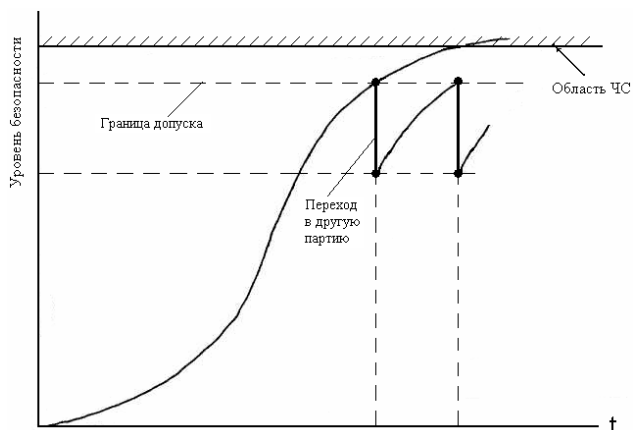


Рисунок 2 – Стадии жизненного цикла предприятия

категории в другую по критерию, когда наблюдается прямой ущерб человеку или природе (рис. 2).

Оптимизация критериев возможна на основе исследований действительных процессов техногенно-антропогенного развития по конкретным природно-техническим геосистемам, моделирования механизмов такого развития и установления общих закономерностей распределения свойств природных объектов с учетом их взаимного влияния.

Гарантией создания промышленной продукции или сооружения объекта, отвечающих требованиям безопасности ПТГ,

служит *точность нормирования на всех стадиях жизненного цикла*, формирующей конечную продукцию. Допуск безопасности как мера соответствия формируемых свойств заданным природоохранным критериям является комплексной величиной, удовлетворяющей трем основным условиям:

- безопасности формируемого объекта ( $P_б$ );
- технологическому обеспечению производственных процессов, создающих конструктивный потенциал объекта в соответствии с требованиями его функционального назначения ( $T_k$ );
- возможности аварий и катастроф, оцениваемые объективной мерой ущерба ( $U_ф$ ).

Таким образом, допуск может рассматриваться в виде интегральной оценки трех компонентов

$$\Delta e = \Phi[P_б, T_k, U_ф]$$

каждый, из которых является критериальной мерой.

Для обоснования оптимальных значений рисков проведена оптимизация по приведенным затратам. Оптимизация предусматривает распределение всех технологий на партии и установление норматива затрат на безопасность для каждой партии.

С целью сокращения вариантов расчётов и количества опытов использован метод планирования трёхфакторного экстремального эксперимента. Минимизация технико-экономического критерия безопасности с соблюдением ограничений, налагаемых на целевую функцию, позволили определить, что для г. Алматы уровней безопасности должно быть семь. Мониторинг предотвращения ЧС ПТГ приведён в табл. 1.

Таблица 1 – Мониторинг предотвращения ЧС природно-технических геосистем

№ уровня	Ущерб	Критерии ПТГ			Норматив затрат на безопасность, в % от полной стоимости проекта
		уровни экологического состояния	действие техногенных источников $\Omega$	показатели антропогенного ландшафта	
1	АЭС	> ПДК		I	по потребности
2	max	= ПДК	очень сильное	I	25
3	большой	< ПДК	сильное	II	20
4	Средний	< ПДК	среднее	II	15
5	ниже среднего	<< ПДК	слабое	III	10
6	min	<< ПДК	очень слабое	III	5
7			нет		нет

Таким образом, реализация мер защиты требует огромных затрат. Меры защиты должны быть экономически обоснованы и наращиваться по мере роста экономических возможности предприятия. Меры защиты должны соотноситься с опасными природными и техногенными явлениями и опираться на логику ЧС.

**Литература:**

1. Сулеев Д.К., Муканов А.К. Разработка логистических интегральных систем предупреждения и ликвидации ЧС. / Вестник КазНТУ, №1. –Алматы, КазНТУ, 2007. –С.68-73.
2. Боков В.В. Риски во внешнеэкономической деятельности и их логистическое регулирование: Учеб. пос. М: Рос. эконом, акад., 1999.

*Поступила 12 декабря 2007 г.*



## МЕДИЦИНА

### **ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИХ ПЛЕНОК В СТОМАТОЛОГИИ**

**Батырбеков Е.О., Искаков Р.М., Ермухамбетова А.А., Кадралиева Н., Хасанов А.Б.**  
*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, КазНТУ им.К.И. Сатпаева,  
КазНУ им. аль-Фараби, Казахстанско-Российская гимназия № 54, Алматы*

В краткой обзорной статье рассмотрено применение полимерных лечебных пленок с пролонгированным обезболивающим действием в стоматологии.

Одним из перспективных направлений контролируемого высвобождения обезболивающих веществ является их включение в структуру полимерных биосовместимых пленок. Во многих случаях для достижения наилучшего болеутоляющего действия необходимо, чтобы препарат поступал в рану в течение длительного времени, обеспечивая тем самым пролонгацию обезболивающего эффекта. Принципиально новыми лекарственными формами являются лечебные пленки, которые используются в медицине путем аппликации на слизистые поверхности [1-3].

По своей физико-химической природе лекарственные пленки – это растворы или суспензии лекарственного вещества в твердом полимере-носителе. Наиболее успешные результаты достигнуты с использованием биосовместимых полимерных основ, способных постепенно переходить в раствор при контакте с жидкими средами организма. Растворение может быть чисто физическим (биорастворимые лекарственные пленки) или происходить за счет деструкции полимерной основы (биодеструктурируемые лекарственные пленки).

Основным преимуществом лекарственных пленок является возможность программированной подачи лекарственного препарата путем регулирования макромолекулярной структуры и химической природы полимерной матрицы. Используя разнообразные приемы, удастся в широких пределах менять физико-химические свойства матрицы и соответственно связанную с ними кинетику высвобождения лекарственного вещества.

Перспективной областью применения полимерных лечебных пленок является стоматология. Для устранения зубных болей необходимо, чтобы местный анестетик поступал в полость рта в течение длительного времени. Для этих целей наиболее оптимальными являются лекарственные формы в виде обезболивающих лечебных пленок. В данной работе вкратце рассмотрено их применение в стоматологии.

Олешко Л.Н. и соавторы [4,5] разработали состав и технологию биорастворимых обезболивающих пленок, содержащих тримекаин, предназначенных для использования в хирургической стоматологии. Проведены биофармацевтические исследования пленочных композиций, содержащих в различных соотношениях пластификаторы и пленкообразователи природного и синтетического происхождения, выбран оптимальный состав носителей на основе эфиров целлюлозы, декстрана, полиглюкина, поливинилового спирта и альгината натрия. Пленки получали методом полива массы на подложку с последующей сушкой при



температуре 45°C в течение 6 ч. Установлено, что наибольший пролонгированный эффект и наилучшую фармацевтическую доступность лекарственных веществ из пленок обеспечивает композиция на основе Na-КМЦ и альгината натрия. Проведена клиническая апробация пленок при лечении глубоких и поверхностных ран слизистой оболочки щек, губ, языка, мягкого и твердого неба, боковой стенки глотки и после операции уранопластики у 110 пациентов. Показано, что использование полимерных пленок позволяет сократить срок лечения в 2 раза по сравнению с традиционным методом. Удобство применения пленок, целенаправленность и пролонгированность действия, точность дозирования, стабильность при хранении указывают на целесообразность их использования в хирургической стоматологии.

При использовании съемных стоматологических протезов нередко отмечаются патологические реакции слизистой оболочки полости рта и пародонта, нередко сопровождающиеся болевыми ощущениями. С целью устранения этого недостатка Вольф Л.А. и соавторы [6] предложили создавать на поверхности базисных протезов пленочного слоя на основе акриловых сополимеров, содержащего тримекаин. Выполняя функцию депо тримекаина, пленочный слой играл также роль защитного буфера на внутренней части протеза, предохраняя слизистую оболочку полости рта от воздействия непрореагировавших мономеров.

Опыт использования в хирургической стоматологии различных металлов и их сплавов показал необходимость создания на поверхности этих материалов защитных покрытий с лечебным действием. Для придания металлическим имплантатам обезболивающих и антибактериальных свойств Макаровым К.А. и Штейнгартом М.З. [7] проведена на их поверхности электро-химическая иммобилизация антимикробных и местно-анестезирующих препаратов тримекаина, бензокаина и новокаина. При катодной поляризации на поверхности металлического имплантата в результате образования нерастворимого комплекса поливинилового спирта с борной кислотой получаются пленки, содержащие в своей структуре лекарственные вещества. При исследовании анестезирующих свойств пленок показано, что они обладают способностью длительно угнетать проводимость нервного ствола, при этом анестезия наступает в 2-3 раза быстрее в отличие от контрольных опытов, в которых использовалась медицинская вата, пропитанная раствором анестетика той же концентрации. Предложенные металлические имплантаты, содержащие модифицированное пленочное покрытие с анестезирующими и антимикробными свойствами, обеспечивали стойкий обезболивающий эффект в течение длительного промежутка времени.

Значительный интерес полимерные обезболивающие пленки представляют при разработке буккальных лекарственных форм. Такие пленки при помещении на слизистую полости рта способны медленно высвобождать обезболивающий препарат, обеспечивая длительную местную анестезию. На основе желатина Li Wan Po A. и Mhando J.R. [8] разработали буккальные пленки с пролонгированным высвобождением лигнокаина. Изучено влияние свойств желатина, состава полимерной композиции и её растворимости на высвобождение анестетика из пленок. Установлено, что при температуре 37°C выход регулируется скоростью растворения, а при 25°C – скоростью диффузии. Сетчатый полимер, полученный при обработке желатины формальдегидом, обеспечивал диффузионное высвобождение лигнокаина, приемлемое для лечебных целей.

С целью устранения зубных болей Ishuda V. и соавторы [9] разработали буккальные пленочные системы на основе оксипропилцеллюлозы и карбопола, содержащие лидокаин. В условиях *in vitro* показано влияние содержания полимерных компонентов и нагрузки препарата на высвобождение анестетика из буккальных пленок. В условиях *in vivo* при помещении пленок на десну добровольцев установлено, что адсорбция лидокаина из буккальной формы происходит на 30% за первый час и постепенно увеличивается на 10% в течение последующих 4 ч.

Полиакрилатные пленки на основе Scopolacril предложены Gundermann S. и соавторами [10] в качестве матрицы для иммобилизации 8 местных анестетиков: бензокаина и

гидрохлоридов цинхокаина, оксипрокаина, пропикаина, тетракаина, прокаина, хлорпрокаина и лидокаина. Определены диэлектрические параметры пленок и коэффициенты диффузии анестетиков. Сделан вывод о возможности использования диэлектрических характеристик для оценки и расчета параметров высвобождения лекарственных веществ одного класса.

В качестве буккальных лекарственных форм лидокаина японскими авторами [11,12] предложены полимерные пленки на основе гидроксипропилцеллюлозы или фталата гидроксипропилметилцеллюлозы. При изучении кинетики высвобождения анестетика из пленочных систем в условиях *in vitro* установлено, что добавление глицеризиновой кислоты увеличивает скорость диффузии, что обусловлено образованием аморфной фазы лидокаина. Показано, что проникновение лидокаина в слизистую оболочку в значительной степени зависит от степени ионизации препарата. Определены количественные закономерности между скоростью проникновения анестетика в слизистую и скоростью высвобождения ионизированного лидокаина из пленочных форм.

Для пролонгирования терапевтического эффекта лидокаина и новокаина, используемых для сублингвального применения, предложено заключать их между пленками из водонерастворимых (полиэтилен, поливинилхлорид, нейлон, этилцеллюлоза) и из природных смол, полиакриловой кислоты или её эфиров [13]. Для этих целей может быть также использована трехслойная пленка, состоящая из водорастворимого слоя с местным анестетиком, промежуточного слоя на основе водорастворимых производных целлюлозы и плохорастворимого слоя, содержащего шеллак и высшие жирные кислоты [14]. Для аппликации на слизистые ткани запатентована биоадгезивная композиция из гибких многослойных пластин произвольной формы, содержащих поливинилпирролидон (7-15% по массе), местный анестетик, биоадгезивный слой, непроницаемую подложку, а также растворитель и пластификатор [15].

С целью устранения болевого синдрома при радиационной терапии Oguchi M. и соавторами [16] разработаны адгезивные водорастворимые полимерные пленки на основе гидроксипропилцеллюлозы, содержащие антибиотики и анестетики. Для получения пленок 600 мг полимера растворяли в этиловом спирте и добавляли раствор тетракаина, офлоксацина, миконазола, гуаизалина и триацетина, раствор высушивали и формировали пленки в виде дисков диаметром 7,5 см и толщиной 0,2 мм. Полученные пленки обладали превосходной адгезией к слизистой полости рта. Проведены клинические испытания на 25 пациентах, подвергшихся радиотерапии по поводу карциномы ротовой полости. Установлено, что полимерные адгезивные пленки, содержащие местные анестетики и антибиотики, значительно снижают интенсивность и продолжительность боли, устраняют развитие вторичной бактериальной и грибковой инфекции, не препятствуют приему пищи, не вызывают появления нежелательных побочных реакций.

Болдырев Д.Ю. и соавторы [17,18] исследовали влияние различных факторов на процесс высвобождения новокаина из поливинилспиртовых пленок в условиях «*in vitro*». Показано, что лекарственный препарат практически полностью диффундирует в раствор Рингера-Локка в течение 4-6 ч, не претерпевая каких-либо изменений. С увеличением толщины пленки процесс диффузии препарата замедляется. Так, если из системы толщиной 0,3 мм 50% препарата высвобождается за 0,5 ч, то при толщине пленки 0,6 мм такое же количество новокаина диффундирует за 1,3 ч. Были рассчитаны коэффициенты диффузии вышедшего новокаина, представленные в таблице. Показано, что с увеличением толщины пленки в 3 раза этот показатель уменьшается приблизительно в 2 раза. На основе серии кинетических кривых была рассчитана средняя скорость высвобождения новокаина в окружающую среду при различной толщине пленки. Полученные данные свидетельствуют о том, что лимитирующую роль в процессе высвобождения новокаина из монолитной пленочной системы играет диффузия терапевтического агента в матрице, что подтверждается обратной зависимостью между скоростью высвобождения и толщиной пленки.

Бейсебеков М.К., Токтабаева А.К. и соавторы [19] провели композиционную иммобилизацию нового местного анестетика рихлокаина на пленках и гелях поливинилового спирта. Показано, что комплексы рихлокаина с полимером стабилизируются с помощью водородных и гидрофобных взаимодействий. Медико-биологическими и клиническими испытаниями установлена эффективность применения полученных материалов в стоматологической практике при лечении генерализованного пародонтита и хронического рецидивирующего афтозного стоматита [20].

Представленный краткий обзор литературных данных свидетельствуют о перспективности использования различных пленочных лекарственных форм с пролонгированным анестезирующим действием в стоматологической практике.

#### Литература

1. Батырбеков Е.О., Исаков Р.М., Ю В.К., Пралиев К.Д., Жубанов Б.А. Полимерные лекарственные формы местных анестетиков. Алматы: Принт-С, 2008. 163 с.
2. Бейсебеков М.К., Абилов Ж.Э. Дәрілік заттардын полимерлік туындылары. Алматы:КазНУ.2004. 215 с.
3. Болдырев Д.Ю., Батырбеков Е.О., Кенжебаев А.М., Исаков Р.М., Ю В.К., Пралиев К.Д., Жубанов Б.А. Полимерные пленки и покрытия с пролонгированным анестезирующим действием // Химический журнал Казахстана. 2005. № 2. С.44-57.
4. Олешко Л.Н., Симановская Е.Ю., Князева И.Н., Барон В.Е., Зайцев С.Б. Исследование обезболивающих стоматологических пленок // Патофизиология и фармакология боли (экспериментальные и клинические аспекты). П/р. Г.Р.Крыжановского. М. 1993. С.173.
5. Олешко Л.Н., Голованенко А.Л., Кириллова Р.В., Блинова О.А., Одегова Т.Ф., Рюмина Т.Е. Выбор состава стоматологических пленок анестезирующего действия // Фармация. 1999.48, № 6, С. 30-32.
6. Вольф Л.А., Перзашкевич Л.М., Тер-Погосян Е.М. Применение анестетика в составе базисного материала // Изобретательство и рационализация в ортопедической стоматологии. Л., 1975. С.13-15.
7. Макаров К.А., Штейнгарт М.З. Сополимеры в стоматологии. М.:Медицина. 1982. С.146.
8. Li Wan Po A., Mhando J.R. Formulation of sustained-release products: dissolution and diffusion-controlled release from gelatin films // Int.Journ.Pharm. 1984. Vol. 20. No 1-2. P.87-98.
9. Ishuda V., Nambu N., Nagai T. Mucosal dosage form of lidocaine for toothache using hydroxypropyl cellulose and carbopol // Chem. And Pharm. Bull.- 1982.- Vol 30.-No 3.-P.980-984.
10. Gundermann S., Dittgen M., Jensch H.-P. Einflub der dielektrischen Eigenschaftfen auf die Arzneistoffdiffusion aus Polyacrylatulmen. // Pharmazie, 1987, 42, No 8, P.553-554
11. Okamoto H., Taguchi H., Iida K., Danjo K. Development of polymer film dosage forms of lidocaine for buccal administration. I. Penetration rate and release rate // Journal of Controlled Release. 2001. V.77. P.253-260.
12. Danjo K., Higuchi F., Otsuka A. Release of lidocaine from polymer dosage forms // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). 1995. V.43. P.1759-1763.
13. Заявка 61-93113 Японии. Препараты для полости рта пролонгированного действия / Ига К., Огава Я.; опубл. 12.05.1986.
14. Пат.4511273 США. Mucous membrane-adhering film preparation and process for its preparation / Kizawa H., Kobayashi J., Ito A.; опубл. 14.05.85.
15. Пат 6562363 США. Bioadhesive compositions and methods for topical administration of active agents / Matelee J., Houze D., Kanios D.; опубл. 13.05.2003.
16. Oguchi M., Shikama N., Sasaki S., Gomi K., Katsuyama Y., Ohta Sh., Hori M., Takei K., Arakawa K., Sone S. Mucosa-Adhesive. Water-Soluble Polymer Film for Treatment of Acute Radiation-Induced Oral Mucositis // Intern. Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics.1998. Vol 40. No5. P.1033-1037.
17. Болдырев Д.Ю., Батырбеков Е.О., Джумагулова Ж.Х., Исаков Р.М., Жубанов Б.А. Диффузия новокаина из поливинилспиртовых пленок // Наука и техника Казахстана.-2003.-№ 1.-С.43-47
18. Болдырев Д.Ю., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М., Жубанов Б.А. Полимерные системы на основе поливинилового спирта, содержащие новокаин // Известия научно-технического общества «Кахак».-2003.-№ 1(8).-С.40-43.
19. Бейсебеков М.К., Токтабаева А.К., Жунусбекова Н.М., Абилов Ж.А., Ахмедова Ш.С. Иммобилизация рихлокаина на поливинилспиртовых гелях и пленках // Вестник КазНУ. Сер.хим. 2000. № 2(19). С.90-96.
20. Предпатент РК № 11597. Состав для местной анестезии при лечении стоматологических заболеваний / Токтабаева А.К., Бейсебеков М.К., Шоинбекова А.К. и др. Опубл. 14.12.2000.

*Поступила 14 января 2008 г.*

## ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ХИРУРГИИ ПИЩЕВОДА

**Бубеев Н.А., Кулакеев О.К., Батырбеков Е.О., Тен А.А., Жубанов Б.А.**  
*Южно-Казахстанская государственная медицинская академия, Шымкент,  
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, Алматы*

В кратком обзоре приведены данные по использованию полимерных материалов в хирургии пищевода.

Одной из актуальных задач современного биоматериаловедения является создание полимерных материалов, предназначенных для использования в качестве заменителей поврежденных внутренних органов живого организма. Такие биоматериалы должны обладать не только комплексом необходимых физико-механических свойств, но и отсутствием токсичности, стойкостью к биологическим средам, высокой биосовместимостью, стерилизуемостью и др. [1,2].

Важно задачей является придание полимерным биоматериалам лечебных свойств. Необходимость создания таких материалов обусловлена потребностями имплантационной хирургии, где очень часто необходимо не только произвести пластику ткани или органа, но и оказать лечебное действие в месте имплантации, особенно в условиях инфицированной раны. [3,4].

Перспективным направлением применения полимерных биоматериалов является их использование в хирургии пищевода. Известно, что лечение различных заболеваний пищевода является одной из сложных и актуальных проблем тороко-абдоминальной хирургии, так как имеющиеся методы лечения имеют ряд недостатков и летальность составляет 26 – 80%. В настоящем кратком обзоре приведены данные по использованию полимерных материалов в хирургии пищевода.

Среди различных заболеваний пищеварительного тракта особую сложность представляет лечение больных с химическими ожогами и рубцовыми стенозами пищевода. Неуклонный рост количества пострадавших от этих заболеваний обусловлен широким внедрением продуктов бытовой химии. Значительно увеличился удельный вес детей, получивших ожоги пищевода из-за случайных отравлений. Химические заболевания пищевода являются тяжелым видом заболеваний, которые дают высокий процент смертности вследствие возникновения различных осложнений. Основным методом лечения ожогов и сужений пищевода является бужирование, т.е. периодическое введение в пищевод эластичных трубок различного диаметра или протягивание за нитку олив разных размеров. Однако метод бужирования имеет ряд недостатков. Буж, вводимый в просвет пищевода, травмирует регенирующий эпителий и тем самым удлиняет сроки заживления язвенных поверхностей на слизистой оболочке пищевода. Использование бужа способствует обострению воспалительного процесса, появлению вторичных рубцов, а иногда вызывает разрывы и прободения. Лечение бужированием является продолжительным, многие больные переносят его болезненно.

Существенные недостатки метода бужирования стимулировали исследования по созданию полимерных имплантатов в виде трубок, которые вводились в просвет пищевода на длительное время. Сначала для этих целей применялись резиновые, а позднее полихлорвиниловые трубки, которые оставляли в просвете пищевода на несколько дней или недель. Принцип лечебного действия состоял в том, что при постепенном увеличении диаметра трубок в течение длительного времени достигалось дилатационное действие [5]. В качестве материала для приготовления трубок использовали полиэтилен, синтетический каучук, поливинилхлорид. Успешно применялись в клинике перитональные трубки, изготовленные из гетерогенной брюшины крупного рогатого скота [6].

В качестве материала для аллопластики пищевода японскими учеными были предложены трубки из силикона, покрытого тонким слоем коллагена [7,8]. Применение этого природного полимера способствовало эпителизации ткани и стимулировало заживление ожоговой поверхности. При хирургическом лечении повреждений пищевода применялись трубки, изготовленные из полиэтилентерефталата, политетрафторэтилена, силастика и полиуретана [9]. Показано, что регенерация поврежденного пищевода при применении трубок из полиуретана идет быстрее, чем при использовании других полимеров. На основе смеси полиуретана и полилактида были получены микропористые, биodeградируемые протезы пищевода, которые в эксперименте на кроликах показали хорошие результаты [10]. Отмечено, что микропористость материала играла значительную роль в процессе приживания протеза. Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее перспективным полимером для аллопластики пищевода является полиуретан, обладающий высокой биосовместимостью.

На основе пенополиуретана разработан ряд устройств, предназначенных для лечения химических ожогов и рубцовых стенозов пищевода. Так, трубка-протез для интубации пищевода, имеет в проксимальной части коническое расширение, а в местах предполагаемых физиологических расширений - продольные разрезы, проходящие по периметру устройства [11]. Данная конструкция трубки позволяет сохранить перистальтику пищевода при прохождении пищи, обеспечивает хорошую эвакуацию пищи в желудок, стабильную фиксацию в пищеводе, хорошую каркасную функцию.

Для лечения глубоких ожогов пищевода предложена трубка-протез из пенополиуретана [12], имеющая на одном конце коническое воронкообразное расширение с перфорацией, а основная часть трубки спиралевидно рассечена. Наличие перфорационных отверстий препятствует застыванию пищи и слюны между трубкой и слизистой пищевода в начальном его отделе. Наличие спиралевидного расширения позволят трубке в процессе лечения принять форму пищевода, что способствует хорошей эвакуации пищи за счет прохождения перистальтической волны. Концы трубки выполнены монолитными для следующих целей: проксимальный конец – для придания определенной жесткости в области глоточного жома, а дистальный – для выполнения каркасной функции в области кардии и предотвращения пропитывания имплантата желудочным содержимым. Использование в качестве материала для изготовления протеза биодеструктируемого полиуретана дает возможность не удалять имплантат из пищевода в виду того, что трубка подвергается биодеструкции, прорастает грануляционной тканью и замещается соединительнотканными волокнами.

Другая конструкция искусственного пищевода выполнена в виде трубки с раструбом, позволяющей предупредить сдавливание дыхательных путей [13]. Продольный участок стенки трубки выполнен уплощенным и соответственно ему в расширенной части имеется конусовидный вырез, большее основание которого направлено к открытому торцу раструба. Предложенная конструкция трубки устраняет возможность сдавливания дыхательных путей за счет более плотного прилегания имплантата к слизистой пищевода. При использовании трубки появляется возможность проведения лечения непосредственно под глоточным кольцом, отпадает необходимость в применении частых бужирований и наложении лечебной гастростомы.

С целью предотвращения заброса желудочного содержимого при длительной интубации пищевода разработаны различные виды антирефлюксных устройств [14,15]. Они представляют собой эластичные лепестки, закрепленные на дистальном конце пищеводной трубки по ее окружности. В устройствах центр тяжести лепестков смещен от основания к вершине за счет наличия металлических и полимерных утяжелителей. Лепестки могут быть также снабжены магнитами с разноименными полюсами.

Разработана конструкция пищевода бужа из полиуретана, содержащего последовательно соединенные рабочие и соединительные звенья, в котором рабочие звенья выполнены эластичными и с осевыми отверстиями, причём каждое предыдущее звено имеет на торцевой части выемку под рабочий конец последующего, а соединительные элементы

выполнены в виде колец или магнитной крошки, размещённых в толще рабочих концов звеньев, начиная со второго, и магнитных колец, расположенных в торце рабочих звеньев [16]. При этом диаметр каждого последующего рабочего звена больше диаметра предыдущего. Разработанная конструкция позволяет уменьшить количество сеансов бужирования, увеличить надёжность работы бужа за счёт герметичного магнитного контакта, быстро осуществить стерилизацию по окончании процесса бужирования.

В качестве полимера для изготовления протезов пищевода был использован биосовместимый и биодеструктурируемый полиуретан, полученный на основе полиоксипропиленгликоля и толуилендиизоцианата. Для придания имплантатам бактериостатического действия в полиуретан вводили антибиотик широкого спектра действия канамицин. При исследовании динамики высвобождения канамицина в раствор Рингера-Локка было показано, что диффузия препарата зависит от способа иммобилизации. Так, при введении канамицина в протез путем сорбции из раствора антибиотика высвобождение препарата происходит на 70-80% в течение 3-4 суток, а при введении канамицина на стадии синтеза полиуретана препарат выходит из протеза на 60-70% в течение 10-12 суток. За это время обеспечивается необходимая стерильность, исключается инфицирование имплантата, выделяющийся антибиотик подавляет микробную флору в окружающих тканях.

С целью ускорения заживления ожоговой поверхности в полиуретановые имплантаты вводили пентоксил. Этот препарат, представляющий собой 5-оксиметил-4-метилурацил, широко используется для стимулирования клеточного роста в различных тканях и оказывает противовоспалительное действие. Пентоксил вводили в полиуретан в виде порошка на стадии синтеза полимера. Содержание препарата в протезе составляло 0,2-0,3 г на 1 г полимера. При исследовании динамики высвобождения пентоксила в среды, моделирующие биологические, было установлено, что количественный выход препарата происходит в течение 5-7 суток. Показано, что процесс высвобождения канамицина и пентоксила описывается законом Фика и происходит согласно кинетике первого порядка, т.е. зависимость выхода препаратов от квадрата времени имеет линейный характер. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введенные в состав пищеводных имплантатов лекарственные вещества выделяются в окружающую среду в течение длительного периода времени. Медленная диффузия из полиуретановых протезов позволит оказать пролонгированное лечебное действие непосредственно на стенки пищевода [17,18].

Клинические испытания метода продленной интубации с помощью разработанных полиуретановых имплантатов показали, что их использование при глубоких ожогах и стенозах пищевода позволяет значительно улучшить проходимость пищевода, исключить необходимость процесса бужирования, обеспечить местное лечебное действие и энтеральное питание. Общий срок активного лечения детей сокращается в 2-3 раза и не превышает 2-3 месяцев, тогда как при профилактическом бужировании дети могут лечиться 1,5-2 года. По сравнению с традиционными способами лечения интубация пищевода с помощью полиуретановых имплантатов имеет следующие преимущества: полимерные трубки обеспечивают длительный и равномерный лечебный эффект непосредственно на стенке пораженного пищевода; наличие антибактериальных препаратов препятствует развитию инфекции в самом эндопротезе, что является недостатком многих существующих трубок; мягкая эластичная консистенция полимера исключает возможность образования некрозов от сдавливания; микропористая структура полиуретана способствует быстрому приживлению имплантата; наличие антирефлюксных устройств предотвращает заброс желудочного содержимого в просвет трубки; конструктивные особенности трубок обеспечивают самостоятельное энтеральное питание [19,20].

Таким образом, краткий обзор литературных данных свидетельствует о несомненной перспективности применения полимерных биоматериалов при хирургическом лечении поврежденных пищевода.

#### Литература

1. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. Алматы:Комплекс. 2000. 220 с.
2. Исаков Р.М., Батырбеков Е.О., Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А., Жубанов Б.А. Полимерные биоматериалы. Алматы:Print-S. 2006. 273 с.
3. Пхакадзе Г.А. Биодеструктурируемые полимеры. Киев:Наукова думка.1990. 160 с.
4. Липатова Т.Э., Пхакадзе Г.А. Полимеры в эндопротезировании. Киев:Наукова думка, 1983. 160 с.
5. Вануян Э.И., Тошаков Р.А. Лечение ожогов и рубцовых сужений пищевода. М.:Медицина. 1971. 164 с.
6. Загарских М.Г. Лечение химических ожогов пищевода у детей. Кишинев. 1972. 96 с.
7. Kawamura I., Sato H., Ogoshi K. et al. Experimental studies on an artificial esophagus using a collagen-silicone copolymer // Jpn. J. Surg. 1983. V 13. P. 358-367.
8. Ike O., Shimizu Y., Okada T. et al. Neoesophageal epithelization on an artificial esophagus with collagen layer structure // Clinical Implants Materials. Elsevier Sci. Pub.:Amsterdam. 1990. P. 621-626.
9. Hepp W., Sure I., Planck H. et al. Plastic material in the esophagus surgery: with polyurethanes possibility // Polyurethane in Biomedical Engineering. Ed. By Planck H., Egbers G., Syre I. Elsevier Sci. Pub.: Amsterdam. 1984. P. 333-361.
10. Fenglin W., Niewenhuis P., Gogolevski S. et al. Oesophageal Prosthesis // Ibid. P. 317-332.
11. А.С. № 1600785 СССР. Трубка-протез для интубации пищевода // Кожаканов К., Джаксон В.Л., Батырбеков Е.О. и др. Оpubл. 23.10.90.
12. А.С. № 1801412 СССР. Устройство для лечения ожогов пищевода // Ормантаев К.С., Батырбеков Е.О., Кожаканов К. и др. Оpubл. 15.03.93.
13. А.С. № 1694147 СССР. Устройство для интубации пищевода // Ормантаев К.С., Кожаканов К., Батырбеков Е.О. и др. Оpubл. 30.11.91.
14. А.С. № 1680215 СССР. Антирефлюксное устройство для пищеводной трубки // Джаксон В.Л., Кожаканов К., Батырбеков Е.О. и др. Оpubл. 30.09.91.
15. А.С. № 1780763 СССР. Антирефлюксное устройство для пищеводной трубки // Ормантаев К.С., Джаксон В.Л., Батырбеков Е.О. и др. Оpubл. 15.12.92.
16. Предпатент Республики Казахстан № 13393. Пищеводный буж / Жубанов Б.А., Батырбеков О.Е. // Оpubл.15.09.2003г.
17. Батырбеков Е.О., Рухина Л.Б., Мошкевич С.А., Джаксон В.Л. и др. Применение полиуретановых протезов в хирургии пищевода // Синтетические полимеры медицинского назначения». Киев.1989.С. 171-172.
18. Zhubanov B.A., Baturbekov E.O., Rukhina L.B., Moshkevich S.A., Jackson V.L., Ormantaev K.S. Release of drugs from segmented polyurethanes // 33<sup>rd</sup> IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Book of Abst. Montreal. Canada. 1990. S. 3.4.3.
19. Baturbekov E.O., Rukhina L.B., Moshkevich S.A., Zhubanov B.A. Evaluation of segmented polyurethanes as biomaterial for artificial oesophagus // Abst. of 9<sup>th</sup> Europ. Conf. on biomaterials. Chester. UK. 1991. P. 127.
20. Baturbekov E.O., Rukhina L.B., Zhubanov B.A. Experimental and clinical study of polyurethane for use as artificial oesophageal prosthesis // 5<sup>th</sup> European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials. EPF-94. Abstract Book. Basel. Switzerland. 1994. P. 2. 24.

*Поступила 04 февраля 2008 г.*

## **ЭКОЛОГИЯ**

### **ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В ДОЗЕ 6ГР И ЦЕМЕНТНОЙ ПЫЛИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

**Ильдербаев О.З.**

*Семипалатинская государственная медицинская академия, Республика Казахстан*

Получены результаты о роли свободнорадикального окисления при комбинированном воздействии ионизирующего излучения и цементной пыли в эксперименте. Выявлено повышенное содержание диеновых конъюгатов и малонового диальдегида почти во всех исследуемых клетках.

*Ключевые слова:* ионизирующее излучение, пневмокониоз, свободнорадикальное окисление.

Одним из основных, но неспецифических звеньев действия радиации на живой организм, является активация свободнорадикальных процессов, на фоне которых интенсифицируется перекисное окисление липидов. Радиоэкологическая характеристика участков в районе аварии на ЧАЭС и территорий с повышенным радиационным фоном в Республике Коми существенно различается по химическому составу радионуклидов и времени действия радиационного фактора, обнаружены однотипные изменения липидов и активности ферментов дегидрирования в тканях диких грызунов, в то время как степень их выраженности существенно выше у животных из зоны аварии. В течение восьми лет после аварии в тканях мышевидных грызунов не произошло полного восстановления на клеточном уровне. Состояние системы регуляции ПОЛ и процессов дегидрирования в органах диких грызунов и высокая их чувствительность к хроническому действию радиации могут служить основой для раннего прогнозирования биологических эффектов и отдаленных последствий радиоактивного загрязнения в природной среде [1]. Отдаленными эффектами облучения чаще всего являются возникновение лейкозов и злокачественных опухолей. Выяснилась также, что действие радиации на здоровье может зависеть от продолжительности воздействия: одна и та же доза радиации, получаемая за короткий промежуток времени, вызывает меньше поражений, чем доза, полученная за длительный период [2].

Исследования отдаленных последствий воздействия ионизирующих излучений на здоровье населения являются актуальными в Казахстане. Это определяется тем, что значительная часть территории республики, прежде всего Семипалатинская, Восточно-Казахстанская, Павлодарская и Карагандинская области подвергались выпадению локальных радиоактивных осадков вследствие проведения ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне, а проживающее на этих территориях население подвергалось воздействию внутреннего и внешнего облучений [3].

Биологическое действие радиации заключается в ионизации и возбуждении атомов и молекул в органах и тканях с последующим образованием высокоактивных радикалов и перекисей. Первые 3 фазы протекают на молекулярном уровне за ничтожно малые



промежутки времени и вызывают химические изменения молекул в органах и тканях. В 4-й фазе (биологической) эти изменения трансформируются в нарушения в клетках, органах и организме в целом. Указанные процессы, разумеется, имеют место при любой дозе облучения и могут быть обусловлены не только облучением, но и действием многих других нерадиационных факторов [4]. В основе ряда патологических состояний, в том числе облучения, связаны с выраженной инициацией процессов свободнорадикального окисления [5]. В настоящее время изучены механизмы срочной системы неспецифической адаптации на клеточном и субклеточном уровнях после радиационного поражения. При этом нарушение регуляции метаболических процессов в клетках, может быть не только следствием, но и важнейшим звеном патогенетических механизмов лучевого поражения [6]. Воздействие ионизирующего излучения характеризуется значительной активацией процессов СРО. Было установлено, что ионизирующая радиация приводит к увеличению концентрации свободных радикалов в различных органах и тканях [7, 8]. Несмотря на большое число экспериментальных и клинических исследований, нет ясного представления об изменениях состояния свободнорадикального окисления, что свидетельствует о необходимости изучения биохимических аспектов адаптационного процесса, в частности, биохимии иммунокомпетентных органов. В физиологических условиях ПОЛ ограничивается антиоксидантной защитой, срыв которой может происходить при воздействии вредных факторов [9, 10]. Учитывая важность данной системы в формировании патологического процесса нам представляется интересной ее роль в формировании патологического процесса у животных в отдаленном периоде при комбинированном воздействии.

**Цель исследования:** Изучение в эксперименте роли свободнорадикального окисления в тканях надпочечников и иммунокомпетентных органах и клетках в отдаленном периоде при комбинированном воздействии сублетальной дозы гамма-излучения (6Гр) и цементной пыли в эксперименте.

**Материал и методы исследования:** Для решения поставленной цели нами выполнены эксперименты на 40 беспородных половозрелых белых крысах самцах весом  $180 \pm 20$  гр., которые были подразделены на 3 группы: I группа- интактные ( $n=10$ ), II группа-затравленные цементной пылью ( $n=15$ ) и III группа - затравленные+облученные ( $n=15$ ). Во II и III группах у животных моделировали пневмокониоз методом Е.Н.Городенской, в модификации В.И.Парашиной [11]. Животных III группы облучали за 90 суток до исследования на радиотерапевтической установке АГАТ-РМ  $Co^{60}$  однократно по 6 Гр. У всех животных определяли состояние перекисного окисления липидов в различных органах и клетках. Для исследования выделяли лимфоциты из периферической крови и готовили гомогенаты из печени, селезенки, тимуса, лимфатических узлов тонкого кишечника и надпочечников. В них определяли содержание диеновых конъюгатов (ДК) и малонового диальдегида (МДА) по методу В.Б.Гаврилова, М.И.Мешкорудной (1983); С.Г.Конюховой и соавт. (1989). Полученные результаты исследования обрабатывались общепринятыми методами вариационной статистики с вычислением критериев Стьюдента.

**Результаты исследования и обсуждение:** Как показали исследования (рис. 1) при воздействии цементной пыли концентрация ДК увеличивается в лимфоцитах периферической крови с  $0,29 \pm 0,03$  до  $1,02 \pm 0,12$  ( $p < 0,001$ ) и в тимусе с  $0,49 \pm 0,04$  до  $1,76 \pm 0,27$  ( $p < 0,01$ ). У животных после пылерационного воздействие концентрация ДК в лимфоцитах периферической крови значительно, почти 3,6 раза, превышала контрольные значения ( $p < 0,001$ ). При сравнении со II группой достоверно не менялись. В тимусе отмечена повышения по сравнению с показателем контрольной группы до  $0,90 \pm 0,12$  ( $p < 0,05$ ). При сравнении со II группой отмечено снижение в 1,9 раза ( $p < 0,05$ ). Уровень ДК в надпочечниках у животных после запыления достоверно не изменяется, но имеется тенденция к увеличению концентрации с  $1,19 \pm 0,11$  до  $1,45 \pm 0,11$  ( $p > 0,05$ ), а со стороны селезенки существенные изменения не наблюдались, где содержание ДК почти соответствовало контрольным величинам. У животных III группы, подвергавшихся комбинированному воздействию,

отмечена такая же картина, т.е. достоверное изменение не отмечено. В надпочечниках уровень ДК увеличивается с  $1,19 \pm 0,11$  до  $1,98 \pm 0,05$  ( $p < 0,001$ ), при сравнении со II группой отмечено достоверное увеличение в 1,4 раза ( $p < 0,01$ ).

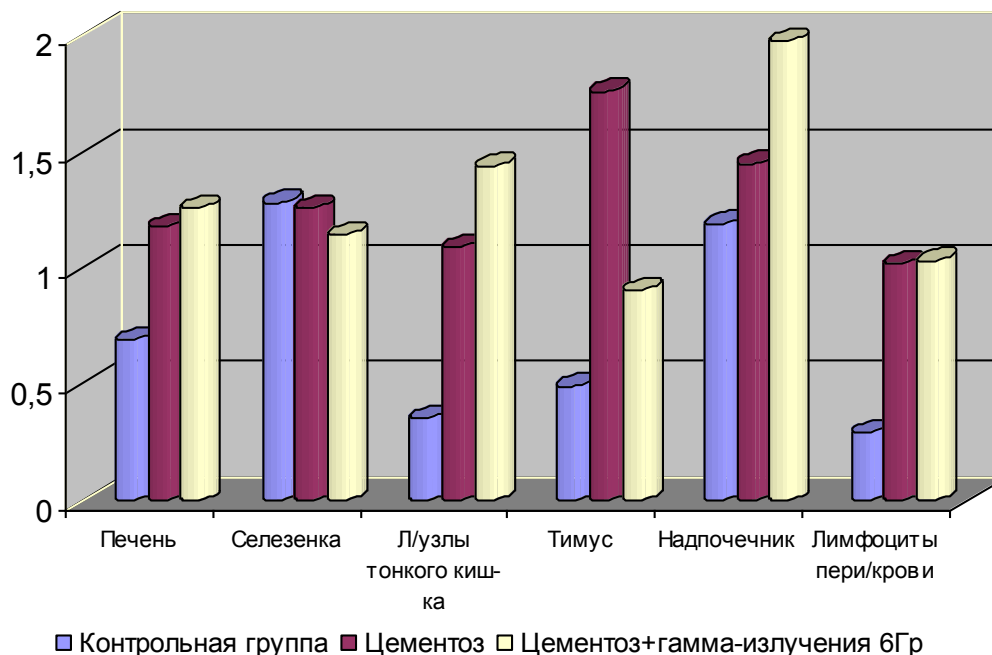


Рисунок 1 Влияние цементной пыли и общего гамма-излучения в дозе 6 Гр на содержание диеновых конъюгатов

Исследование первичных продуктов ПОЛ в печени и лимфоузлах показало, что содержание диеновых конъюгатов в печени увеличено с  $0,69 \pm 0,05$  до  $1,18 \pm 0,17$  ( $p < 0,05$ ), в лимфоузлах с  $0,35 \pm 0,03$  до  $1,09 \pm 0,12$  ( $p < 0,001$ ), примерно в 3 раза ( $P < 0,001$ ). Концентрация ДК в печени у животных III группы увеличена в 1,8 раза, т.е. до  $1,26 \pm 0,09$  ( $p < 0,001$ ), в лимфоузлах повышена почти 4,1 раза, т.е. до  $1,44 \pm 0,14$  ( $p < 0,001$ ). Полученные результаты свидетельствуют о том, что при воздействии пылерадиационного и пылевого факторов активируется свободнорадикальное окисление, возможно это связано со снижением активности антиокислительных ферментов в большинстве изучаемых органов. Как известно, в основе активации перекисного окисления липидов лежит чрезмерная генерация активных форм кислорода, превышающая физиологические возможности антиоксидантных систем, поступающая после истощения ферментных систем, а также сочетание этих механизмов в случае действия лучевого фактора, определяемое, с одной стороны, массивной гибелью радиочувствительных клеток организма и потерей антиоксидантов, а с другой – активной генерацией инициаторов ПОЛ [12, 13]. В соответствии со структурно-метаболической теорией А.М.Кузина [14], ведущую роль в формировании радиационного эффекта играет иницированная поглощенной энергией активация свободнорадикальных процессов [15], приводящая к пероксидации липидных комплексов биомембран, окислительной модификации транспортных липопротеинов, белковых молекул, РНК и ДНК [16].

При воздействии цементной пыли в клетках лимфоузлов тонкого кишечника и в тканях надпочечников содержание МДА оставалось на уровне контрольных величин, но (рис. 2) наблюдалась некоторая тенденция к повышению в клетках лимфоузлов на 19% ( $p > 0,05$ ), в тканях надпочечников - на 29% ( $p > 0,05$ ). При комбинированном воздействии в клетках лимфоузлов уровень МДА увеличен на 60% ( $p < 0,001$ ), а в тканях надпочечников - почти в 2,6 раза ( $p < 0,01$ ), по сравнению со II группой уровень МДА в лимфоузлах увеличивается на 59,3% ( $p < 0,001$ ), в тканях надпочечников на 50% ( $p < 0,05$ ). Достоверное повышение содержания данного показателя отмечается в лимфоцитах периферической крови с  $0,072 \pm 0,003$  до  $0,081 \pm 0,003$  ( $p < 0,05$ ) во II группе, до  $0,29 \pm 0,02$  ( $p < 0,001$ ) в III группе; в тканях

печени с  $0,14 \pm 0,01$  до  $0,19 \pm 0,01$  ( $p < 0,05$ ) во II группе, до  $0,25 \pm 0,02$  ( $p < 0,001$ ) в III группе; в тканях тимуса отмечено увеличение содержания МДА с  $0,031 \pm 0,003$  до  $0,047 \pm 0,004$  ( $p < 0,05$ ) во II группе, в III группе до  $0,08 \pm 0,01$  ( $p < 0,01$ ). По содержанию МДА со стороны селезенки существенных изменений нами не наблюдалось как во II, так и в III группах, где содержание МДА почти соответствовало контрольным величинам ( $p > 0,05$ ).

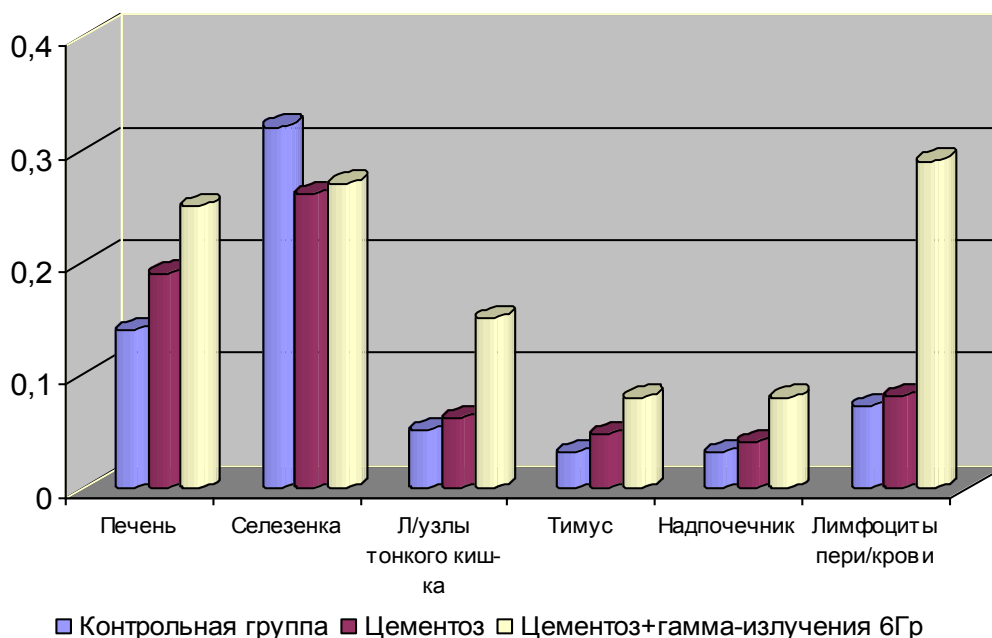


Рисунок 2 Влияние цементной пыли и общего гамма-излучения в дозе 6 Гр на содержание малоновых диальдегидов

Первичные продукты свободнорадикального окисления, присутствующие в норме в организме в невысоких концентрациях оказывают физиологическое действие, заключающееся в обратимых гидрофильно-гидрофобных превращениях жирнокислотных остатков мембранных фосфолипидов и изменением функционального состояния биомембран, обратимой инактивации мембрано-связанных ферментов, что нами наблюдалось при действии пылевого фактора в тканях селезенки и надпочечников, при комбинированном воздействии пыли и ионизирующего излучения в отдаленном периоде в тканях селезенки. Вторичные продукты свободнорадикального окисления оказывают более повреждающее действие, что нами было отмечено во всех исследуемых объектах, кроме селезенки.

**Выводы:** Таким образом, полученные данные показывают, что в отдаленном периоде у крыс при комбинированном воздействии гамма-облучения 6 Гр и цементной пыли повышается содержание ДК и МДА почти во всех исследуемых клетках, свидетельствующие об угнетении системы антиоксидантной системы организма.

#### Литература:

1. Кудяшева А.Г. Состояние процессов перекисного окисления липидов и дегидрирования у грызунов в зонах радиоактивного загрязнения. // VII международный экологический симпозиум «Урал атомный, Урал промышленный». Тезисы. Екатеринбург, 1999. – С.82-84.
2. Яблоков А.В. Атомная мифология. «Заметки эколога об атомной индустрии», 1995.
3. Розенсон Р.И. Особенности иммунопатогенеза респираторных аллергозов у населения региона, подвергавшегося выпадению локальных радиоактивных осадков. – Автореф. дисс. док. – СПб.: 1997. – 34с.
4. Радионуклидное загрязнение окружающей среды и здоровье населения // Под ред. Василенко И.Я., Булдакова Л.А. – М., 2004.
5. Москалев Ю.А., Стрельцова В.Н. Отдаленные последствия радиационного поражения: Неопухолевые формы: (Итоги науки и техники. Сер. Радиационная биология. Т.6). М., 1987).
6. Мусагалиева Г.М., Утешев А.Б. Катехоламины и радиация. // Наука, Казахская ССР. 1988. – 120с.
7. Барабой В.А., Чеботарев Е.Е. // Радиобиология. – 1986. – №5. – С.591-597.
8. Журавлев А.И. Биоантиокислители в регуляции метаболизма в норме и патологии. – М., 1982. – С.3-36.

9. Rao P.S., Mueller H.S. Lipid peroxidation and acute myocardial ischemia // Adv Exp Med Biol. –1993. –161. –P.347-363.
10. Перекисное окисление и радиация / Под ред. В.А. Барабой. –Киев, 1991.
11. Гадаскина И.Д. Методы изучения экспериментальных пневмокониозов. В кн.: Воспроизводство заболеваний у животных для экспериментально-терапевтических исследований. Л., 1954.
12. Меерсон Ф.З., Пшенникова М.Г. Адаптация к стрессорным ситуациям и физическим нагрузкам. «Медицина», Москва, 1988. -150с.
13. Усенова О., Жетписбаев Б., Сайдахметова А. и др. Особенности состояния перекисного окисления липидов в отдаленном периоде после фракционированного гамма-облучения. // Астана медициналык журналы. 2006. №2. с.114-117.
14. Кузин А.М. Структурно-метаболическая теория в радиобиологии. –М.: Наука, 1986. -284с.
15. Бурлакова Е.Б., Алесенко А.В., Молочкина Е.М. Биооксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте. –М.: Наука, -1975. -214 с.
16. Хансон К.П., Комар В.Е. Молекулярные механизмы радиационной гибели клеток. –М.: Энергоатомиздат, -1985. -152 с.

*Поступила 30 октября 2007 г.*

## **МЕТОДОЛОГИЯ ЛОГИСТИКИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ**

**Муқанов А.К.**

*Казахский Национальный Технический Университет имени К.И. Сатпаева*

В статье приводятся логистические методы принятия решений в чрезвычайных ситуациях.

КазНТУ имени К.И. Сатпаева совместно с Департаментом по ЧС г. Алматы проводит комплексные научные исследования общих проблем предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций (ЧС). Разработана новая идеология противодействия авариям и катастрофам на основе научного направления **логистики ЧС**. Это позволило разработать рекомендации по применению логистических интегральных систем предупреждения и ликвидации ЧС и завершить разработку механизма практической реализации стратегии управления рисками [1].

Разрабатываемая система предусматривает перевод государственной политики страны в области защиты населения и территорий от первого этапа развития (концепция "реагировать и спасать") ко второму этапу (концепция "рассчитать и предупредить"), обеспечивающая достижение приемлемого уровня безопасности без чрезмерных финансовых затрат.

Объектом изучения логистики являются материальные, людские и соответствующие им сервисные финансовые и информационные потоки. Эти потоки на своем пути от первичного источника до населения проходят различные производственные, транспортные, складские звенья.

При традиционном подходе задача по управлению материальными потоками в каждом звене решается обособленно с применением общеизвестных методов принятия решений. Эти методы продолжают применяться и при логистическом подходе к управлению материальными потоками. Однако переход от изолированных разработок самостоятельных систем к логистическим интегральным системам требует расширения методологической базы управления материальными потоками [2].

К основным методам применяемых в логистике ЧС следует отнести методы системного анализа, кибернетику и прогностику, методы теории исследования операций, методы моделирования. Методологической основой сквозного управления материальными потоками

является системный подход, принцип реализация которого в концепции логистики ЧС поставлен на первое место.

Системный подход – это направление методологии нужного познания, в основе которого лежит рассмотрение объекта как комплекса взаимосвязанных подсистем, объединенных общей целью, раскрываемых интегрированные свойства, внутренние и внешние связи, что позволяет исследовать трудно наблюдаемые свойства и отношения в объектах.

Широко применялись известные методы анализа риска, основанные на математической теории вероятности, математическая логика и так называемые полуаналитические подходы. В зависимости от решаемых задач для получения оптимальных решений применялись линейное и нелинейное программирование, классических формулировок минимаксных оптимизационных задач и систем дифференциальных уравнений.

Некоторые задачи планирования связаны с принятием ряда последовательных и поэтапных решений. Для решения таких задач используются методы *динамического программирования*, в основе которых лежит совокупность приемов, позволяющих находить оптимальные решения, основанные на вычислении последствий каждого из принятых решений и выработке оптимальных стратегий для последующего решения.

Кроме методов математического программирования, в решении планово-экономических задач находят применение методы, созданные в прикладной математике. Эти методы базируются на теории вероятностей, математической статистике и теории массового обслуживания. При построении *стохастических моделей* исходят из вероятностной трактовки экономического процесса и его параметров. При этом каждой входящей в модель величине приписывается не одно какое-либо число, а указывается вероятностный закон распределения значений этой величины и характеристики этого распределения (математическое ожидание, дисперсия и т.д.).

Широкое применение в логистике имели различные методы моделирования, т.е. исследования логистических систем и процессов путём построения и изучения их моделей. В логистике ЧС как способ исследования логистических систем была применена известная научная концепция комплексного численного моделирования сложных систем с использованием базовых моделей механики сложных сред, численных методов механики и гибридных методов математической оптимизации.

Суть концепции численного моделирования систем ЧС и средств их технической диагностики заключается в построении и численном анализе комплекса взаимосвязанных математических моделей:

- функционирования промышленных сетей в аварийных ситуациях;
- планирование и управление материальными потоками ЧС в аварийных ситуациях;
- технологий и аппаратных средств диагностики состояния природных систем;
- зарождение и процесс воздействия на население и территорию природных ЧС;
- вредных воздействий промышленных систем на людей и окружающую среду в аварийных ситуациях.

Взаимосвязь между моделями внутри комплекса осуществляется путем взаимного формирования краевых условий и модификаций общей базы данных.

В отличие от широко применяемых в настоящее время методов расчета промышленных объектов, здесь, при переходе от базовых моделей механики сплошных сред к математическим моделям конкретных конструкций и физических процессов, применяется правило минимизации количества и глубины принимаемых упрощений и допущений. Целью применения этого правила является максимальное сохранение исходной теоретически и экспериментально обоснованной аппроксимации реальных физических процессов базовыми математическими моделями механики сплошных сред.

Данная концепция высокоточного математического моделирования сложных природных и промышленных систем также предполагает построение с использованием современных методов нелинейного и динамического программирования гибридных

оптимизационных математических моделей алгоритмов их численного анализа. Гибридные оптимизационные модели и алгоритмы их анализа используются для прогнозирования и планирования превентивных мероприятий и уменьшения его воздействия на население и окружающую среду. Они позволяют в реальном времени исследовать с высокой точностью аварийные ситуации. Под высокой точностью здесь подразумевается максимально возможное удовлетворение современных требований к достоверности результатов моделирования, предъявляемых специалистами МЧС.

Перспективное развитие численного моделирования природных систем можно определить в виде трёх обобщенных научных направлений на базе широкого применения методов математического моделирования:

- комплексная оценка состояния сложных природных и промышленных систем для разработки мероприятий по повышению их безопасности, включая предотвращение аварий, смягчения вредных воздействий на человека и окружающую среду;
- оценка возможности аварий и катастроф, в том числе расследования и научное обоснование причин, механизмов развития и последствий реальных аварий;
- оптимальное и безопасное управление полным спектром режимов материальных потоков ЧС.

Математическое моделирование сложных природных систем для комплексной оценки их состояния основано на построении и численном анализе взаимосвязанных моделей механики сплошных сред и широком применении методов математической оптимизации. Снижение энергетических и финансовых затрат базируется на гибридном применении динамического и нелинейного программирования, дополненного элементами качественной теории обыкновенных дифференциальных уравнений.

Эти научные направления были развиты и реализованы в виде:

- универсального программно-математического комплекса «CorNet», позволяющего проводить высокоточный анализ и оптимизацию полного спектра аварий и катастроф;
- вычислительной технологии «CorNet» для построения компьютерных симуляторов материальных потоков ЧС, предназначенных для повышения безопасности и оптимального управления полным спектром режимов ЧС природного и техногенного характера.

Для построения моделей осуществлялась математическая формализация описания рельефа местности, природных явлений и др., протекающих в них физических процессов и технологии их эксплуатации. При математической формализации режимов функционирования конкретной природной системы обязательно использовался опыт эксплуатации, накопленный персоналом данного предприятия и органами МЧС.

Для углубленного исследования процессов функционирования природных систем, достоверного прогнозирования режимов материальных потоков ЧС и оптимального управления ими целесообразно применять гибридные математические модели, описывающие изменения состояния природных явлений и процессы транспортирования материальных потоков ЧС в зависимости от режимов работы органов МЧС, природных факторов, вмешательства третьих лиц и т. д.

Компьютерная реализация рассмотренной выше научной концепции приводит к построению так называемых высокоточных компьютерных динамических и прочностных симуляторов функционирования материальных потоков ЧС.

Компьютерный симулятор условно представляется в виде композиции трех основных элементов. Первым элементом является построенная из универсальных сегментов *расчетная схема* техносферы, минимально отличающаяся от полной топологии реальной сети с учетом размещения ее конструкции, условий прокладки и т. д.

Второй элемент – это *база данных*, содержащая исходную и оперативную информацию об изменяющейся во времени топологии сети, параметрах рельефа местности, технологических режимах и правилах управления материальными потоками ЧС для конкретного объекта ЧС. Третьей частью компьютерного симулятора является *программно-*

*математический комплекс, оперирующий двумя первыми элементами.* Часто данный программно-математический комплекс называют расчетным ядром компьютерного симулятора.

В качестве дополнительного элемента в расчетное ядро симулятора входит *компьютерная интерфейсная оболочка*, имитирующая работу реальных пультов управления в диспетчерских центрах органов МЧС в привычной для диспетчеров визуальной форме.

В разделе изложена методика экспериментальных исследований (табл. 1). Опыты проводились в лабораториях КазНТУ имени К.И. Сатпаева, полигонах Департамента по ЧС г. Алматы и ущелье реки Б. Алматинка. Характеристики параметров и процессов ЧС определялись по общепринятым методикам.

Таблиц 1 – Методика экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования	Ущелье реки Б.Алматинка Полигонах ДЧС г.Алматы
Теоретические исследования	Расчет количественная оценка риска
Лабораторные исследования	Экспериментальная установка «Имитатор землетрясений»
Прогнозные исследования	Расчет землетрясения в г.Алматы, силой 8 баллов
Техногенная авария	Пожар на Атырауском НПЗ
Природные катастрофы	Анализ Луговского землетрясения в 2003 г. в Жамбылской области

Таким образом, переход от изолированной разработки в значительной степени самостоятельных систем к интегрированным логистическим системам требует расширения методологической базы управления материальными потоками.

**Литература:**

1. Муканов А.К. Логистика чрезвычайных ситуаций. // Сб. научных трудов «Безопасность жизнедеятельности». Вып.2. – Алматы, КазНТУ, 2005. –С. 146-148.
2. Васильев Г.А. и др. Логистика. - М.: Экономическое образование, 2001.

*Поступила 14 января 2008 г.*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОСМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ В КАЗАХСТАНЕ**

**Халиков Д.К., Шарипханов С.Д., Муканов А.К.**  
*Департамент по чрезвычайным ситуациям г. Алматы МЧС РК*  
**[dchs\\_alm60@mail.ru](mailto:dchs_alm60@mail.ru)**

*Описано внедрение систем космического зондирования земли для осуществления мониторинга и прогнозирования ЧС природного и техногенного характера.*

Успех развития любого процветающего государства оценивается уровнем развития и внедрения современных технологий. Буквально за несколько лет Казахстан вошел в состав немногих стран, которые имеют свои космические спутники и занимаются вопросами исследования космического пространства и использования их в нуждах экономического развития государства.

Основное предназначение наших космических проектов согласно космической стратегии государства направлено на развитие экономической, научной мощи нашего государства, а также обеспечения её безопасности.

Учитывая то, территория нашего государства подвержена риску возникновения крупных стихийных бедствий и катастроф, развитие космических систем мониторинга и прогнозирования ЧС выдвигается как одно из перспективных и актуальных направлений освоения космических технологий.

В связи возрастанием рисков возникновения ЧС и угрозой их экономике и безопасности государства в последние годы основной упор в деятельности Государственной системы предупреждения и ликвидации ЧС (ГСЧС) делается на планирование и осуществление предупредительных мероприятий.

В складывающейся обстановке проблемой номер один по предупреждению и ликвидации ЧС является недостаток оперативной и достоверной информации о ЧС, а также прогноз возникновения и развития ЧС на будущее.

В рамках проведенного структурно-функционального анализа АИУС ГСЧС Республики Казахстан была проанализирована и система мониторинга и прогнозирования ЧС республики. По результатам анализа были выработаны предложения, одна из которых о внедрении метода космического мониторинга и прогнозирования ЧС. Космический мониторинг имеет преимущества, по сравнению с другими видами мониторинга, например, перед авиа - разведкой в части более высокой оперативности и площади охвата земной поверхности, а также более низких операционных расходов, что особенно важно, если учесть экономические трудности, переживаемые республикой.

Глобальность, высокая площадная и объектовая производительность, оперативность получения и доведения в любой регион страны результатов наблюдений, широкий спектр регистрируемых параметров и ряд других свойств космических средств, позволяют обоснованно рассматривать их как один из главных и перспективных источников информации о состоянии природной среды, о сейсмических, гелиофизических, стихийных гидрометеорологических и других природных и техногенных явлениях при прогнозе и определении фактов возникновения чрезвычайных ситуаций и оценке их масштабов. [4]

Учитывая ряд характеристик и факторов, таких как географическое положение, площадь, вероятности возникновения определенных видов ЧС и др. применительно для Казахстана, были разработаны функциональные задачи космического мониторинга и прогнозирования ЧС подлежащие автоматизации:

- прогнозирование пожарной опасности и последствий чрезвычайных ситуаций, вызванных степными и лесными пожарами, обнаружение аварий на нефтяных вышках и промышленных объектах, сопровождающихся пожарами;
- прогнозирования паводковой опасности и последствий ЧС, вызванных наводнениями, контроль территорий, находящихся в зонах морских приливов и отливов;
- контроль опустынивания территорий (интенсивная деградация почв) из-за засоления почв, ветровой и плоскостной эрозии почвенного покрова изменения климата, выявление сельскохозяйственных зон, подверженных засухе;
- обнаружение выбросов загрязняющих веществ в водоемы и моря;
- контроль распространения загрязняющих веществ вокруг промышленных зон, на нефтепромыслах, выбросов загрязняющих веществ в атмосферу городов и промышленных зон;
- слежение за таянием горных ледников, контроль и обнаружение схода селей и оползней;



- контроль и оценка последствий землетрясений;
- контроль вырубки лесных массивов.

Данные функциональные задачи являются наиболее значимыми на этапе внедрения методов дистанционного зондирования земли в Казахстане, в дальнейшем спектр этих задач может быть расширен и углублен.

Исходя из анализа существующих проблем, а также учитывая опыт использования космических систем в МЧС России [5-9] выработаны предложения по организации системы космического мониторинга чрезвычайных ситуаций Республики Казахстан:

Для организации системы космического мониторинга чрезвычайных ситуаций Республики Казахстан наиболее приемлемым вариантом можно рассматривать две технологические схемы функционирования систем космического мониторинга (СКМ) ЧС РК.

При первом варианте решение перечисленных выше прикладных задач будет осуществляться в Институте космических исследований (ИКИ) МОН РК. Результаты решения будут: поступать в Республиканский кризисный центр (РКЦ) МЧС; обрабатываться в соответствии с требованиями Республиканского банка данных по стихийным бедствиям, крупным авариям и катастрофам в составе Республиканской автоматизированной информационно-управляющей системы (АИУС) ЧС; подключаться для просмотра, а АРМ специалиста центрального аппарата МЧС РК и другие специализированные АРМы; подвергаться специализированной обработке в соответствии с запросами Руководства МЧС РК и его структурных подразделений и передаваться в области. Анализ этих данных позволит объективно представлять ситуацию в регионах, контролировать ЧС и управлять процессом их ликвидации, своевременно принимать решения по планированию и проведению СДНР и других мероприятий. В рамках данного варианта предусматривается обязательная организация взаимодействия РКЦ, Вычислительного центра МЧС РК и Центр приема информации (ЦПИ) с целью проведения более точного мониторингового обследования территорий.

При втором варианте ИКИ передает только предварительно обработанную информацию (полуфабрикат), а решение прикладных задач мониторинга будет осуществляться в РКЦ МЧС.

Вероятно, на начальном этапе целесообразно реализовать первый вариант, а затем по мере накопления опыта работ и подготовки специалистов перейти ко второй схеме.

В любом случае для оперативного распространения и использования результатов космического мониторинга в управлении предупреждением и ликвидацией ЧС, необходимо в рамках АИУС ЧС, пунктов управления при территориальных органах МЧС, оборудованных специально разработанным программным обеспечением АРМ специалиста по управлению ЧС республиканского и местного уровня.

С учетом вышеизложенного можно рекомендовать следующую схему развертывания системы космического мониторинга ЧС РК.

На первом этапе:

Организовать космический мониторинг территории Казахстана на базе имеющегося оборудования ЦПИ ИКИ.

В рамках данной задачи необходимо отработать: технологию получения, передачи и использования, данных космического мониторинга в РКЦ и центрального аппарата МЧС;

Организовать обучение нескольких сотрудников РКЦ и центрального аппарата МЧС основным принципам проведения космического мониторинга природных и техногенных ЧС;

Провести работу по адаптации программного обеспечения и баз данных МЧС к требованиям, налагаемым технологиями мониторинга;

В рамках создаваемого, в г. Астане Национального Центра Космического Мониторинга РК, разработать Автоматизированное рабочее место специалиста МЧС РК. В рамках данной задачи отработать технологию получения, передачи и использования, данных космического мониторинга оперативной группы МЧС РК в г. Астане и ее взаимодействие с другими центральными исполнительными органами;

Ввести в эксплуатацию в составе единой АИУС ЧС, региональные центры использования данных космического мониторинга в областях республики.

В этих областях отработать в опытном режиме:

- технологию мониторинга движения облачного покрова;
- технологию мониторинга снежного покрова и контроля прохождения паводковых вод;
- технологию мониторинга и картирования лесных и степных пожаров;
- технологию приёма, передачи, использования данных космического мониторинга специалистами по ЧС местного уровня и их взаимодействие с РКЦ;
- технологию логистических автоматизированных систем управления (ЛАСУ).

Технология ЛАСУ это универсальный инструмент изучения, анализа и прогнозирования ЧС, а также подготовки и принятия управленческих решений. В рамках ЛАСУ, как правило, моделируются возможные варианты разрешения возникающих проблем, осуществляются экспертные оценки и разрабатываются возможные последствия реализации принятых решений.

В рамках данной задачи необходимо обязательное проведение работ по адаптации, доработке программного обеспечения и баз данных, используемых в областях к требованиям технологий космического мониторинга.

На следующем этапе:

расширить единую систему мониторинга ЧС на территории РК в составе АИУС ЧС в областях.

разработать технологию обнаружения и мониторинга нефтяных пятен на акватории Каспийского моря.

ввести в эксплуатацию технологию прогноза и контроль потенциальных очагов сейсмической активности на основе выделения локальных температурных аномалий.

Наконец, на третьем этапе завершить развертывание единой системы мониторинга ЧС на территории РК, включив в нее все области республики.

#### **Литература:**

1. Анализ фактов ЧС происшедших на территории РК. МЧС РК. 2006 г.
2. Постановление Правительства РК от 28 августа 1997 года N 1298 «О государственной системе предупреждения и ликвидации ЧС».
3. Ефимов А.В., Марюха В.П. Основы автоматизации организационного управления. Новогорск – 2001г. АГЗ.
4. Материалы НПК. Проблемы прогнозирования ЧС и их источников. ВНИИ ГОЧС. Москва – 2005г.
5. Создание и внедрение системы мониторинга и прогнозирования катастроф и стихийных бедствий в Российской Федерации. ВНИИ ГОЧС. Москва
6. Дурысбеков А.Ж. Выпускная квалификационная работа. «Обоснование системы космического мониторинга ЧС РК». АГЗ МЧС РФ. 2004 год.
7. Шойгу С.К., Шахраманьян М.А., Кофф Г.Л. К использованию дистанционных методов для оперативной оценки последствий опасных процессов. Проблемы безопасности при ЧС. - М.: ВИНТИ, 1992 -№9.
8. Новые информационные технологии в задачах обеспечения Национальной безопасности России. М.А. Шахраманьян. Монография- М. 2003г.
9. Предупреждение и ликвидация ЧС. (Учебное пособие для органов управления РСЧС). Под общей редакцией Ю.Л.Воробьева.— М.:Издательская фирма «КРУК», 2002.

*Поступила 21 января 2008 г.*

## РЕФЕРАТЫ

### МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

*Batyrbekova D.S.*

#### **METHODS OF THE ARTIFICIAL INTELLECT FOR MACHINE TRANSLATION OF TEXTS**

The purpose of work is consideration of tendencies of use of hardware-software complexes of machine translation in the decision of translational problems(tasks), stages of processing of the information during performance of translation and work of the person-translator.

*Батырбекова Д.С.*

#### **МӘТІНДЕРДІҢ МАШИНАЛЫ АУДАРМАСЫНА АРНАЛҒАН ЖАСАНДЫ АҚЫЛ ӘДІСТЕРІ**

Жұмыстың мақсаты - аудармашы адамның жұмысын ақпаратты қайта аударатын кезеңдерің және шешімінде мақсаттарға машиналы аударма бағдарламалық-аппараттық жиындарының қолдану беталыстарын қарау.

\*\*\*

*Grotsev D.V.*

#### **SEMANTIC WEB TECHNOLOGIES**

The paper review the semantic web technologies. Interaction of intelligent automated agents problem is shown. Defined what is the Semantic Web, given the standards to which it is based. We discuss the history, present and future applications of semantic webs.

*Гроцев Д.В.*

#### **СЕМАНТИКАЛЫҚ ТОР ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫ**

Статьяда семантикалық тор технологиясының негізі жасалған. Автоматты интеллектуалды агенттің өзара әрекеттесу праблемасы көрсетілген. Семантикалық тор дегеніміз не, ол негізделген стандарты келтіріліп анықталған. Семантикалық торының қазіргі және болашақтағы жағдайы, даму тарихы қарастырылған.

\*\*\*

*Nyissanbayeva S.*

#### **PROGRAM DEVELOPMENT OF PROCEDURE OF GENERATION AND STORAGE OF CRYPTOGRAPHIC KEYS ON BASIS MODULAR ARITHMETIC**

The program realizing model of generation and storage of keys for non-traditional cryptographic systems, used at storage and transfer of the electronic information is described.

*Нысанбаева С. Е.*

#### **МОДУЛЬДЫ АРИФМЕТИКА НЕГІЗІНДЕ КРИПТОГРАФИЯЛЫҚ КІЛТТЕРДІ ГЕНЕРЛЕУ ЖӘНЕ САҚТАУ ПРОЦЕДУРАЛАРЫНЫҢ БАҒДАРЛАМАСЫН ҚҰРУ**

Электрондық ақпаратты сақтау және тасымалдау кезінде қолданылатын дәстүрлі емес криптографиялық жүйелер үшін кілттерді генерлеу және сақтау моделін жүзеге асыратын бағдарлама сипатталған.

\*\*\*

*Ten V.D.*

#### **SEMI-DEFINABLE CRYPTOSYSTEMS**

The aim of this article is the constructing of the semi-definable poly-alphabetic cryptosystem.

Here we offer algorithms of encrypting and decrypting of such cryptosystems and consider the crypto-strength of them.

*Тэн В.Д.*

### **ТОЛЫҚ АНЫҚТАЛМАҒАН КРИПТОЖҮЙЕ ҚҰРУ**

Мақаланың мақсаты - толық анықталмаған жартылай алфавитті криптожүйе құру. Мұнда осындай криптожүйелерді шифрлау және шифрды ашу алгоритмдерді мен олардың криптоберікілігі зерттелген.

\*\*\*

*Shmygaleva T.A., Sanaupova Zh.T.*

### **THE AUTOMATED CONTROL SYSTEM OF AGENCY OF THE REAL ESTATE**

The purpose of this work is development of the automated control system intended for automation of work of the employee of agency of the real estate. The automated control system contains all the functions necessary for management by agency of the real estate, has the convenient user interface, is accompanied by viewing of photos.

*Шмыгалева Т.А., Санаупова Ж.Т.*

### **ЖЫЛЖЫМАЙТЫН МҮЛІК АГЕНТТІГІНІҢ АВТОМАТТЫҚ БАСҚАРУ ЖҮЙЕСІ**

Осы жұмысының мақсаты - жылжымайтын мүлік агенттігінің қызметкерінің жұмысын автоматизациялауға арналған автоматтық жүйесін өңдеуі. Автоматтық басқару жүйесі жылжымайтын мүлік агенттігін басқару функциялар және фотосуреттерді көру мүмкіндіктерді беретін пайдаланушының жайлы интерфейсі бар.

## **ХИМИЯ**

*Burkitbayeva B.D.*

### **THE INHIBITED PROPERTIES OF THE ISOPROPANOLE AMINATED DERIVATIVES**

The influence of the isopropanole aminated derivatives to the steel -3 corrosion- electrochemical behaviors in hydrogen sulphide containing media is investigated and the approached quantitative estimation of their private inhibition effects is carried out.

*Бүркітбаева Б.Д.*

### **ИЗОПРОПАНОЛДЫҢ АМИНДЕНГЕН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ИНГИБИРЛІК ҚАСИЕТИ**

Изопропанолдың аминденген туындыларының қаныққан күкірт сутекті 3% натрий хлоридінің ортасында болатын (Ст3) коррозиянды-электрохимиялық күйінің әсері зерттелген. Сонымен қатар жеке эффектілердің ингибирлік әсерлерінің жуық сандық бағасы жүргізілген.

\*\*\*

*Deldenkov A.A., Shumakov N.S., Turgunbayeva H.H., Mazalov I.F., Zhunusov S.M.*

### **DEVELOPMENT AND INDUSTRIAL ADOPTION OF AGGLOMERATION OF SMALL CUT FRACTION OF PHOSPHATE RAW**

Physico-chemical bases of agglomeration processes by sintering of small fractions on the grating is studied.

*Дельденков А.А., Шумаков Н.С., Тұрғымбаева Х.Х., Мазалов И.Ф., Жұнісов С.М.*

### **ФОСФАТТЫ ШИКІЗАТТЫҢ ҰСАҚ ФРАКЦИЯЛАРЫН АГЛОМЕРАЦИЯЛАУ ӘДІСІН ЖАСАУ ЖӘНЕ ӨНДІРІСТІК ЖАҒДАЙДА ІСКЕ АСЫРУ**

Агломерация үрдісінің торларда фракцияларды күйдіру арқылы физика-химиялық негідері зерттелді

\*\*\*

*Kabulova G.K., Nikitina A.I., Ergozhin E.E., Bectenov N.A., Kaldibaeva Z.M.*

### **SORPTION PROPERTIES OF NEW CATIONITES ON THE BASIS BLACK OIL FUEL IN RELATION TO LEAD IONS**

Sorption properties of cationites on the basis black oil fuel in relation to lead ions in comparison with industrial cationite KU-2x8 have been studied.

*Қабұлова Г.К., Никитина А.И., Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.Ә., Қалдыбаева З.М.*

### **МҰНАЙ ӨНДЕУ ӨНІМДЕРІ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН ЖАҢА СУЛЬФОКАТИОНИТТЕРДІҢ РЬ<sup>2+</sup> ИОНДАРЫН СОРЫП АЛУ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Мұнай қалдықтары негізінде алынған жаңа сульфокатиониттердің өндірістік күшті қышқылды сульфокатионит КУ-2x8-бен салыстырғандағы қорғасын иондары бойынша сіңіру қабілеттіліктері зерттелді.

\*\*\*

*Құдайбергенова Б. М.*

### **ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ГЛИНЫ С АЛХИДИНОМ**

Изучено взаимодействие поливинилового спирта с бентонитовой глиной Манракского месторождения (Восточный Казахстан). Показана устойчивость комплексов глины с полимером, образовавшихся межмолекулярными водородными связями и стабилизированных флокуляционными силами. Исследована сорбция и десорбция компонентов алхидина и влияние на сорбцию рН среды.

*Құдайбергенова Б. М.*

### **ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ ЖӘНЕ САЗДЫҢ АЛХИДИНДІ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫН ЗЕРТТЕУ**

Поливинил спирті мен Маңырақ бентонит сазының (Шығыс Қазақстан) әрекеттесуі зерделенді. Саз бен полимер арасындағы молекулааралық сутектік байланыстар арқылы түзілген және флокуляциялық күштермен тұрақтанған кешеннің тұрақтылығы көрсетілді. Алхидин құрамдастарының сорбциясы мен десорбциясы және сорбцияға ортаның рН-ының әсері зерттелді.

\*\*\*

*Kurmankulov N.B.*

### **SELECTIVITY OF PROPARGYLATION REACTIONS OF $\alpha$ - AND $\beta$ -AMINONAPHTALENES**

Selectivity of alkylation reactions of  $\alpha$ - and  $\beta$ -aminonaphtalenes with propargyl bromide has been studied. It has been established that selectivity reaction on mono- or dipropargyl products is 33-77%, while yeild of the target products not more than 49% from theoretical possible.

*Құрманқұлов Н.Б.*

### **$\alpha$ - ЖӘНЕ $\beta$ - МИНОНАФТАЛИНДЕРДІ ПРОПАРГИЛДЕУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ СЕЛЕКТИВТІЛІГІ**

Аминонафталиндерді бромды пропаргилмен алкилдеу реакциясының селективтілігі зерттелді, онда алынған моно- және дипропаргилді қосылыстардың шығымы 49%, ал селективтілігі 33-77% құрайтыны анықталған.

\*\*\*

*Praliev K.D., Zhumanova N.A., Iskakova T.K.*

### **THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL 3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONANE DERIVATIVES**

The epimeric phenyl alcohol mixtures were obtained by the 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones interaction with phenyl lithium., which etherification leads to relative esters. It was established that esters posses pharmacological activity.

*Пірәлиев Қ.Ж., Жұманова Н.Ә., Ысқақова Т.Қ.*

**3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОНДАРДЫҢ ЖАҢА ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ  
СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ**

3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондардың фениллитиймен әрукеттесуінің сәйкес фенил спирттерінің C<sub>9</sub> бойынша эпимерлерінің қоспасы алынды. Ацил қалдығын енгізуі фармакологиялық активті заттарға әкелетіндігі көрсетілді.

\*\*\*

*Suleimenov I.E., Reva Yu.I., Bekturov E.A.*

**ANALITICAL DESCRIPTION OF LOW MOLECULAR ACID REDISTRIBUTION BETWEEN  
WEAKLY DISSOCIATING HYDROGEL AND SOLUTION**

Theoretical description of low molecular acid redistribution between weakly dissociated hydrogel and solution was conducted. It was shown that swelling degree of gel on the basis of weak polyacid is determined by dissociation degree of functional groups in the surface layers.

*Сұлейменов И.Э., Рева Ю.И., Бектуров Е.А.*

**ӘЛСІЗ ДИССОЦИРЛЕНЕТІН ГИДРОГЕЛЬМЕН ЕРІТІНДІ ЖӘНЕ ТӨМЕН МОЛЕКУЛАЛЫҚ  
ҚЫШҚЫЛДАР АРАСЫНДАҒЫ КОНЦЕНТРАЦИЯНЫ ТОПТАСТЫРУДЫ  
АНАЛИТИКАЛЫҚ СУРЕТТЕУ**

Әлсіз диссоциацияланған гельмен ерітіндінің төменгі молекулалы қышқыл арасындағы қайта топтасу, теориялық жолмен жүргізілді. Әлсіз полиқышқыл негізінде гелдің ісіну дәрежесі, беткі қабаттағы функционалдық топтардың диссоциациялану дәрежесі арқылы анықталатындығы көрсетілген.

\*\*\*

*Shmakov S.N., Iskakov R.M., Zhubanov B.A., Bekturov E.A.*

**OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYVINYLPIRROLIDONE  
AND SILVER NANOPARTICLES**

Nano-sized silver particles were obtained from different salts in polyvinylpyrrolidone solutions in dimethylformamide and ethanol. The influence of some factors on the size and mass-distribution of nanoparticles was shown. Mechanisms of nanoparticles formation were studied.

*Шмаков С.Н., Исакаков Р.М., Жубанов Б.А., Бектуров Е.Ә.*

**КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІ МЕН ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН НЕГІЗІНДЕГІ  
КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Бұл жұмыста бірқатар күміс тұздары катысында диметилформамид және этанолдағы поливинилпирролидон ерітінділерінде күмістің нанобөлшеліді бөлшектері алынды. Полимердегі нанобөлшектердің массалық орналасуы мен өлшемдеріне әр түрлі параметрлердің әсері көрсетілген. Еретіндідегі күміс нанобөлшектерінің түзілу бірнеше заңдылықтары зерттелген.

## **ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

*Mukanov A.K.*

**REASONING OF «DIFFERENTIATED» CONCEPTUAL APPROACH TO SAFETY PROBLEM  
SOLUTION**

The scientific basis of management of preventing, smoothing and liquidation of the consequence of Extreme Situations based on the numbered modeling of Extreme Situations both natural and technical character with a work out of new technology SaoUW (Saving and other Urgent Works) are worked out.

*Муканов А.К*

### **ҚАУПСІЗДІК АХУАЛДАРДЫ ШЕШУДЕГІ «ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫ» КОНЦЕПТУАЛДЫ ДӘЛЕЛДЕУ**

Құтқару және басқа кезек күттірмейтін жұмыстардың жаңа технологиясын жасай отырып, табиғи және техникалық сипаттағы төтенше жағдайларды сандық модельдеу негізінде төтенше жағдайларды болдырмаудың, олардың салдарын жұмсарту және жоюдың ғылыми негіздері жасалды.

## **МЕДИЦИНА**

*Batyrbekov E.O., Iskakov R.M., Ermukhambetova A.A., Kadralieva N., Khasanov A.B.*

### **APPLICATION OF POLYMERIC ANTIPAIN FILMS IN STOMATOLOGY**

At the brief review article the application of polymeric therapeutic films with prolong antipain action in stomatology has been considered.

*Батырбеков Е.О., Ыскаков Р.М., Ермухамбетова А.А., Кадралиева Н., Хасанов А.Б.*

### **АУРУДЫ СЕЗДІРМЕЙТІН ПОЛИМЕРЛІ КАБЫРШАҚТАРДЫ СТОМАТОЛОГИЯДА ҚОЛДАНУ**

Қысқаша шолу мақалада пролонгирленген ауруды сездірмейтін эсерлі емдік полимерлі қабыршықтардың стоматологияда қолданулы қарастырылған.

\*\*\*

*Bubeev N.A., Kulakeev N.A., Batyrbekov E.O., Ten A.A., Zhubanov B.A.*

### **POLYMERIC MATERIALS IN ESOPHAGUS SURGERY**

At the brief review the data for application of polymeric materials in esophagus surgery have been presented.

*Бубеев Н.А., Қулакеев О.К., Батырбеков Е.О., Тен А.А., Жұбанов Б.А.*

### **ӨНЕШТІК ХИРУРГИЯДАҒА ПОЛИМЕРЛІ МАТЕРИАЛДАР**

Өңештік хирургиядағы полимерлі материалдарды қолдану туралы мәліметтердің қысқаша шолу берілген.

## **ЭКОЛОГИЯ**

*Ilderbayev O.Z.*

### **THE FEATURES OF PER OXIDATION OF LIPIDS OF RAT CELLS COMBINED ACTION OF 6 GR GAMMA-RADIATION AND CEMENT DUST**

We have received results of role of free radical oxidation at combine influence of cement dust and gamma-radiation in experiment. Increased levels of diene conjugates and malone dialdehydes revealed in almost all investigated cells.

*Key words:* radiation, pneumoconiosis, free radical oxidation.

*Илдербаев О.З*

### **6ГР ДОЗАЛЫ ГАММА-ИОНДАСЫШ СЈУЛЕСІНІС АЛШАҚ КЕЗЕСІ МЕН ЦЕМЕНТ ШАСЫ ҚОСАРЛАНА ІСЕРІНДЕ ЛИПИДТЕРДІС АСҚЫН ТОТЫСУЫ ЖАСДАЙЫНЫС ТЈЖІРІБЕ ЖІЗІНДЕГІ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ**

Тжірибе жінде иондағыш сјуленіс алшақ кезесімен цемент шасыныс қосарлана јсерінде босрадикалды тотысудыс рглі туралы мјліметтер алынды. Зерттеуге алынсан жасушалардыс кгбісінде диен конъюгаттары жне малон диальдегидтері мглшерініс жосарлағаны анықталды.

*Тійінді сздер:* иондаушы сјулелер, пневмокониоз, босрадикалды тотысу.

\*\*\*

*Mukanov A.K.*

#### **METHODOLOGY OF LOGISTICS OF EXTREME SITUATIONS**

In the article it is given the logistics methods of decision-making in extreme situations.

*Мұқанов А.К.*

#### **ТӨТЕНШЕ ЖАҒДАЙЛАРДЫҢ ЛОГИСТИКАЛЫҚ ӘДІСТЕМЕСІ**

Мақалада төтенше жағдайда қабылданатын шешімдерін логистикалық әдістері келтірілген.

\*\*\*

*Halikov D.K., Shariphanov S.D., Mukanov A.K.*

#### **USE OF SPACE-MONITORING AND FORECASTING OF EMERGENCY SITUATIONS IN KAZAKHSTAN**

Questions of scientific maintenance of using, of space means for monitoring emergency situations are considered

*Халиков Д.К., Шарипханов С.Д., Муканов А.К.*

#### **ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ ТӨТЕНШЕ ЖАҒДАЙЛАРДЫ АЛДЫН АЛУҒА ҒАРЫШТЫҚ МОНИТОРИНГІ ҚҰРАЛДАРЫН ҚОЛДАНУ**

Бұл мақалада төтенше жағдайлар мониторингіне арналған ғарыштық құралдарды қолданудың ғылыми жағынан қамтамасыз ету мәселелері қаралған



### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

1. Журнал «Известия НТО «Кахак» публикует написанные на русском, казахском, английском, корейском языках оригинальные статьи, обзоры. Журнал дает информацию, связанную с деятельностью общества под рубрикой «ХРОНИКА НТО «Кахак».
2. В оригинальных статьях могут рассматриваться результаты как теоретических, так и прикладных НИР.
3. Авторы, желающие опубликовать обзорную статью, должны предварительно согласовать ее тематику, представив аннотацию на 1-2 стр. В обзорах следует освещать темы, представляющие достаточно общий интерес по выбранной тематике или отражающие какой-либо важный аспект применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Допускается обобщение результатов многолетних исследований научных коллективов.
4. Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4. Статья должна начинаться с введения. В нем должны быть даны: содержательная постановка рассматриваемого в статье вопроса, краткие сведения по его истории, отличие предлагаемой задачи от уже известных, или преимущество излагаемого метода по сравнению с существующим. Основная часть статьи должна содержать формулировку задачи и предлагаемый метод ее решения, заключительная часть – краткое обсуждение полученных результатов и, если возможно, пример, иллюстрирующий их эффективность и способы применения.
5. К статье прилагается АННОТАЦИЯ с названием статьи, ФИО авторов, названием организации на русском, казахском и английском языках.

#### *Требования к оформлению рукописей*

Статьи представляются в электронном виде (в текстовом редакторе MS WinWord 97 (95), формулы набираются с помощью редактора MS Equation 3.0 (2.0) или Chem.Draw.

Шрифт Times New Roman (Сур) 12 pt. Интервал 1. Поля: верхнее - 2.0 см, нижнее - 2.0 см, левое – 2 см, правое – 2.0 см. Абзац – красная строка – 1 см.

Статья представляется в одном экземпляре и на электронном носителе, подписывается авторами с указанием сведений об авторах: имени, отчества, почтового домашнего и служебного адресов, места работы и телефонов.

#### *Образец оформления статьи:*

### **РАЗРАБОТКА ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА**

**Тен В.Б., Даулетьярова А.С., Канатбаев С., Михалев А.Н.**

*Научно-исследовательский ветеринарный институт*

[saule.daugalieva@mail.ru](mailto:saule.daugalieva@mail.ru)

В статье приводится методика изготовления препарата, предназначенного для лечения и профилактики бруцеллеза животных и результаты его испытания на лабораторных животных.

Создание новых препаратов осуществляется путем синтеза перспективных соединений, модификаций молекул широко известных препаратов и путем разработки комплексных препаратов. ....

#### **Литература:**

*Ten V.B., Dauletyarova A.C., Kanatbaev C., Mihalev A.N.*

#### **DEVELOPMENT OF THE CHEMOTHERAPEUTIC PREPARATION**

In article the technique of manufacturing of the preparation intended for treatment and preventive maintenance brucellosis of animals and results of his test for laboratory animals is resulted.

*Тен В., Даулетьярова А.С., Канатбаев С., Михалев А.Н.*

#### **ХИМИОТЕРАПИЯЛЫҚ ПРЕПАРАТТЫ ӨНДЕУ**

Мақалада жануарларды бруцеллезден емдеу және алдың алуға арналған препараттың өндеу әдістемесі және оны зертханалық жануарларда тексеру нәтижелері келтірілген.

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Подписано в печать 20.02.2008 г.  
Печать трафаретная. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.  
Тираж 500 экз.