ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2010, № 4 (29)

Алматы, 2010

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2010 г., № 4 (29)

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

Адрес редколлегии и редакции: 050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 211.
Телефон 8-(727)-2723481

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

© Научно-Техническое Общество «КАХАК»

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ВЫРАВНИВАНИЕ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ *5*
Маткаримов Б.Т.

ВСТРОЕННЫЕ СИСТЕМЫ РЕКОНФИГУРИРУЕМОЙ АРХИТЕКТУРЫ *8*
Маткаримов Б.Т.

УСЛОВИЯ АСИМПТОТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕЧЕТКОЙ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ *12*
Юничева Н.Р.

ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ НА ДИСПЕРНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ АТОМА ЖЕЛЕЗА *17*
Джумадилов Т.К., Бекниязов Ж.У., Бектуров Е.А., Асаубеков М.А.

СТЕРЕОХИМИЯ ЭТИНИЛИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ДЕКАГИДРОХИНОЛОНОВ (обзор) *24*
Жилкибаев О.Т.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ *45*
Ибраева Ж.Е.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ПЛАТИНОВЫЙ МЕТАЛЛ-ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ *50*
Кадирбеков К.А.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ 1,3,5-ТРИАЗИН-5-ТИОНОВ *55*
Хрусталёв Д.П., Исабаева М.Б., Ибатаев Ж. , М.К. Ибраев, А.М. Газалиев

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

ПОСТРОЕНИЕ КАРТ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МОРСКИХ СООБЩЕСТВ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ *60*
Закарин Э.А., Миркаримова Б.М., Тусеева Н.Б.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫМИ ПОТОКАМИ В УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАТОРОВЫХ СИТУАЦИЙ *66*
Корнев В.А., Абеджанова А.С., Макенов А.А.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МҰНАЙ ҚҰБЫРЫ КӨЛІГІНІҢ АҒЫМДАҒЫ ЖАҒДАЙЫ ЖӘНЕ АЛДАҒЫ УАҚЫТТАҒЫ ДАМУЫ *72*
Махмотов Е.С.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБЕЗВОЖИВАНИЮ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНТРИФУГ *76*
Чекаев Р.М., Мырзахметов М.

МЕДИЦИНА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ И ПРИРОДНЫХ ИММУНОМОДУЛЯТОРОВ *81*

Балабекова М.К.

УЛЬТРАСОНОГРАФИЯ В ДИАГНОСТИКЕ ОСТРОГО КАЛЬКУЛЕЗНОГО ХОЛЕЦИСТИТА ***85***
Боровский В.В.

ОСОБЕННОСТИ ЛИПИДНОГО ОБМЕНА У БЕРЕМЕННЫХ ЖЕНЩИН С ОЖИРЕНИЕМ ***88***
Ким Т.В.

ПРОФИЛАКТИКА ПОСЛЕОПЕРАЦИОННОГО ДИСБАКТЕРИОЗА У БОЛЬНЫХ КОЛОРЕКТАЛЬНЫМ РАКОМ С ПОМОЩЬЮ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОДУКТА ДЛЯ РАННЕГО ПИТАНИЯ ***90***
Лашкул С.В., Цой И.Г.

КОРРЕКЦИЯ ИММУНО- И ГЕМАТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ВАНАДИЯ И ХРОМА ПРИ ПОМОЩИ МХФ-2 ***94***
Нурмухамбетов А.Н., Балабекова М.К., Ударцева Т.П., Ю В.К., Пралиев К.Д., Сагитова К.В.

СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ В ТЕМНО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВАХ ***98***
Саржанов С.Б., Усманов С.У., Жунусов С.М.

ЭКОЛОГИЯ

ЗАСОЛЕНИЕ ПОЧВ СТОЧНЫМИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫМИ ВОДАМИ ***102***
Нурабаев Б. К., Абайылданов Б.К.

РЕФЕРАТЫ ***104***

МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ВЫРАВНИВАНИЕ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ

Маткаримов Б.Т.
Институт математики, информатики и механики, Алматы, Казахстан

В данной работе рассмотрены вопросы выравнивания временных рядов и предложена модификация алгоритмов выравнивания последовательностей с ограничением на ширину окна выравнивания.

1. Введение

Задача выравнивания (alignment) для двух последовательностей A и B состоит в определении их общих (или сходных) под–последовательностей, для этого в обе последовательности можно вставить некоторое количество фиктивных (пустых) элементов, так что бы их длины стали равными, и расположить последовательности друг над другом таким образом, чтобы напротив любого элемента одной последовательности был либо элемент другой последовательности, либо фиктивный элемент. Задача выравнивания тесно связана с задачей определения редакционного расстояния двух последовательностей, где необходимо найти минимальную последовательность операций редактирования (вставки, удаления и замены элемента) над одной последовательностью, чтобы в итоге получить другую. Задачи определения редакционного расстояния и выравнивания последовательностей могут быть решены методами динамического программирования. Задача выравнивания временных рядов возникла в исследованиях по автоматическому распознаванию речи, породив класс алгоритмов динамического искажения временной шкалы (DTW – Dynamic time warping). DTW алгоритмы были успешно применены для распознавания одиночных слов, речи, рукописного текста [1,2], анализа электрокардиограмм [3], биометрии [4], управления технологическими процессами [5]. В биоинформатике задачи редакционного расстояния и выравнивания широко используются для определения степени сходства аминокислотных последовательностей макромолекул (белков, РНК, ДНК) и в частности для построения филогенетических деревьев [6-9].

Временной ряд $X = \{x_1, x_2, ..., x_n\}$ есть последовательность вещественных чисел, в которой каждое число соответствует определенному моменту времени, возрастающему в направлении увеличения индекса числа в последовательности. Все измеримые величины формируют временные ряды в ходе проведения измерений, временными рядами являются звукозаписи, ежедневные ряды температуры или курсов акций и т.п. Выравнивание двух последовательностей A и B состоит в построении отображения (или семейства отображений) максимальной мощности между элементами обеих последовательностей, соблюдая правила соответствия, монотонности и непрерывности. Правила соответствия определяют возможность отображения элемента x_i на y_j, и в простейшем случае заключаются в равенстве $x_i = y_j$. Правила монотонности устанавливают, что если имеются два отображения, x_i на y_j и x_k на y_l и при этом $k > j$, то $l > j$, то есть индексы отображаемых элементов монотонно возрастают вдоль обеих последовательностей, и нет отображений «вспять по времени». Правило непрерывности ограничивает возможную нелинейность и неоднородность отображения, ограничивая, например, для элемента одной последовательности x_i интервал индексов другой последовательности, в котором возможно найти соответствующий элемент y_j. Для иллюстрации выравнивания последовательности выписываются в двух строках так, что отображаемые друг на друга элементы оказываются в одной позиции (в одном столбце), а элементы не имеющие соответствующих им элементов в другой последовательности занимают столбец целиком. Выравнивание двух последовательностей может быть обобщено

на множественное выравнивание многих последовательностей, при этом в каждой паре последовательностей должны выполняться вышеуказанные правила, и они же должны выполняться глобально. В результате множественного выравнивания последовательности можно разместить друг над другом так, что в каждом одном столбце находится один или более одного элемента из разных последовательностей, соответствующих друг другу.

2. Выравнивание временных рядов с фиксированной шириной окна

Приведем схему динамического программирования для вычисления длины наибольшей общей под–последовательности (LCS – Longest common substring) для двух строковых последовательностей *A* и *B*, в которых соответствие определяется равенством символов. Пусть *DT[i][j]* обозначает длину LCS для *A[1:i]* и *B[1:j]* – под–последовательностей исходных последовательностей *A* и *B* от *1*–го до *i/j*–го символа включительно. Граничные условия для *DT[i][j]* очевидны: *DT[0][j] = 0* и *DT[i][0] = 0*. Для *DT[i][j]* справедливо следующее рекурсивное уравнение:

$$DT[i][j] = MAX(DT[i-1][j]; DT[i][j-1]; DT[i-1][j-1] + 1, \text{ если } A[i] = B[j],\ 0, \text{ иначе}) \quad (1)$$

Длина LCS есть *DT[N][M]*, где *N* и *M* есть длины рядов *A* и *B* соответственно. Отметим, что редакционное расстояние Левинштейна для строк есть $N + M – 2*|LCS|$.

Пусть теперь *A* и *B* – временные ряды. Вычисление динамической таблицы редакционного расстояния по алгоритму DTW определяется следующим рекурсивным соотношением:

$$DT[i][j] = (A[i] – B[j])^2 + MIN(DT[i-1][j-1] + 1; DT[i-1][j]; DT[i][j-1]) \quad (2)$$

Граничные условия есть $DT[0][0] = 0;\ DT[i][0] = DT[0][j] = \infty$. Редакционное расстояние по алгоритму DTW есть $(DT[N][M])^{1/2}$. Отметим, что сумма $(A[i] – B[j])^2$ соответствует Евклидову расстоянию между рядами.

Рассмотрим два временных ряда, записанных от одного источника с различной частотой дискретизации, например в интервале времени одной точки ряда *A* имеется *K* точек ряда *B*. Очевидно, что правильное выравнивание таких рядов находит соответствие между точками двух рядов так, что они находятся в одном временном интервале, т.е. некоторой точке ряда *A* соответствует одна из *K* точек ряда *B* записанных примерно одновременно с ней. В тоже время, алгоритмы динамического программирования без ограничений на временные позиции точек рядов (например, LCS) могут соединить точки из различных временных интервалов, и сформировать последовательность выравнивания из таких точек, по которой будет определено по существу необоснованное сходство двух рядов. Для алгоритмов выравнивания временных рядов семейства DTW могут быть наложены ограничения непрерывности, которые можно использовать для построения выравниваний с необходимыми свойствами. Для приведенного примера возможно добавить условие непрерывности для алгоритма DTW (2) типа $i \sim j/K$, т.е. для соответствующих *i* и *j* верно: $i*K < j < (i+1)*K$. В тоже время подобное ограничение имеет глобальный характер и не приведет к правильному результату в случае наличия соответствия между рядами, неравномерно локализованного в одном или нескольких временных интервалах.

Рассмотрим вариант DTW с ограничением ширины окна выравнивания, так что две последовательные точки одного из временных рядов образуют одну последовательность выравнивания лишь в том случае, когда расстояние между ними в исходной последовательности меньше определенной константы – ширины окна выравнивания. Данная модификация заметно изменяет схему динамического программирования и добавляет дополнительный поиск по двумерному массиву ширины окна выравнивания. Рассмотрим данный алгоритм для случая строковых последовательностей *A* и *B*: пусть *DT[i][j]* есть длина LCS для *A[1:i]* и *B[1:j]* заканчивающаяся на символах *A[i]* и *B[j]* (при этом *A[i] = B[j]*). Тогда для *DT[i][j]* справедливо соотношение:

$$DT[i][j] = 1 + MAX(D[i-K][j-K], \ldots, D[i-1][j-1]) \text{ , если } A[i] = B[j];\ 0, \text{ иначе} \quad (3)$$

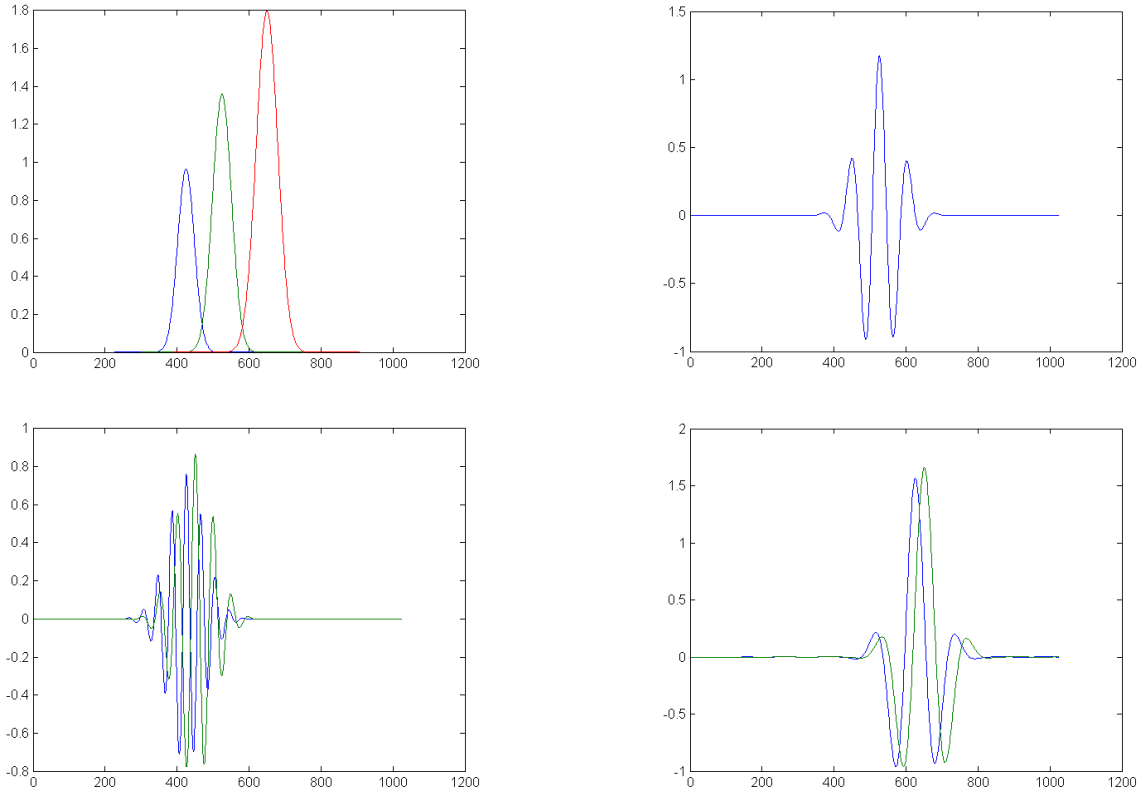
Здесь поиск максимума ограничен квадратом ширины К против хода вычислений. Очевидно, что поиск максимума в квадрате простейшем случае имеет сложность $O(K^2)$, но

используя технику [10] возможно вычислить максимум за постоянное время, тем самым сохраняя асимптотику алгоритма в целом *O(N*M)*.

3. Кластеризация временных рядов

Пусть имеется множество временных рядов, необходимо определить количественную дистанцию между различными рядами и на основе этой дистанции выполнить кластеризацию, в частности разделить временные ряды на заданное число групп так, что наиболее близкие временные ряды будут в одной группе.

Временной ряд в данной работе рассматривается как переменный сигнал, при этом нулевое значение сигнала означает его отсутствие, таким образом, алгоритм вычисления выравнивания не учитывает нулевых значений. Исходные ряды необходимо нормализовать и условие соответствия есть равенство значений в точках рядов с точностью до некоторой малой постоянной eps. Определим расстояние между рядами как отношение длины общей части временных рядов (вычисленное по редакционному расстоянию *DTW*) на суммарную длину рядов *(N+M –DTW)/(N+M)*, так, что расстояние равно 1, если ряды содержат сигнал и совпадают, и 0, если у них нет общих элементов. Вычислив матрицу попарных расстояний между рядами можно построить кластер несколькими известными способами, из которых в данной работе использовались минимальное покрывающее дерево и K-means. Результат совпал для обоих типов кластеризации. В результате вычислений смоделированные 8 временных рядов с различной частотой дискретизации были разбиты на 4 кластера следующим образом:



В данном случае кластеризация хорошо выявила временные ряды с одинаковым амплитудным профилем. Отметим, что алгоритм DTW показал хорошие результаты и в случае кластеризации сигналов с шумом [11].

4. Заключение

Метод динамического искажения временной шкалы (Dynamic Time Warping, DTW) является одним из наиболее известных и широко используемых методов анализа подобия временных рядов, позволяющим как определить степень схожести разных рядов, так и вычислить интервалы схожести. Основным ограничением для данного метода является его квадратичное по длине последовательностей время выполнения *O(N*M)*, не позволяющее

проводить эффективные вычисления над очень длинными рядами. В настоящее время высоко актуальны исследования в области поиска новых алгоритмов вычисления редакционного расстояния и выравнивания строковых последовательностей и числовых рядов, обладающих высокой производительностью и новой функциональностью. В данной работе предложен алгоритм типа DTW с ограничением на длину окна выравнивания, позволяющий более аккуратно вычислять степень сходства двух временных рядов, на основе которой возможно определить количественное расстояние между временными рядами и выполнить кластерный анализ для множества рядов [11]. В конечном итоге, результаты анализа подобия и кластеризации временных рядов могут быть использованы для задачи прогноза, т.е. определение значений ряда в определенный момент времени по значениям в предыдущие моменты времени.

Литература

1. Velichko V.M., Zagoruyko N.G., Automatic Recognition of 200 Words, International Journal of Man-Machine Studies, 2, 1970, 223-234
2. H. Sakoe, S. Chiba. Dynamic Programming Algorithm Optimization for Spoken Word Recognition, IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing, 26 (1), 1978, 43-49
3. B. Huang, W. Kinsmer, ECG frame classification using Dynamic Time Warping, Proceedings IEEE Canadian Conference on Electrical & Computer Engineering, 2002, 1105-1110
4. Rath T., Manmatha R., Word Image Matching Using Dynamic Time Warping, Proceedings IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2003, 521-527
5. Gollmer K., Posten C., Supervision of Bioprocesses Using a Dynamic Time Warping Algorithm, Control Engineering Practice, 1996, 4 (9), 1287-1295
6. S.B.Needleman, C.D.Wunsch, A General method applicable to the search for similarities in amino acid sequence of two proteins, Journal of Molecular Biology, 48, 1970, 443-453
7. T. Smith, M. Waterman, Identification of common molecular subsequences, Journal of Molecular Biology, vol. 147, 1981, 195–197
8. J.B. Kruskal, M. Liberman. The symmetric time-warping problem: from continuous to discrete, In D. Sanko and J. B. Kruskal, editors, Time Warps, String Edits, and Macromolecules: The Theory and Practice of Sequence Comparisons, Addison-Wesley, 1983, 125–161
9. Aach J., Church G., Aligning Gene Expression Time Series with Time Warping Algorithms, Bioinformatics, 17 (6), 2001, 495-508
10. А. Игликов, Стек + Стек = Очередь, http://olympiads.kz/node/112
11. S. Mukherjee1, R. Obaid, B. Matkarimov, Classification of glitch waveforms in gravitational wave detector characterization, в печати

Поступила 12 июля 2010 г.

ВСТРОЕННЫЕ СИСТЕМЫ РЕКОНФИГУРИРУЕМОЙ АРХИТЕКТУРЫ

Маткаримов Б.Т.
Институт математики, информатики и механики, Алматы, Казахстан

В данной работе рассматриваются встроенные системы реконфигурируемой архитектуры на примерах встроенных систем с микропроцессором семейства OpenSPARC, а также решений National Instruments Single-Board RIO.

1. Введение

Современные встроенные системы объединяют на одной плате или в однокристальной микросхеме типа система на кристалле (SoC - System on Chip) центральный процессор универсального типа (CPU – Central processing unit), программируемую логическую интегральную схему (ПЛИС, обычно FPGA типа – Field point gate array) и вычислительные сопроцессоры, например криптографический сопроцессор или графический процессор (GPU

– Graphics processor unit). Комбинация возможностей CPU, GPU и FPGA в одном модуле образует гибридную систему, расширяя функциональность и повышая совокупную производительность системы. Аналогичные решения в виде заказных микросхем могут обладать меньшим энергопотреблением и использовать меньшую площадь кристалла, но имеют значительно более трудоемкий цикл разработки и уступают в гибкости и функциональности. Кроме того, технологии CPU, GPU и FPGA развиваются разными компаниями, и объединение их преимуществ в одном кристалле потребует значительных лицензионных выплат за IP ядра (сложные функциональные блоки, защищенные правами интеллектуальной собственности). В гибридных системах универсальный процессор избавляется от трудоемких вычислений, которые теперь могут выполняться на сопроцессорах или программируемой логике. Отметим, что микросхемы ПЛИС последних поколений имеют интегрированные (hard core) микропроцессорные ядра и вычислительные модули, значительно расширяя возможности проектирования и реализации SoC непосредственно на ПЛИС. По существу, на современных ПЛИС можно собрать систему на кристалле высокой степени интеграции, но из-за накладных расходов ПЛИС практически невозможно добиться производительности на уровне современных промышленно выпускаемых процессоров.

Платформы реконфигурируемых вычислений впервые появились в [1] и в настоящее время широко используются во многих областях, среди которых:

- Параллельные и высокопроизводительные вычисления. Для проведения научных расчетов можно собрать в одной системе значительное число вычислительных ядер используя ПЛИС или GPU. Возможности аппаратного ускорения вычисления с ПЛИС реализованы в суперкомпьютерах компании Cray и других производителей, а в последнее время быстро развиваются суперкомпьютерные системы на базе графических процессоров. Именно графические процессоры, а не универсальные, первыми достигли терафлопной пиковой производительности в расчете на один чип. Современные высокопроизводительные кластеры обычно включают модули с графическим процессорами для ускорения вычислений с использованием технологий параллельного программирования для GPU, таких как OpenMP или NVIDIA CUDA.
- Цифровая обработка данных. Традиционно, реконфигурируемые системы широко используются при сборе и обработке данных в различных системах управления технологическими процессами. Использование программируемой логики позволяет обрабатывать данные с наносекундными временными тактами.
- Телекоммуникации и защита информации. Реконфигурируемые системы широко используются в системах передачи данных и криптозащиты информации.

Высоко актуальными являются технологии интеграции программного обеспечения для гибридных систем. Современные операционные системы в основном ориентированы на универсальные процессоры и рассматривают аппаратные ускорители вычислений как внешние устройства. В тоже время появление прикладного программного обеспечения по использованию ПЛИС или GPU в качестве ускорителей вычислений в итоге приведет к созданию новых операционных систем для гибридных вычислительных устройств, в которых эффективно реализуются возможности разделения вычислений на уровне аппаратуры [2].

2. Микропроцессор OpenSPARC

Семейство микропроцессоров OpenSPARC [3] является одним из первых, появившихся в качестве микропроцессоров открытой архитектуры и открытого RTL кода. В марте 2006, полный проект Sun Microsystems UltraSPARC™ T1 микропроцессора был выпущен в исходных кодах, в начале 2008 года был опубликован его преемник, OpenSPARC™ T2. Эти микропроцессоры были первыми 64-битными многопоточными микропроцессорами, когда-либо опубликованными в исходных кодах. Для этих микропроцессоров в сотрудничестве компаний Sun Microsystems и Xilinx были разработаны синтезируемые проекты микропроцессоров для FPGA, которые также опубликованы в исходных кодах. Пакет

включает в себя, документацию, RTL код (Verilog HDL), скрипты симуляции и синтеза, и проект сборки для Xilinx EDK. Отметим, что хотя сам проект OpenSPARC является открытым, его сборка осуществляется с использованием дорогостоящих САПР микроэлектроники, в частности скрипты синтеза проекта рассчитаны на САПР Synopsys.

32-х поточное OpenSPARC T1 ядро использует примерно 40К LUT на ПЛИС производства Xilinx, таким образом, если использовать ПЛИС Virtex-5 LX110T (имеющей примерно 110К эквивалентов LUT и мультигигабитные последовательные трансиверы) то после сборки проекта у пользователя остается еще 70К LUT для проведения экспериментов. Для проведения исследований с микропроцессором OpenSPARC Xilinx модернизировал отладочную плату ML505, разместив на ней ПЛИС семейства Virtex-5, кроме того, соединяя несколько таких плат вместе по специальному интерфейсу интерконнекта (Aurora over Serial ATA) возможно создать многоядерную систему с произвольным числом ядер процессора – и это все в программируемой логике. Для экономии пространства ПЛИС детали данной реализации включают возможность исключения определенных модулей, например модулярной арифметики, внесения архитектурных ограничений, использования софт процессора Xilinx MicroBlaze для эмуляции L2 кэша памяти и множество других «тонкостей» реализации.

Реализация высокопроизводительного многоядерного 64-битного микропроцессора на ПЛИС открывает множество возможностей для проведения экспериментов с системами на кристалле и встроенными системами. Проект позволяет на одном кристалле ПЛИС запустить промышленный микропроцессор и операционную систему типа Solaris или Linux, а периферия отладочной платы включает весь набор основных устройств персонального компьютера с VGA дисплеем.

3. Решения National Instruments для систем реконфигурируемого ввода/вывода

Компания National Instruments предложила оригинальный подход к использованию ПЛИС в приложениях измерений, автоматизации, управления и сбора данных: новое поколение измерительных систем архитектуры реконфигурируемого ввода/вывода (Reconfigurable Input/Output – RIO) и новые средства проектирования - модуль LabVIEW FPGA, позволяющий настроить ПЛИС, используя традиционно удобный графический интерфейс, не требующий от инженера знаний языков описания аппаратуры [4-6]. Основным достоинством технологии RIO является возможность программного управления конфигурацией аппаратной части измерительного оборудования, в частности возможность синхронной обработки данных от различных модулей измерений и управления. Аппаратная платформа RIO базируется на реконфигурируемой микросхеме ПЛИС, которая может быть запрограммирована из NI LabVIEW, используя LabVIEW FPGA Module. В результате пользователи получают не доступную ранее возможность разработки на базе ПЛИС оптимизированной реконфигурируемой аппаратной системы прямого управления сигналами ввода/вывода. В частности, технология RIO предоставляет пользователям возможности высокопроизводительного управления частотой ввода/вывода сигналов, их синхронизацией и логическими связями между ними. С помощью реконфигурируемого оборудования можно осуществлять на аппаратном уровне настройку измерительной системы, а также разрабатывать уникальные системы для ряда приложений, требующих точного временного тактирования, таких как цифровое и аналоговое управление, моделирование, эмуляция цифровых протоколов и др.

Технология RIO значительно уменьшает сложность разработки приложений с использованием ПЛИС, в первую очередь за счет графического программирования и конфигурирования ПЛИС в среде LabVIEW, а также за счет использования всех остальных возможностей LabVIEW и модульной архитектуры приборов. Таким образом, внедрение компанией National Instruments технологий реконфигурируемого ввода/вывода переводит процесс создания виртуальных приборов на совершенно новый уровень, предлагающий разработчикам более гибкие инструменты для удовлетворения требований заказчиков. Теперь пользователи получили возможность разработки аппаратной части своих контрольно-

измерительных систем, идеально настроенных для решения критических по времени выполнения задач. Сегодня технология реконфигурируемого ввода/вывода используется во многих устройствах и системах, начиная со встраиваемых устройств R-серии и заканчивая системами машинного зрения и надежными промышленными системами CompactRIO. В будущем предполагается расширить технологию виртуальных приборов, используя системы реконфигурируемого ввода/вывода, с целью создания максимально гибких пользовательских решений. Линейка продуктов RIO, представленная продукцией CompactRIO, Single-Board RIO, FlexRIO, R Series Intelligent DAQ, Compact Vision System, является новым решением, использующим технологию NI RIO для обеспечения высокопроизводительного ввода/вывода, в сочетании с гибкостью управления временными параметрами контрольно-измерительной системы. Появление данной линейки осуществило прорыв в таких областях, как цифровая обработка сигналов, управление машинами, проведение бортовых измерений и др., посредством усиления LabVIEW возможностями создания промышленных пользовательских приложений.

В настоящее время доступно несколько разновидностей платформ NI Single-Board RIO. Платформы различаются производительностью процессора, размером ПЛИС, объемом встроенной памяти, а также возможными комбинациями линий ввода/вывода. Основными элементами платформы Single-Board RIO являются:

- Контроллер реального времени на базе промышленного процессора, поддерживающего операции с плавающей точкой, например, Freescale MPC5200 400 MHz, встроенный 10/100 Mb/s Ethernet порт и операционная система VxWorks RTOS с http/ftp сетевыми сервисами. Контроллеры RIO способны выполнять приложения LabVIEW Real-Time Module с детерминированным временем исполнения операций. Огромная библиотека функций, поставляемая с LabVIEW, доступна для эффективной разработки собственных многопоточных контрольно-измерительных систем, работающих в режиме жесткого реального времени;
- ПЛИС семейства Xilinx Spartan 3 на один и более миллион логических вентилей. Цепи ПЛИС представляют собой реконфигурируемую вычислительную машину, осуществляющую параллельную обработку данных и исполняющую приложения, созданные с помощью LabVIEW FPGA module, на аппаратном уровне микросхемы. На базе ПЛИС можно разрабатывать свои собственные схемы управления и сбора данных с высокоскоростным тактированием и синхронизацией процессов, например, выполнение нескольких циклов аналогового ПИД-регулирования на частотах до 100 кГц, выполнение циклов цифрового ввода/вывода на частотах до 1 МГц, выполнение операций булевой логики с временным тактом 25 нс. Микросхема ПЛИС соединена со всеми установленными модулями ввода/вывода, по топологии звезда, что обеспечивает возможность прямого доступа к каждому из них, и позволяет осуществлять их гибкую и точную синхронизацию;
- Аналоговые, цифровые и дополнительные линии ввода/вывода. В NI Single-Board RIO встроены цифровые ТТЛ-уровня (3,3 В), аналоговые с различной частотой оцифровки, и промышленные линии ввода/вывода сигналов. Возможно создание дополнительных линий ввода/вывода за счет подключения широкого спектра дополнительных модулей С серии;
- Пакет программного обеспечения NI LabVIEW.

Встраиваемые системы семейства NI RIO сочетают в себе технологии реального времени и реконфигурируемого ввода/вывода. Встроенная микросхема ПЛИС обеспечивает выполнение приложений LabVIEW FPGA на аппаратном уровне, данные с ПЛИС передаются в контроллер реального времени по внутренней шине (например, PCI для CompactRIO). Контроллер реального времени обеспечивает выполнение приложений LabVIEW Real-Time, а также приложений, не требующих реального времени выполнения, с целью решения задач управления, сбора, обработки и хранения данных, и телекоммуникаций. Таким образом, технология NI RIO представляет собой эффективное

решение для систем промышленной автоматизации, сочетающее возможности универсального процессора для принятия решений и низкоуровневую аппаратную обработку сигналов на ПЛИС.

Архитектура разрабатываемых приложений обычно включает три основных цикла работы: циклы нормального приоритета и реального времени, выполняемые на промышленном контроллере, и критический по времени выполнения цикл обработки данных, выполняемый на ПЛИС. Проектирование встроенной системы в основном сконцентрировано на верхнем, системном уровне, поскольку большая часть системного кода автоматически создается и собирается модулями LabVIEW.

4. Заключение

В данной работе рассмотрены вопросы построения встроенных систем реконфигурируемой архитектуры. Основным результатом является аппаратно-программная сборка встроенных систем на базе микропроцессора OpenSPARC с использованием отладочной платы с ПЛИС Xilinx Virtex 5, и на базе решения National Instruments Single-Board RIO. Проекты встроенных систем на ПЛИС имеет высокую степень открытости, и соответственно возможности детальной проверки и верификации, поскольку и аппаратная и программная часть проекта может быть разработана полностью в исходных кодах, без привлечения сторонних модулей. Интересным направлением дальнейшего развития являются гибридные встроенные системы высокопроизводительных вычислений с использованием графических процессоров.

Литература

1. P. Bertin, D. Roncin, J. Vuillemin, Introduction to Programmable Active Memories, Systolic Array Processors, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1989, 300-309.
2. Wigley G., Kearney D., The first real operating system for reconfigurable computers, Computer Systems Architecture Conference, 2001, 130-137
3. OpenSPARC™ Internals, D.L. Weaver, Editor, Sun Microsystems, Inc., 2008
4. Santori M., An instrument that isn't really [Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench], Spectrum, IEEE, Volume 27, Issue 8, 1990, 36-39
5. Mears M.L., Falcon J.S., Kurfess T.R., Real-time identification of sliding friction using LabVIEW FPGA, American Control Conference, 2006, 6
6. Karhi R.W., Mankowski J.J., Hemmert D.J., Holt, S.L., Real Time Feedback Control System for an Electromagnetic Launcher, Megagauss magnetic field generation and related topics, 2006, 179-184

Поступила 25 июля 2010 г.

УСЛОВИЯ АСИМПТОТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕЧЕТКОЙ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ

Юничева Н.Р.
Институт проблем информатики и управления МОН РК,
г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: naduni@mail.ru

В статье представлена процедура исследования свойства асимптотической устойчивости нечеткой замкнутой системы управления на основе использования неравенств Брауэра, полученных ранее для оценки устойчивости точечных систем.

Введение

Современный этап теории управления сложными динамическими объектами, функционирующими в условиях неопределенности требует развития новых концепций и принципов построения интеллектуальных систем управления подобным классом объектов. Разработка данных концепций и принципов осуществляется в нескольких основных направлениях: на основе технологии экспертных систем, на основе нейросетевых структур и теории нечетких множеств и систем [1-4].

Наиболее актуальными и перспективными для изучения вышеуказанного класса систем, с учетом особенностей работы алгоритмов реального времени в условиях неопределенности, являются нечеткие методы. Представление ряда ограничений на параметры как нечетких или интервальных дает возможность получать устойчивое решение в условиях погрешности информации и нечеткости производственных ограничений т.е. в виде функций принадлежности.Постановка задачи в нечеткой форме также значительно снижает возможность получения несовместимых решений при расчете систем. ля операций над носителями нечетких множеств можно воспользоваться алгебраическими операциями интервального анализа, широко развитого в последние десятилетия.

Постановка задачи

Рассмотрим нечеткую замкнутую систему управления, математическая модель которой в пространстве состояний представляется следующим образом:

$$\dot{X}(t) = \mathbf{D}X(t), \tag{1}$$

где $\mathbf{D} \in M_{n,n}(I(R))$, $\mathbf{D} = \{[d_{ij}], i, j = \overline{1,n}\} = [d_{ij}; \overline{d_{ij}}]$, $i, j = \overline{1,n}$ — вещественная интервальная матрица замкнутой системы управления, $M_{n,n}(I(R))$ — множества матриц, элементами которых являются вещественные интервалы $[\underline{a}, \overline{a}] = \{a \in R \wedge \underline{a} \le a \le \overline{a}\}$; $I(R)$ - множества всех вещественных интервалов; $X(t) \in R^n$ - вектор состояний. При этом желаемый интервальный характеристический полином определяется следующим образом:

$$[\psi(\lambda)] = \det(\lambda E - \mathbf{D}) = \lambda^n + [\psi_1]\lambda^{n-1} + [\psi_2]\lambda^{n-2} + \cdots + [\psi_n], \tag{2}$$

где E - единичная матрица; $[\psi_i] = [\underline{\psi_i}, \overline{\psi_i}]$, $i = \overline{1,n}$ - интервальные коэффициенты характеристического полинома замкнутой системы управления. Как отмечалось выше, система уравнений (1) является нечеткой. Поэтому для исследования динамических свойств данной системы потребуется исследование динамических свойств целого семейства точечных систем. Рассмотрим заданную матрицу $\mathbf{D}$ замкнутой системы управления (1). Пусть D - точечная матрица такая, что $D \in \mathbf{D}$. Для проведения дальнейших рассуждений воспользуемся следующими определениями:

Определение 1. Нечеткая матрица $\mathbf{D}$ замкнутой системы управления вида (1) асимптотически устойчива, если асимптотически устойчивы все точечные матрицы $D \in \mathbf{D}$.

Как известно [2] , характеристическое уравнение матрицы $D \in \mathbf{D}$ представляется следующим образом:

$$\mathbf{det}(D - \lambda E = 0) \tag{3}$$

Тогда, для нечеткой матрицы $\mathbf{D}$ имеет следующее определение:

Определение 2. Семейство характеристических уравнений для всех точечных матриц $D \in \mathbf{D}$ называется характеристическим уравнением нечеткой матрицы $\mathbf{D}$ и формально записывается в следующем виде:

$$\det(D - \lambda E = 0) \tag{4}$$

Предположим, что матрица $D \in \mathbf{D}$ асимптотически устойчива и все ее собственные значения $\lambda_i(D), i = \overline{1,n}$ локализованы в круге единичного радиуса R в левой части плоскости комплексного переменного λ.

Решение задачи

Для получения матричного критерия асимптотической устойчивости воспользуемся известным дробно- линейным преобразованием [5] следующего вида:

$$\rho = \frac{\lambda}{R} + 1 \tag{5}$$

Данное преобразование позволяет перевести круг заданного радиуса R в левой части плоскости комплексного переменного λ, в единичный круг с центром в начале координат плоскости комплексного переменного ρ. Значение $\lambda = (\rho - 1)R$ из (5) подставим в (3), опуская промежуточные вычисления, получим:

$$\det(F - \rho I = 0) \tag{6}$$

где $\mathbf{F} = \frac{\mathbf{D}}{R} + E$ - преобразованная матрица, собственные значения которой расположены в круге единичного радиуса.

Как известно [6], если $\rho_i(F), i = \overline{1,n}$ являются собственными значениями матрицы F, то собственными значениями матрицы F^k будут числа $(\rho_i(F))^k$. Следовательно, если матрица $D \in \mathbf{D}$ замкнутой системы управления устойчива, то последовательное возведение матрицы F в k–ую степень позволяет уменьшить абсолютную величину собственных значений $(\rho_i(F))^k$, так как все $\rho_i(F), i = \overline{1,n}$ локализованы внутри круга единичного радиуса и по модулю меньше единицы

$$|\rho_i(F)| < 1, i = \overline{1,n} \tag{7}$$

Таким образом, для асимптотической устойчивости матрицы $D \in \mathbf{D}$, необходимо и достаточно, чтобы неравенство (7) имело силу. Выполнимость необходимого и достаточного условия (7) устанавливается по $F^k \to 0$. Окончательно критерий асимптотической устойчивости можно сформулировать следующим образом:

Для того, чтобы матрица $D \in \mathbf{D}$ замкнутой системы управления была асимптотически устойчива, необходимо и достаточно, чтобы преобразованная матрица F^k стремилась к нулевой при $k \to 0$.

Нечетким (интервальным) аналогом точечной матрицы F является матрица следующего вида:

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{D}}{R} + E \tag{8}$$

где $\mathbf{F} = \left[\underline{f}_{ij}, \overline{f}_{ij} \right]$.

Аналогично рассмотренному случаю для точечной матрицы F сформулируем последовательность k степеней матрицы $\mathbf{F}$. Для асимптотической устойчивости интервальной матрицы $\mathbf{D}$ замкнутой системы управления необходимо и достаточно, чтобы нижние $\underline{f}_{ij}$ и верхние $\overline{f}_{ij}$ границы всех элементов $\left[\underline{f}_{ij}^{k}, \overline{f}_{ij}^{k} \right], i, j = \overline{1,n}$ одновременно стремились к нулю.

Возникает вопрос, можно ли установить факт устойчивости без возведения преобразованной матрицы в степень. Вследствие того, что возведение в степень матриц высоких порядков представляется трудоемкой процедурой, для установления факта асимптотической устойчивости возможно использование так называемых неравенств Брауэра.

Брауэр в своей работе [4] представил достаточные условия для случая, когда все собственные значения вещественной матрицы F лежат внутри круга единичного радиуса с центром в начале координат.

Для полученной выше вещественной матрицы преобразования F, определяются следующие числа

$$R_i = \sum_{j=1}^{n} \left| f_{ij} \right|, i = \overline{1,n} \tag{9}$$

Согласно Брауэру, если F – квадратная матрица порядка n с вещественными элементами и если среди чисел R_i хотя бы одно, например, $R_1 \geq 1$ и вместе с тем $f_{11} < 1$, кроме того, выполняется условие

$$R_1 - \left| f_{11} \right| < \frac{1 - \left| f_{11} - f_{ii} \right| + f_{11} \cdot f_{ii}}{R_i - \left| f_{ii} \right|}, \tag{10}$$

для всех i, для которых

$$R_1 > \left| f_{ii} \right|, \tag{11}$$

то все собственные значения ρ_i матрицы F расположены внутри единичного круга с центром в начале координат.

Доказательство этой теоремы представлено в работе [4].

Если все неравенства Брауэра выполняются, то можно утверждать, что собственные значения $\rho_i, i = \overline{1,n}$ преобразованной матрицы коэффициентов F лежат внутри круга единичного радиуса с центром в начале координат и система асимптотически устойчива.

Если хотя бы одно из неравенств Брауэра не выполняется, вопрос об устойчивости должен быть исследован дополнительно путем изучения последовательных степеней матриц $F^2, F^4, \cdots, F^k$.

В предлагаемой работе получено развитие методики Брауэра на случай интервальных матриц.

Введем в рассмотрение вещественную матрицу Q с элементами $\{q_{ij}\}, i, j = \overline{1,n}$:

$$q_{ij} = |\mathbf{F}| = |[f_{ij}]| = \mathbf{max}\left|\underline{f_{ij}}\right|, \left|\overline{f_{ij}}\right| \tag{12}$$

Тогда, выражение (9) представится следующим образом:

$$R_i = \sum_{j=1}^{n} \left|q_{ij}\right|, i = \overline{1,n} \tag{13}$$

А условие (10) приобретает вид:

$$R_1 - \left|q_{11}\right| < \frac{1 - \left|q_{11} - q_{ii}\right| + q_{11} \cdot q_{ii}}{R_i - \left|q_{ii}\right|}, \tag{14}$$

Если все неравенства Брауэра выполняются, то можно утверждать, что все собственные значения $\rho_i, i = \overline{1,n}$ преобразованной интервальной матрицы коэффициентов $\mathbf{F}$ лежат внутри круга единичного радиуса с центром в начале координат и система асимптотически устойчива.

Если хотя бы одно из неравенств Брауэра не выполняется, то вопрос устойчивости возможно исследовать дополнительно путем изучения последовательных степеней матриц * $\mathbf{F}^2$, $*\mathbf{F}^4$, …., $\mathbf{F}^k$. Данная процедура подробно рассмотрена в статье [7].

Литература

1. Усков А.А., Кузьмин А.В. Интеллектуальные технологии управления. Искусственные нейронные сети и нечеткая логика. М.: Горячая линия - Телеком. 2004. 144с.
2. Рутковская Д., Пилиньский М., Рутковский Л. Нейронные сети, генетические алгоритмы и нечеткие системы. М.: Горячая линия - Телеком. 2004. 452с. .
3. Ярушкина Н.Г. Основы теории нечетких и гибридных систем. Учебное пособие. Финансы и статистика, 2004.- 320с.
4. Brauer A. Matrices with all their characteristic roots in the interior of the unit circle. J. Elisha Mitchell Sec. Soc., 68 (1972), 180-185.
5. Чернецкий В.И., Дидук Г.А., Потапенко А.А. Математические методы и алгоритмы исследования САУ. Л.: Энергия, 1970. -375 с.
6. Карпелевич Ф.И. О характеристических корнях матрицы с неотрицательными элементами. ИАН СССР, серия 15, 1951, - 132 с.
7. Юничева Н.Р. Исследование динамических свойств дискретных интервальных замкнутых систем управления // Вестник Национальной инженерной академии РК, №2(20), 2006.С.32-37.

Поступила 23 июля 2010 г.

ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ НА ДИСПЕРНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ АТОМА ЖЕЛЕЗА

Джумадилов Т.К., Бекниязов Ж.У., Бектуров Е.А., Асаубеков М.А.
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова КН МОН РК
Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

Ключевые слова. Полимер-металлические наноструктуры. Полимерная матрица на основе поликриловой кислоты и мочевиноформальдегидной смолы. Наночастицы никеля и железа. Микроструктура, наноструктура и топология и состав полимер-металлических наноструктур. Параметры морфологии поверхности: периодичность, высота, ширина и углы взаимной ориентации наноструктур.

Объектами исследования являются сшитые полимерные структуры на основе полиакриловой кислоты и мочевино-формальдегидной смолы, полимер-металлические нанокомпозиты с атомами никеля и железа.

Целью работы является исследование влияния структуры исходной полимерной матрицы на процессы формирования полимер-металлических наноструктур на основе сшитого полимера геля полиакриловой кислоты-мочевино-формальдегидной смолы и солей никеля и железы. Определение состава, морфологии и структуры нанокомпозиций.

Новизна проведенных исследований заключается в следующем: в рассматриваемой работе методом химического синтеза получены полимерная матрица на основе полиакриловой кислоты различной молекулярной массы и мочевиноформальдегидной смолы (гель ПАК-МФС); путем восстановления солей никеля и железа боргидридом натрия в водной среде при комнатной температуре и 80°С на полимерной матрице синтезированы полимер-металлические нанокомпозиции, содержащие в своем составе атомные кластеры никеля и железа; методами электронного парамагнитного резонанса, сканирующей и атомно-силовой микроскопии исследована состав, структура и топология полимер-металлических систем.

Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, в системе гель-полиакриловая кислота-мочевиноформальдегидная смола - атомы железа и никеля проявляются эффекты ферромагнитного резонанса. Эти результаты указывают на возможности использования синтезированных систем для записи, сохранения и обработки информаций. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что в системе гель ПАК-МФС в зависимости от концентрации введенного металла железа микроструктура системы существенно меняется. При содержании атомов железа 1,1 вес .% система полимер-металл образуют звездообразные структуры с центрами формирования. Из этих центр распространяются удлиненные структуры. Микрофотографии в масштабе 8 мкм указывает, что эти структуры похожи на лепестки. Имеет толщину 0,34 мкм или 340 нм, ширина лепестков равны 3,8 мкм; длина-4,3 мкм, т.е. эти лепестки овальной формы имеют чуть удаленную плоскую форму. Увеличение содержания атомов железа до 1.87 вес % на полимерной матрице приводит к значительному изменению микроструктуры. Размеры звездообразных структур несколько раз увеличивается. Вместо лепестков овальной формы образуются удлиненные структура длины которых значительно больше, чем поперечные размеры. Полуконтактным методом на атомно-силовом микроскопе рассмотрена топология синтезированных полимер-металлических систем. Определены параметры топологии поверхности полимерной матрицы и полимер-металлических нанокомпозитов такие как, расстояния между различными волнообразными и гребнеобразными структурами, высота у основания эллипсоидов, периодичность различных структур, углы решеток.

Введение

Полимер-металлические нанокомпозиты, включающие наночастицы металлов и их оксидов привлекают внимание исследователей благодаря уникальным свойствам (электролитным, каталитическим и т.д.) [1-3]. Один из путей синтеза таких нанокомпозитов-восстановление ионов металлов или их комплексов в полимерных растворах. Продуктами подобных реакций являются, как правило, золи нульвалентных металлов с достаточно узким

распределением частиц по размерам и средним размером частиц в пределах 1-10 нм [4]. Необходимое условие практического использования золя его стабильность (к агрегации, окислению металлических частиц), которую обеспечивают защитные макромолекулярные экраны на поверхности каждой частицы. Эти экраны образуются благодаря связыванию полимерных цепей и частиц в комплекс за счет не ковалентных взаимодействий между компонентами. Исследование факторов, влияющих на устойчивость таких комплексов, необходимо и для контроля размера частиц в процессе синтеза золя металла, и для предсказания поведения этого золя при варьировании различных условий (состава, pH, ионной силы дисперсионной среды, температуры и т.д.). Исследования физико-химических свойств наноразмерных частиц металлов создали основу их применения в катализе, микроэлектронике и других областях химии, физики, материаловедения и т.д. Уникальность наночастиц серебра заключается в их бактерицидных свойствах, что находит применение в медицине, экологии и фотоматериалах светочувствительными свойствами.

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза – от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. При этом одной из важнейших проблем являются синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность, поэтому вопросы получения наночастиц и процессы их стабилизации необходимо рассматривать в комплексе.

К способам управления размерами наночастиц, применяемым в научной практике, относятся: использование полимерных матриц, позволяющих управлять размерами нанокластеров полимерной защиты; физические методы управления размерами (обработка ультразвуком, облучение рентгеновским излучением и использование токов высокой частоты). Изменения размера нанокластеров металлов добиваются также варьированием природы восстановителя. Так, использование боргидрида натрия при восстановлении позволяет в большинстве случаев получить наночастицы серебра с узким распределением по размерам в пределах 2-8 нм. Восстановление более мягким восстановителем, таким как гидразин, приводит к образованию более крупных наночастиц металлов с размерами 15-30 нм. При варьировании условий восстановления возможно получение практически монодисперсных наночастиц.

В связи с вышеизложенными, данная работа посвящена разработке методов получения сшитой полимерной матрицы и синтез на ее основе полимер - металлических нанокомпозиций путем реакции восстановления ионов металла в водной среде.

Основная часть

Наноразмерные частицы (НРЧ) и кластеры, иммобилизованные в полимерную матрицу находят широкое применение в самых разнообразных, подчас довольно неожиданных областях химии, физики, биологии, что во многом стимулируют дальнейшие исследования. Благодаря малым размерам они проявляют такие необычные свойства как структурные, не характерные для частиц большого размера. Такие материалы используют при создании материальной базы новейших технологий, например, в качестве композиционных материалов информационных сред.

К настоящему времени практически реализовано лишь несколько типов наноматериалов – наноструктурная никелевая фольга, магнитомягкий сплав «Файнмент», многослойные полупроводниковые гетероструктуры, сверхтвердые нитридные пленки и др. Это в основном результаты проявления размерных эффектов, и идеи еще ожидают своего полного практического воплощения. Полимер-металлические нанокомпозиты, включающие наночастицы металлов, привлекают внимание исследователей благодаря уникальным свойствам (электромагнитными, каталитическими и оптическими, медицинскими и т. д.) [8-11]

Интерес к синтезу и свойствам наночастиц металлов постоянно растет, что обусловлено их оригинальными свойствами и возможностями для практического применения в качестве

иммобилизованных катализаторов, полупроводников и магнитных жидкостей с регулируемой реологией. Для нанодисперсных частиц благородных металлов интерес главным образом фокусируется на применении в катализе. Приложение подобных материалов в химии - новые реакции, каталитические и сенсорные системы, получение соединений и нанокомпозитов с новым комплексом ранее неизвестных свойств. В физике - создание материалов для электроники, структуры с нанометровой геометрией для записи информации (по терминологии микроэлектроники - схемы), преобразование излучений различной энергии; в биологии и медицине - новые лекарственные средства и механизмы их транспортировки.

Нанофазное материаловедение отличается от традиционного не только созданием принципиально новых материалов, но и необходимостью конструирования приборного оснащения для работы с такими материалами. Из наиболее перспективных областей нано-технологии металлических материалов и изделий из них в первую очередь выделим микро-и нанометаллургию, лазерную обработку поверхности материалов, у которых толщина слоев, подвергшихся воздействию, ограничена размерами в несколько десятков или сотен нанометров различных керамик и др. В свою очередь переход к таким высоким технологиям требует создания принципиально новых конструкционных материалов, функциональные параметры которых определяются свойствами формирующихся нужным образом микро - и нано-областей, а также процессами, протекающими на атомном, молекулярном уровнях, в монослоях и нанообъемах.

Дизайн на таком уровне может быть осуществлен лишь с участием кластеров молекул и наноразмерных частиц (НРЧ), ультрамалых частиц металлов нанометрового размера (параметр которых хотя бы в одном измерении составляет не более 100 нм) как наиболее вероятных и перспективных элементов молекулярной электроники. Малые j-ядерные частицы, характеризующиеся нанометровыми размерами структурных морфологических элементов, ультрадисперсные порошки занимают промежуточное положение между кластерами и "массивными" (блочными) металлами.

Рассматриваемые **НРЧ** - объекты супрамолекулярной химии, предмет которой - синтез и исследование молекул и молекулярных ансамблей, способных к самоорганизации: высокая реакционная способность вынуждает их участвовать в процессах самосборки. Формирующиеся образования, имеющие рыхлое ветвистое строение, чаще всего характеризуются фрактальной структурой и называются "фрактальными кластерами", или "фрактальными агрегатами"; известны и "фрактальные нити". Основные отличительные свойства таких образований - уменьшение по мере роста средней плотности вещества в формирующемся объеме с сохранением свойств самоподобия (масштабной инвариантности). Образование таких фрактальных структур часто наблюдается и в тонкопленочных металлполимерных нанокомпозитах. Они же являются важными объектами для развития представлений о перколяционных структурах, возникающих в тех случаях, когда изолированные кластеры объединяются в большой проводящий кластер. Фрактальные явления - своеобразный критерий уровня беспорядка системы. Силы, лежащие в основе формирования таких искусственных систем, подобно тому, как это происходит в живой природе, относятся к не валентным взаимодействиям.

В связи с этим в последние годы эта интереснейшая область привлекла внимание многочисленных авторов, среди которых особое место занимает работы по металло-полимерным комплексам. Комплексность планируемых работ обусловлена широтой областей применения синтезированных полимерных комплексов и композитов. Практическая значимость будущих разработок связана с необходимостью создания новой продукции с низкой себестоимостью. Топология поверхности системы гель ПАК-МФС-Fe изучена полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии. Микроструктура поверхности в масштабе 30×30 μm представлено на рис 1. Полученная микрофотография указывает на то, что поверхность полимер-металлической нанокомпозиции имеет рыхлые

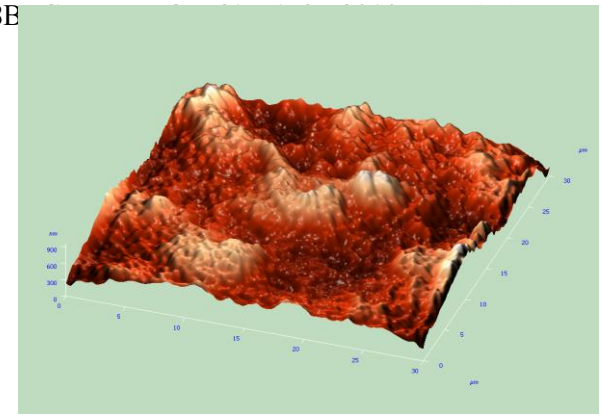


Рис.1. Трехмерная микрофотография системы гель-полиакриловая кислота-мочевиноформальдегидная смола-железо в масштабе 30×30 μm

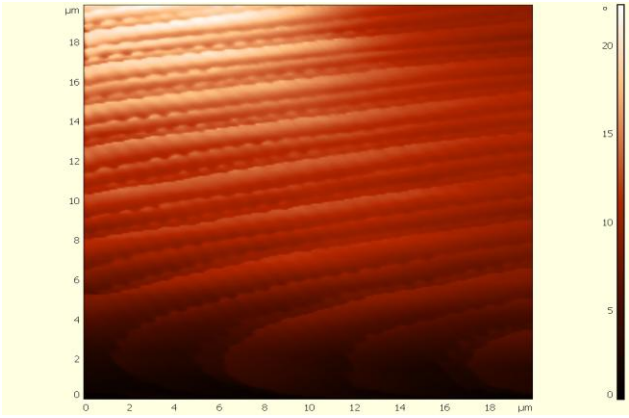


Рис.2 . Микрофотография поверхности геля ПАК-МФС

структуры. В первом приближении отсутствует регулярных структур. Между выступами возможно существует некоторая упорядоченность.

Топология данной системы сильно различаются от топологии исходной сшитой полимерной матрицы. Как ранее было установлено поверхность исходного полимера характеризуются тремя периодическими повторяющимися волнообразными регулярными структурами (рис. 2).

Была снята топология полимер-металлической системы в меньшем масштабе 5×5 μm (рис. 3). Полученный микроснимок указывает на то, что полимерный слой обволакивает такие образования и формирует рельефные структуры. Внимательный анализ поверхности указывает на присутствие некоторой упорядоченности рельефа поверхности.

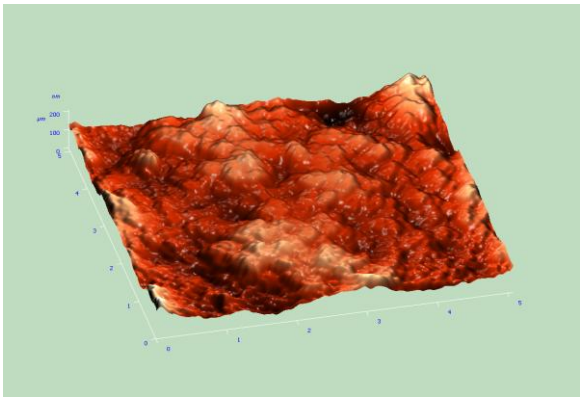


Рис.3. Трехмерная микрофотография системы гель-полиакриловая кислота-мочевиноформальдегидная смола-железо в масштабе 5×5 μm

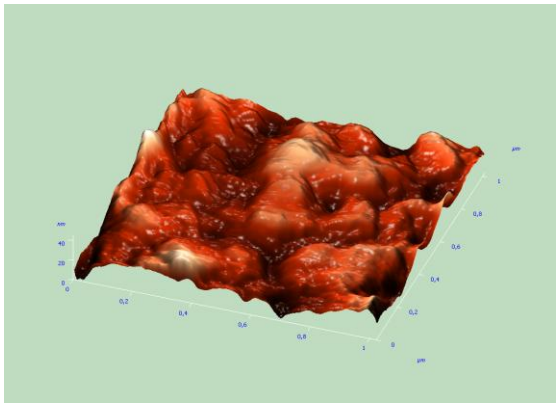


Рис. 4. Трехмерная микрофотография системы гель-полиакриловая кислота-мочевино-формальдегидная смола-железо в масштабе 1×1 μm

Более тщательный анализ топологии поверхности в масштабе 1×1 μm показывает, что между выступающими участками существует определенный порядок в их расположении и размерах (рис.4).

Микроструктура композиции на основе геля полакриловой кислоты-мочевино-формальдегидной смолы и трехвалентную железа исследовано методом сканирующей электронной микроскопии.

Микрофотографии системы гель ПАК-МФС-Fe при соотношении гель ПАК-МФС:Fe=1:1 представлены на рисунках 1-4.

Полученные электронные снимки при масштабе 80 мкм указывает на образование интересных структур. На рисунке можно заметить центры формирования звездообразных структур. Из этих центр распространяются удлиненные структуры. Снимки (2,3 рис.) в масштабе 8 мкм указывает, что эти структуры похожи на лепестки. Имеет толщину 0,34 мкм или 340 нм, ширина лепестков равны 3,8 3,8 мкм; длина-4,3 мкм. Т.е. эти лепестки имеют чуть удаленную плоскую форму. На 4-м рисунке диаграмма отражает элементный состав системы, где видно присутствие железа.

На рисунках 2-5 представлены микрофотографии системы гель ПАК-МФС:Fe=1:2. На этих микрофотографиях в масштабе 300 и 100 мкм также видно звездообразные структуры. Размеры этих структур значительно больше, чем в вышерассмотренном случая. Если в случае состава гель ПАК-МФС=1:1 размеры таких структур находятся в пределах 50-60 мкм, то в случае состава 1:2 размеры этих структур колеблется от 135 мкм до 335 мкм.

На микрофотографиях видно, что ответвления от центра структурирования имеют преимущественно форму удлиненных лепестков. Размеры длины значительно больше, гель поперечный размер форма и распределение лепестков на рис.5 напоминает подводный ламинарии.

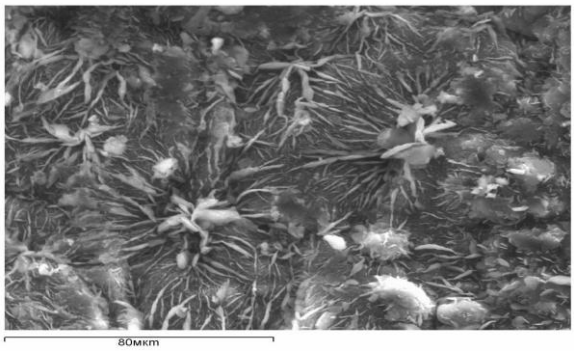


Рис.5. Микрофотография системы гель ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении гель ПАК-МФС=1:1. Увеличение 960 кратное.

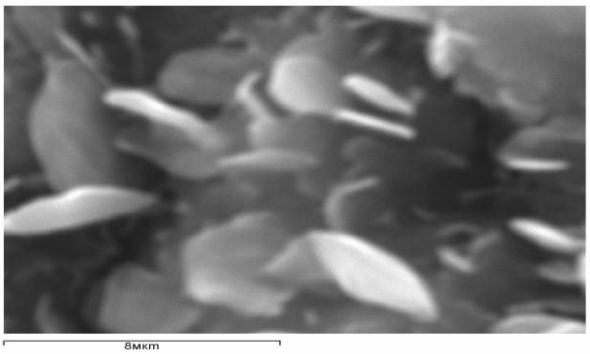


Рис.6. Микрофотография системы гель ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении гель ПАК-МФС=1:1. Увеличение 9625 кратное

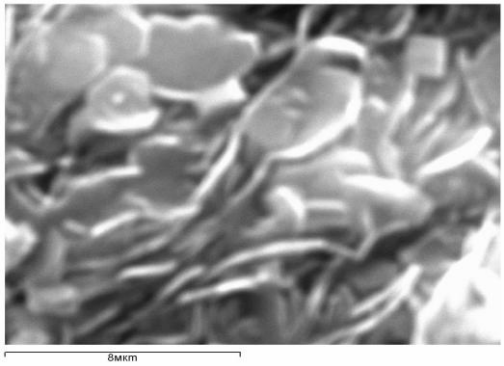


Рис.7. Микрофотография системы гель ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении гель ПАК-МФС=1:1. Увеличение 9625 кратное

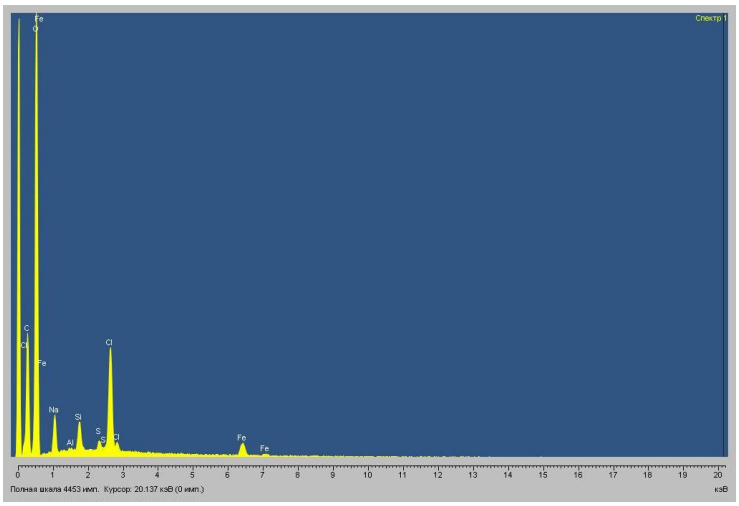


Рис.8. Рентгеновские спектры композиции гель ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении компонентов гель: металл 1:1

Таблица 9 Результаты анализов системы гель ПАК-МФС-железо(111), синтезированной из водного раствора

Образец: 1:1

Все результаты в весовых %

Спектр	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Fe	Итого
Спектр 1	20,01	68,99	3,45	0,07	1,02	0,30	4,59	1,57	100,00
Спектр 2	25,81	61,77	3,58	0,08	0,61	0,35	5,33	2,47	100,00
Спектр 3	23,25	70,17	1,31	0,04	0,27	0,15	3,23	1,57	100,00
Среднее	23,02	66,98	2,78	0,07	0,63	0,27	4,38	1,87	100,00
Станд. отклон.	2,90	4,55	1,27	0,02	0,38	0,10	1,06	0,52	
Макс.	25,81	70,17	3,58	0,08	1,02	0,35	5,33	2,47	
Мин.	20,01	61,77	1,31	0,04	0,27	0,15	3,23	1,57	

Образец: 1:2

Все результаты в весовых %

Спектр	C	O	Na	Si	Cl	Fe	Итог
Спектр 1	6,67	74,86	5,80	0,22	11,04	1,42	100,00
Спектр 2	8,80	76,63	4,45	0,09	8,99	1,05	100,00
Спектр 3	5,98	77,07	5,93	0,05	10,14	0,84	100,00
Среднее	7,15	76,18	5,39	0,12	10,05	1,10	100,00
Станд. отклон.	1,47	1,17	0,82	0,09	1,03	0,29	
Макс.	8,80	77,07	5,93	0,22	11,04	1,42	
Мин.	5,98	74,86	4,45	0,05	8,99	0,84	

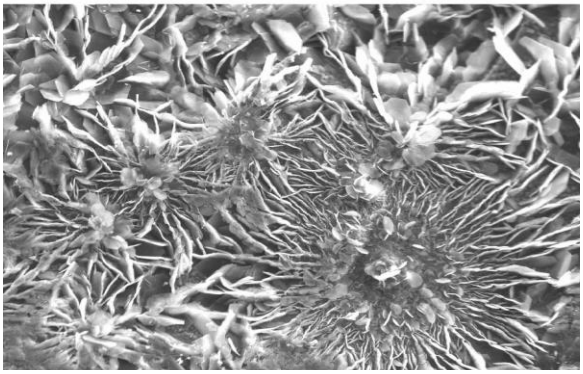


Рис.10. Микрофотография системы гель ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении гель-ПАК-МФС=1:2. Увеличение 170 кратное

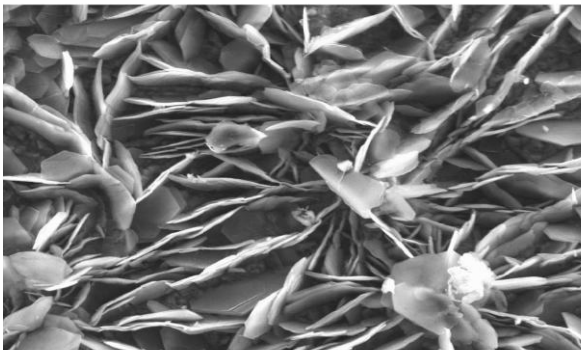


Рис.11. Микрофотография системы гель ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении гель ПАК-МФС:Fe=1:2. Увеличение 430 кратное

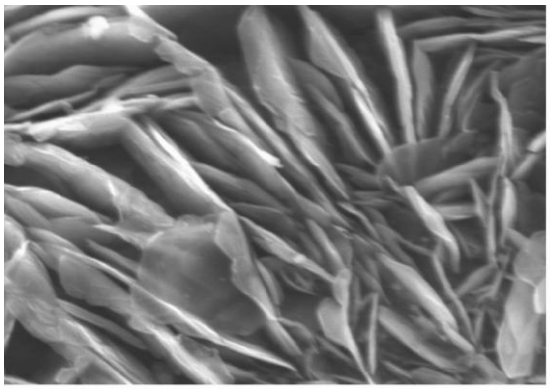


Рис.12. Микрофотография системы гель ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении гел-ПАК-МФС=1:2. Увеличение 1760 кратное

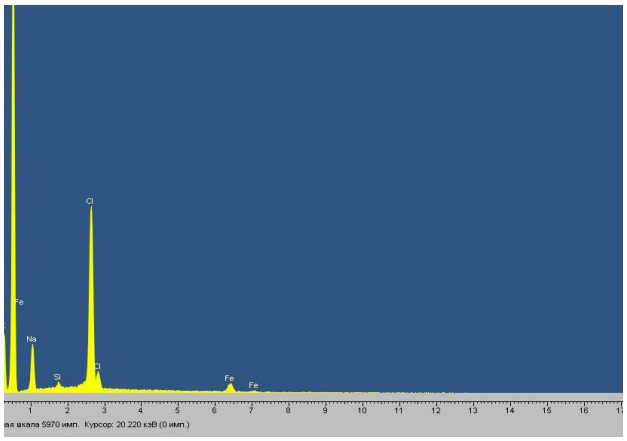


Рис.13. Рентгеновские спектры композиции г-ПАК-МФС-Fe при исходном соотношении компонентов гель:металл1:2

Заключение

В рассматриваемой работе методом химического синтез получены полимерная матрица на основе полиакриловой кислоты различной молекулярной массы и мочевиноформальдегидной смолы (гПАК-МФС). Путем восстановления солей никеля и железа боргидридом натрия в водной среде при комнатной температуре и 80°C на полимерной матрице синтезированы полимер-металлические нанокомпозиции, содержащие в своем составе атомные кластеры никеля и железа. Методами электронного парамагнитного резонанса, сканирующей и атомно-силовой микроскопии исследована состав, структура и топология полимер-металлических систем.

Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, в системе гель-полиакриловая кислота-мочевиноформальдегидная смола- атомы железа и никеля проявляются эффекты ферромагнитного резонанса. Эти результаты указывают на возможности использования синтезированных систем для записи, сохранения и обработки информаций. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что в системе гПАК-МФС в зависимости от концентрации введенного металла железа микроструктура системы существенно меняется. При содержании атомов железа 1,1 вес. % система полимер-металл образуют звездообразные структуры с центрами формирования. Из этих центр распространяются удлиненные структуры. Микрофотографии в масштабе 8 мкм указывает, что эти структуры похожи на лепестки. Имеет толщину 0,34 мкм или 340 нм, ширина лепестков равны - 3,8 мкм; длина-4,3 мкм. Т.е. эти лепестки овальной формы имеют чуть удаленную плоскую форму. Увеличение содержания атомов железа до 1.87 % на полимерной матрице приводит к значительному изменению микроструктуры. Размеры звездообразных структур несколько раз увеличивается. Вместо лепестков овальной формы образуются удлиненные структуры. длина которых значительно больше, чем поперечные размеры. Полуконтактным методом на атомно-силовом микроскопе рассмотрена топология синтезированных полимер-металлических систем.

Установлено, что топология поверхности полученных композитов значительно отличаются от морфологии исходной полимерной матрицы. В композитах исчезают дополнительные структуры. На поверхности четко вырисовываются кластерные и решеточные образования. Определены параметры этих структур, такие как период, расстояния между гребнеобразными волнами, их высота, диаметр у основания эллипсоидных структур и углы между ними. Показано, что условия синтеза влияют на все параметры поверхности и морфологии. Методом растровой электронной микроскопии анализированы составы полученных композитов и установлено, что содержание атомарного никеля в них колеблется от 1,1 .% до 1,87. % весовом соотношении

Литература
1. Литманович О.Е. Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. Влияние природы взаимодействий макромолекул полиэлектролита с наночастицами металла на процесс формирования и свойства золя полимер-металлического нанокомпозита.// Высокомол.соед.2002, Тои 44А, №6 с.980-986.
2. Hirai H., Toshima N. Tailored Metal Catalysts / Ed. By Iwasawa Y. Tokyo: D.Reidel Publ., 1986. P. 87.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.А., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.; Химия, 2000. С. 14.
4. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. / J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. №6. C. 727.
5. Napper D.H. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. P. 390.
6. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомол.соед. Б. 2001, Т. 43. №11. С. 2020.
7. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомол.соед. Б. 2001, Т. 43. №8. С. 1315.
8. Исаак И. Т., Бабкина О.В., Боровик И. А., Дребущак Т.Н., Стадвиченко И. А., Мокроусов Г.М. Состав и свойства нанокомпозитов, полученных термическим разложением солей серебра, сорбированных полиакрилатной матрицей // Коллоидный журнал, 2003, том 65, М 6, с. 788-794.
9. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии. // Рос. хим. жур. Д.И.Менделеева, 2002, т. XLVI, №5.
10. Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Antonietti M. Образование наночастиц металлов в организованных полимерных структурах. // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 1977, том 39, №11. с. 1847-1855.
11. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. // Рос. хим. жур. Д.И.Менделеева, 2002, т. XLVI, №5.

Поступила 11 мая 2010 г.

СТЕРЕОХИМИЯ ЭТИНИЛИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ДЕКАГИДРОХИНОЛОНОВ (обзор)

Жилкибаев О.Т.
Алматинский технологический университет

В настоящем обзоре обобщены современные литературные данные о влиянии различных факторов на направленность реакции этинилирования производных декагидрохинолона. На основании конформационного анализа установлена корреляция между пространственным строением *транс*- и *цис*-изомеров деагидрохинолонов и стерической направленностью этинилирования кетогруппы этих соединений.

В настоящее время синтезу новых высокоэффективных синтетических лекарственных препаратов уделяется большое внимание. Одним из путей их создания является молекулярный дизайн известных химических структур модификацией различными фрагментами природных соединений, обеспечивающими проявление определенных свойств.

Важным является исследование стереохимии соединений, в том числе физиологически активных веществ, позволяющее установить взаимосвязь между пространственным строением и фармакологическими свойствами. Значимость стереохимического анализа подтверждается тем, что многие декагидрохинолиновые производные, в том числе природные алкалоиды, структурной основой которых является декагидрохинолиновый скелет, обнаруживают ярко выраженную зависимость фармакологической активности от пространственного строения [1–8]. Среди ацетиленовых производных декагидрохинолина найден ряд алкалоидов-токсинов и перспективных фармакологически активных соединений [9].

В обзорной статье [10] обобщены материалы по синтезу и стереохимии замещенных декагидрохинолонов. Самостоятельный теоретический интерес представляет изучение стереохимии этинилирования декагидрохинолонов в связи с проблемой стереонаправленного синтеза биологически активных соединений. Определение количественного соотношения и конфигурации образующихся стереоизомеров ацетиленовых спиртов позволяет выяснить стереохимические закономерности присоединения ацетилена к карбонильной группе.

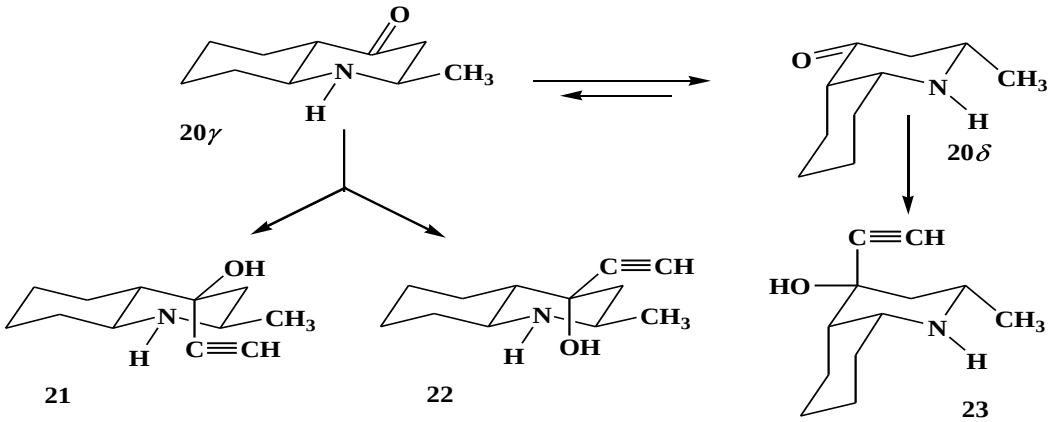
Ацетиленовые спирты декагидрохинолинового ряда, благодаря наличию в их молекуле трех реакционноспособных центров (тройная связь, терминальный ацетиленовый водород и гидроксильная группа), служат важным синтоном для синтеза новых соединений, обладающих практически полезными свойствами.

Производные 4-кетодекагидрохинолинов являются удобными моделями 4-кетопиперидинов, на которых можно выяснить влияние стерических факторов на стереонаправленность нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Большое количество работ посвящено выяснению пространственной направленности присоединения ацетилена к карбонильной группе замещенных γ-пиперидонов и декагидрохинолонов, отличающихся числом и положением различных заместителей в цикле. Собранные литературные данные о присоединении ацетилена к различным замещенным декагидрохинолонам сведены в таблицу 1.

Транс-4-кетодекагидрохинолин (**1***α*) и его N-замещенные производные (**4***α*,**7***α*,**10***α*,**13***α*) вступают во взаимодействие с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке с образованием смеси эпимерных по C^4 этинилдекагидрохинололов, в которых, по данным работы [11], преобладает изомер с аксиальной этинильной группой (~67%). Аналогичные результаты были получены авторами [12] которые установили, что этот изомер образуется в преобладающем количестве, а второй – обнаружен только хроматографическим путем. *Цис*-4-кетодекагидрохинолины этого ряда (**1***β*,**7***β*,**10***β*,**13***β*) в индивидуальном виде не подвергаются этинилированию. При этинилировании смеси *цис*- и *транс*-1-алкил-4-кетодекагидрохинолинов дополнительно выделен третий изомер с экваториальной этинильной группой (**16, 17**, **18**, **19**) [11,12].

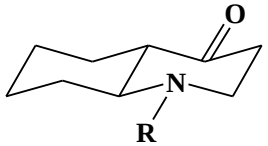
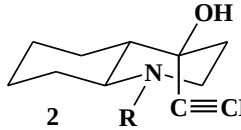
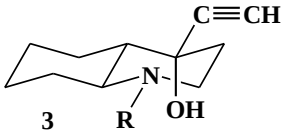
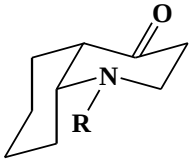
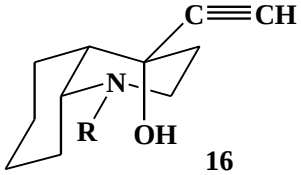
В ряду бициклических 4-пиперидонов подробно изучена стереохимия этинилирования двух *транс*-изомеров 2-метилдекагидрохинолона-4 (**20***α*, **20***γ*) [12-15], которые отличаются друг от друга лишь пространственной ориентацией метильной группы при C^2. Взаимодействие этих кетонов с ацетиленом осуществлено по методу Фаворского в растворе эфира или жидкого аммиака.

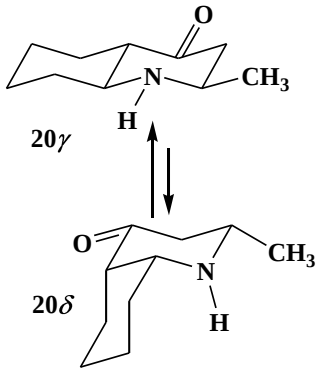
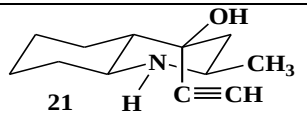
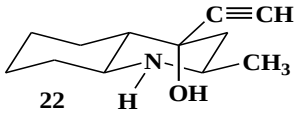
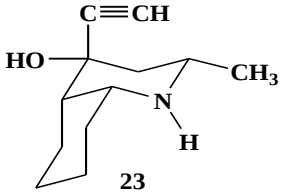
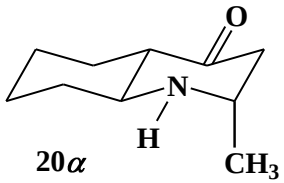
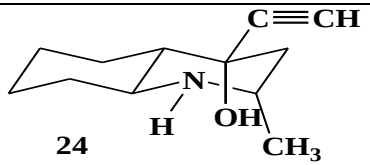
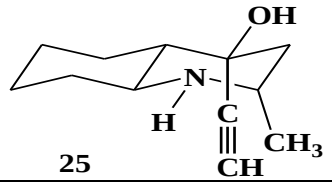
При этинилировании 2*е*-метил-*транс*-декагидрохинолин-4-она (**20***γ*), у которого метил при C^2 ориентирован экваториально и отсутствуют стерические помехи, в условиях реакции Фаворского в эфире, наряду со спиртами **21** и **22** образуется также спирт **23**, имеющий *цис*-сочленение циклов. Из смеси спиртов выделено 65,6% (**21**), 30,5% (**22**) и 2,2% (**23**).

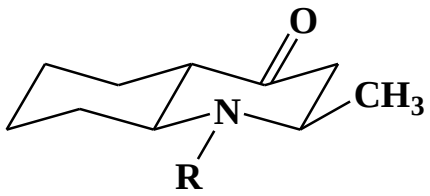
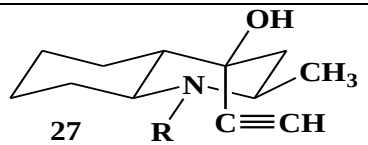
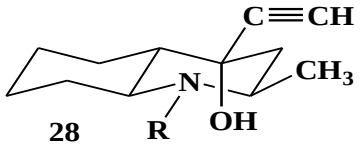
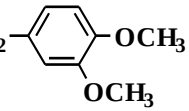
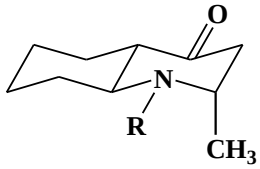
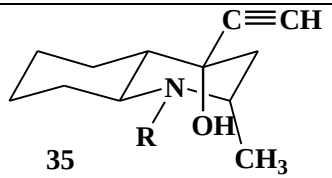
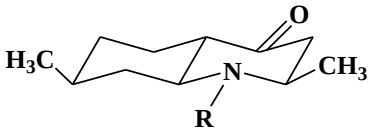
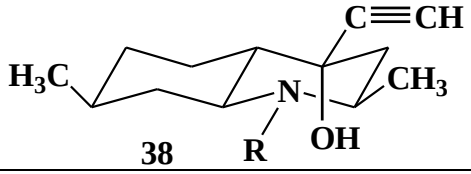


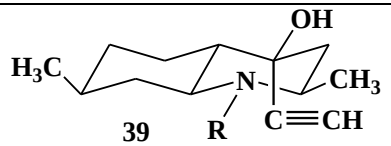
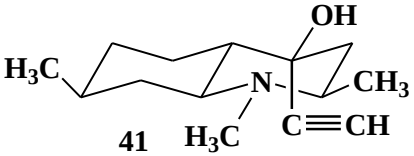
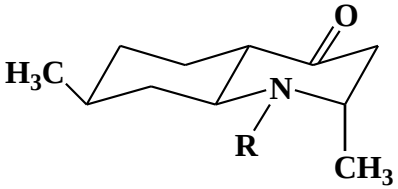
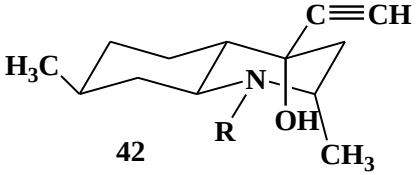
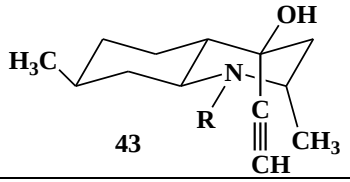
Образование третьего изомера ацетиленового спирта **23** объясняется частичной изомеризацией *транс*-кетона **20***γ* в *цис*-кетон **20***δ*, продуктом этинилирования которого является спирт **23**. Содержание эпимера с аксиальной этинильной группой при проведении реакции в условиях Фаворского зависит от температуры: при проведении реакции в интервале температур –10 ÷ –8°С выход составляет 85%, при –5°С – 65,6% и при +10°С – 44,1%. При конденсации ацетилена с помощью амида натрия повышается содержание изомера с экваториальной этинильной группой.

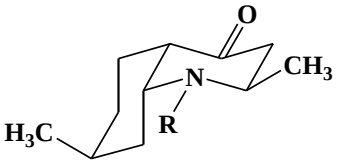
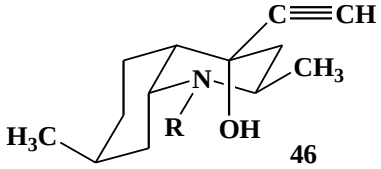
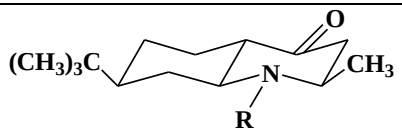
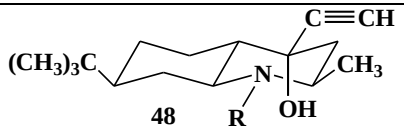
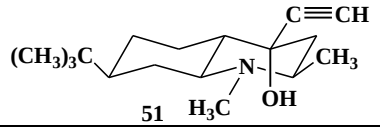
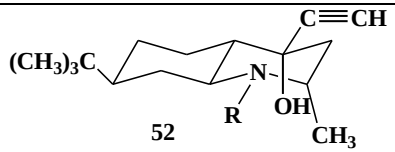
Таблица 1. Присоединение ацетилена к замещенным декагидрохинолонам

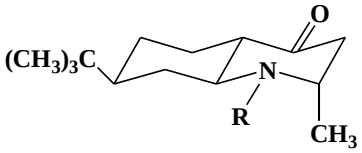
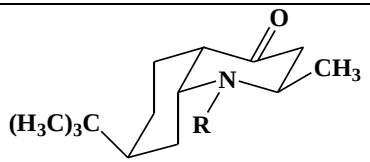
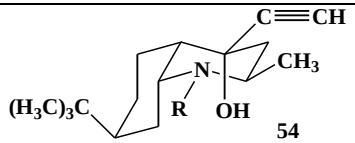
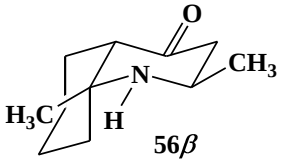
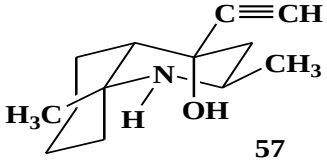
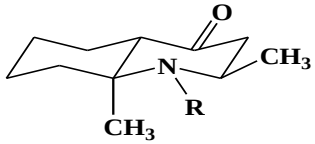
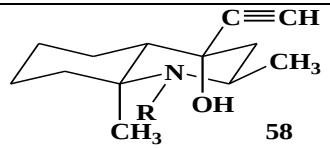
№	Формулы декагидрохинолона и индексы соединений	Условия реакции: темп., °С	Выход, %	Номер и формула этинил-декагидрохинолина	Содерж. изом., %	Т. пл., °С	Ориент. ОН гр.	Лит-ра
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	 **1 α R = H**	NaC≡CH, NH_3, -76		 **2**  **3**	66,69 33,3	144-5 180-1	экв акс	11
2	**4 α R = −CH_3**	NaC≡CH, NH_3, -76		**5** **6**	66,6 33,3	136-7 134-5	экв акс	12
3	**7 α R = −C_2H_5**	NaC≡CH, NH_3, -76	91,3	**5** **6**	прод. следы	132-3 –	экв акс	11
		NaC≡CH, NH_3, -76		**8** **9**	66,6 33,3	127-8 124-5	экв акс	12
4	**10 α R = −C_3H_7-н**	NaC≡CH NH_3, -76		**11** **12**	66,6 33,3	82-3 102-3	экв акс	11
5	**13 α R = −C_3H_7-i**	NaC≡CH NH_3, -76		**14** **15**	66,6 33,3	118-9 137-8	экв акс	11
6	 **1 β R = H**	NaC≡CH, NH_3, -76		 **16**			акс	11
7	**7 β R = −C_2H_5**	NaC≡CH, NH_3, -76		**17**	–	–	акс	11
8	**10 β R = −C_3H_7-n**	NaC≡CH NH_3, -76		**18**	–	76-7	акс	11

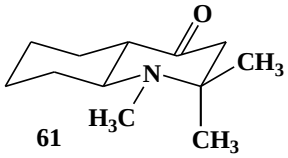
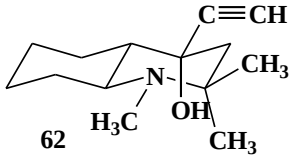
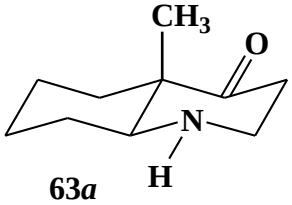
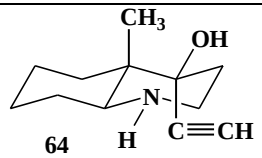
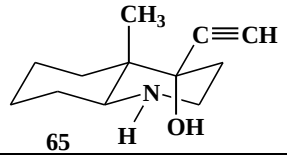
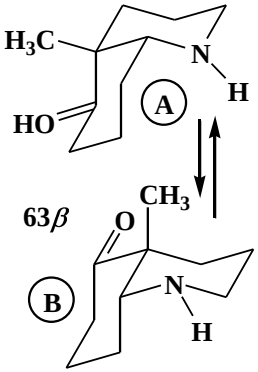
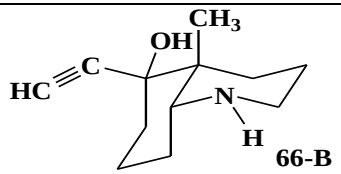
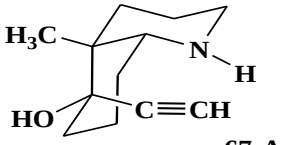
9	**13 β R = −C_3H_7-i**	NaC≡CH NH_3, -76		**19**		78-9	акс	11
10		HC≡CH, KOH, -5	93,8	  	65,6 30.5 2,2	127-8 205-6 123-4	экв акс экв	13-15
		HC≡CH, KOH, 10	70	**21** **22** **23**	44,1 51,1 2,4	127-8 205-6 123-4	экв акс экв	15
		NaC≡CH, NH_3, -50	91	**21** **22**	46,7 53,1	128-9 207-8	экв акс	11
		HC≡CH, KOH, -8-10	91	**21** **22**	85 15	128-9 207-8	экв акс	11
11		HC≡CH, KOH, 10-12, 10 атм	91,6	 	96,4 1,6	122-3 179-180	акс экв	15
		NaC≡CH, NH_3, -50	75	**25**	100	121-2	акс	11

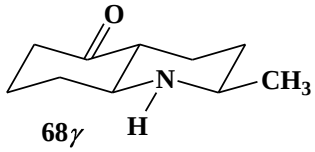
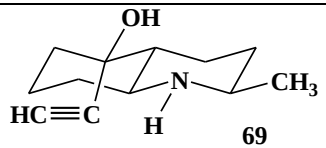
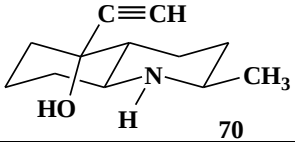
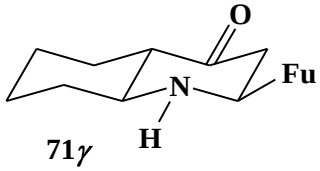
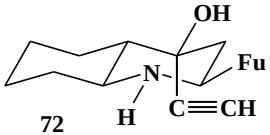
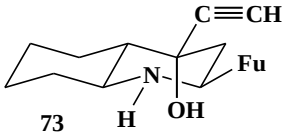
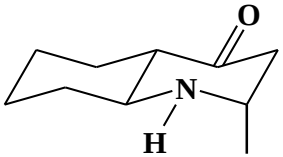
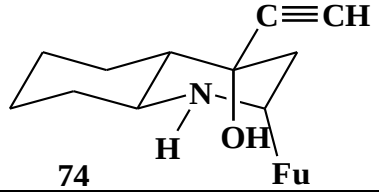
12	 **26 γ R = −CH$_3$**	NaC≡CH		 **27**  **28**	70 30	133-4 115-6	экв акс	16,17
		NaC≡CH, NH$_3$, -76	90,4	**27** **28**	58,2 29,6	134-5 115-6	экв акс	18
		HC≡CMgBr, ТГФ, -5	54	**27** **28**	42,5 29	133-4 115-6	экв акс	18
13	**29 γ R = −CH$_2$−C≡C−Ph**	HC≡CH, KOH, NH$_3$	97	**30** **31**	54,3 44,4		экв акс	19,20
14	**32γ R = CH$_2$-CH$_2$** 	HC≡CH, KOH, NH$_3$	97,4	**33** **34**	57,2 38	113-4 123-4	экв акс	21
15	 **26 α R = −CH$_3$**	NaC≡CH, NH$_3$, -76	56	 **35**	100	133-4	акс	18
		HC≡CMgBr, ТГФ, -6	9	**35**	100	132-3	акс	18
16	**29 α R = −CH$_2$−C≡C−Ph**	HC≡CH, KOH, NH$_3$	93,8	**36**	100		акс	19,20
17	 **37 γ R = H**	NaC≡CH, NH$_3$, -76	92	 **38**	100	142-3	акс	22–25
		HC≡CMgBr, ТГФ, -6	67	**38**	100	142-3	акс	22–25

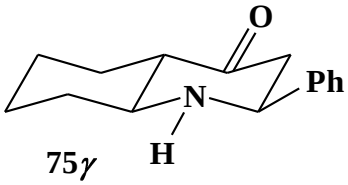
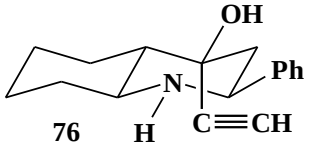
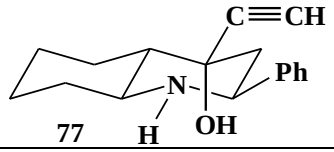
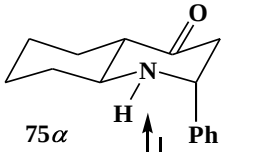
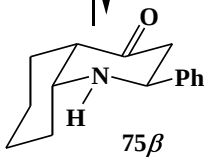
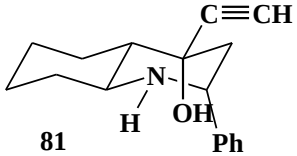
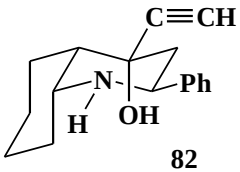
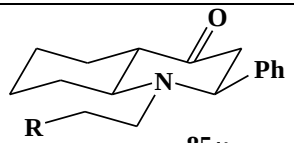
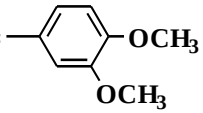
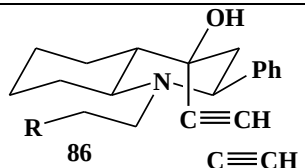
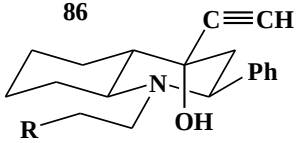
18	**40 γ R = −CH_3**	HC≡CH, KOH	не реагирует					22–25
		LiC≡CH, ГМТФ, +20		 **39**	100	121-2	экв	22–25
		NaC≡CH, NH_3, -76	95	 **41**	100	118-9	акс	22–25
		HC≡CMgBr, ТГФ	92	**41**	100	118-9	акс	22–25
		HC≡CH, KOH, -10	следы	**41**	–	–	–	22–25
		LiC≡CH, ГМТФ, +20		**41**	100	111-2	экв	22–25
19	 **37 α R = H**	NaC≡CH, NH_3, -76	95	 **42**	100	140-1	акс	22–25
		HC≡CMgBr, ТГФ, -6	84	**42**	100	140-1	акс	22–25
		HC≡CH, KOH, -10	22	**42**	100	140-1	акс	22–25
		LiC≡CH, ГМТФ, +20		**42**  **43**	48 52	140-1 138-9	акс экв	22–25
		NaC≡CH, NH_3, -76	94	**44**	100	126-7	акс	22–25

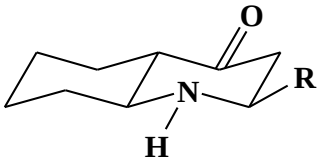
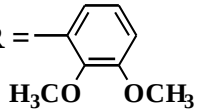
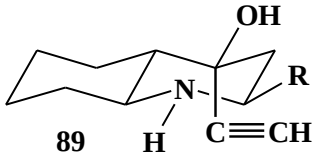
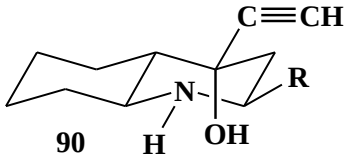
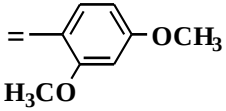
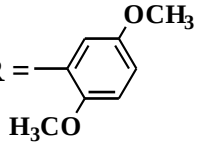
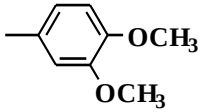
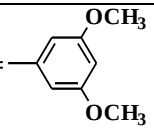
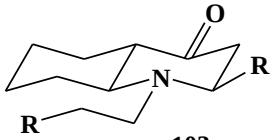
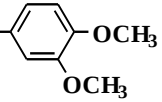
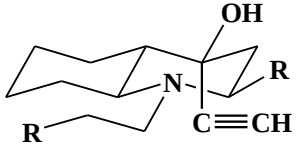
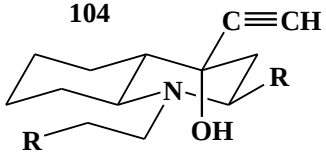
20	**40 α R = −CH_3**	HC≡CMgBr, ТГФ, -6	90	**44**	100	126-7	акс	22–25
		HC≡CH, KOH, -10	20	**44**	100	126-7	акс	22–25
		LiC≡CH, ГМТФ, +20		**44** **45**	48 52	126-7 122-3	акс экв	22–25
21		NaC≡CH, NH_3, -76	93		100	99	акс	22–25
	37 β R = H	HC≡CMgBr, ТГФ, -6	58	**46**	100	99	акс	22–25
22	**40 β R = −CH_3**	HC≡CH, KOH	Изомеризация в *транс*-кетон **40γ** и образует **41**					22–25
23		NaC≡CH, NH_3, -76	90		100	144-5	акс	22–25
	47 γ R = H	HC≡CMgBr, ТГФ, -6	65	**48**	100	144-5	акс	22–25
24	**49 γ R = −CH_3**	NaC≡CH, NH_3, -76	90	**50**	100	99-100	акс	22–25
		HC≡CMgBr, ТГФ, -6	81	**50**	100	99-100	акс	22–25
		LiC≡CH, C_6H_6, +20		**50** 	21 79	99-100 95-96	акс экв	22–25
25		NaC≡CH, NH_3, -76	91		100	165-6	акс	22–25

26	 **47 α R = H** **49 α R = −CH_3**	HC≡CMgBr, ТГФ, -6	87	**52**	100	165-6	акс	22–25
		NaC≡CH, NH_3, -76	90	**53**	100	102-3	акс	22–25
		HC≡CMgBr, ТГФ, -6	84	**53**	100	102-3	акс	22–25
27 28	 **47 β R = H** **49 β R = −CH_3**	NaC≡CH, NH_3, -76	91	 **54**	100	138-9	акс	22–25
		HC≡CMgBr, ТГФ, -6	65	**55**	100	138-9	акс	22–25
		NaC≡CH, NH_3, -76	изомиризуется в *транс*-кетон					22–25
29	 **56*β***	NaC≡CH, NH_3, -76	42	 **57**	100	101-2	акс	26
30 31	 **56 α R = H** **59 α R = −CH_3**	NaC≡CH, NH_3, -76	95	 **58**	100	143-4	акс	26
		NaC≡CH, NH_3, -76	91	**60**	100	147-8	акс	26
		HC≡CMgBr, ТГФ, -6	34	**60**	100	147-8	акс	26
		HC≡CH, KOH, -10	21	**60**	100	147-8	акс	26

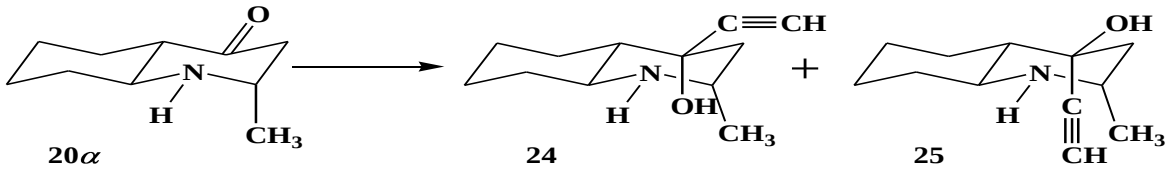
32	 **61**	NaC≡CH, NH_3, -76	94	 **62**	100	129-30	акс	11
33	 **63*a***	HC≡CH, KOH, NH_3, -10	100	 **64**  **65**	93 7	178-9 201-2	экв акс	27, 28
		HC≡CH, KOH, эф., 0	32	**64** **65**	88 12	178-9 201-2	экв акс	27, 28
		HC≡CH, KOH, ТГФ, -20	98	**64** **65**	90 10	178-9 201-2	экв акс	27, 28
		HC≡CMgBr, ТГФ, -20	53	**64** **65**	66 34	178-9 201-2	экв акс	27, 28
34	 **63*β***	HC≡CH, KOH, NH_3, -35	96	 **66-B**  **67-A**	95 5	76-7 115-6	экв акс	27, 28
		HC≡CH, KOH, эфир, 0	2	**66-B** **67-A**	96 4	76-7 115-6	экв акс	27, 28

		HC≡CH, KOH, ТГФ, -5	45	**66-B** **67-A**	89 11	76-7 115-6	экв акс	27, 28
		HC≡CH, KOH, ТГФ, +20	77	**66-B** **67-A**	39 61	76-7 115-6	экв акс	27, 28
		HC≡CMgBr, ТГФ, +20		не реагирует				27, 28
35	 **68γ**	HC≡CH, KOH, NH_3		 **69**  **70**	55 45	99-100 157-8	экв акс	29
36	 **71γ**	HC≡CH, KOH, NH_3	97,4	 **72**  **73**	55,6 20,9	119-20 88-89	экв акс	30, 31
37	 **71α**	HC≡CH, KOH, NH_3	82,4	 **74**	100	127-8	акс	30, 31

38	 **75γ** **75 γ R = H**	HC≡CH, KOH, NH_3	98,5	 **76**  **77**	66 34	142-3 134-5	экв акс	32, 33
39	**78 γ R = −CH_3**	HC≡CH, KOH, NH_3	96,3	**79** **80**	64 32	104-5 145-6	экв акс	41, 42
40	 **75α**  **75β**	HC≡CH, KOH, NH_3	61,3	 **81**  **82**	91 9	130-1 178-9	экв акс	32, 33
41	**78 α R = −CH_3**	HC≡CH, KOH, NH_3	63,6	**83, 84**	86 7,2	171-2 111	экв акс	41, 42
42	 **85γ** **R =** 	HC≡CH, KOH, NH_3	95,4	 **86**  **87**	56,6 35	118-9 141-2	экв акс	43, 44

43	 **88γ R =** 	HC≡CH, KOH, NH_3	96,4	 **89**  **90**	45,1 50,6	123-4 170-1	экв акс	45, 46
44	**91γ R =** 	HC≡CH, KOH, NH_3	94,9	**92** **93**	39,4 54,7	138-9 104-5	экв акс	45, 46
45	**94γ R =** 	HC≡CH, KOH, NH_3	94,2	**95** **96**	41,3 52,8	143-4 193-4	экв акс	45, 46
46	**97γ R =** 	HC≡CH, KOH, NH_3	97,6	**98** **99**	60,6 39,4	91-2 150-1	экв акс	45, 46
47	**100γ R =** 	HC≡CH, KOH, NH_3	97,3	**101** **102**	62,3 37,6	106-7 128-9	экв акс	45, 46
48	 **103γ** **R =** 	HC≡CH, KOH, NH_3	95,1	 **104**  **105**	57,5 35	128-9 103-4	экв акс	47

В случае декагидрохинолона-4 **20**α, имеющему метильный радикал при C^2 в аксиальном положении, доступ реагента со стороны этого заместителя затруднен. Поэтому этинилирование этого изомера в тех же условиях протекает строго стереонаправленно с образованием только одного изомера – 2*а*-метил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина (**24**) с экваториальной этинильной группой.



Взаимодействие этого же аминокетона с ацетиленом под давлением в 10 атм приводит к образованию смеси эпимерных ацетиленовых спиртов **24** и **25** с выходом 91%. Путем дробной кристаллизации из смеси выделено 96,4% спирта **24** и 1,6% спирта **25**. Следовательно, увеличение давления ацетилена повышает выход смеси ацетиленовых спиртов, но практически не меняет стереонаправленность вхождения этинильной группы к кето-группе **20**α.

При этинилировании 1,2*е*-диметил-*транс*-декагидрохинолин-4-она (**26**γ) в условиях реакции Фаворского, с помощью ацетиленида натрия или этинилмагнийбромида в качестве основного продукта образуется спирт с аксиальной ориентацией этинильной группы, причем высокая стереонаправленность обнаружена в условиях реакции Фаворского (85–90% аксиальная атака) [12, 16,17]. При аксиальной ориентации метильной группы при C^2 как в случае 2*а*-метил- *транс*-декагидрохинолин-4-она (**20**α), присоединение ацетилена идет исключительно с экваториальной области плоскости карбонильной связи с образованием спирта с аксиальной гидроксильной группой (**27**) [18].

Этинилирование конформационно жестких N-замещенных 2-метилдекагидрохинолонов-4 (**29**γ и **32**γ), обладающих экваториальной метильной группой при C^2 в условиях реакции Фаворского в жидком аммиаке приводит к образованию смеси эпимерных по C^4 положению этинилдекагидрохинололов с преобладанием спиртов **30** и **33** с аксиальным этинильным радикалом [19-21].

Декагидрохинолон **29**α с аксиальной метильной группой при C^2 реагирует стереоизбирательно с образованием ацетиленового спирта **36** с экваториальным расположением этинильной группы. Такое поведение **29**α объясняется пространственными помехами, создаваемыми аксиальной метильной группой при C^2.

Совершенно неожиданное стереоселективное влияние оказывает введение в положение C^7 декагидрохинолиновой системы метильной или *трет*-бутильной групп. Исследования реакции этинилирования при различных условиях проведены в работах [22–24]. Авторами установлено, что при трех наиболее распространенных метода введения этинильной группы – реакции Фаворского, Нефа и при использовании реактива Иоцича – независимо от сочленения колец или ориентации метила при C^2, приводит к одинаковому стереохимическому итогу – к атаке входящего реагента строго с экваториальной стороны. Это распространяется и на реакции Нормана и Гриньяра. На основании проведенных исследований авторы пришли к следующему заключению: на стереохимию присоединения ацетилена существенное влияние оказывает природа металла в ацетиленидах, температура реакции и природа растворителя. Так, например, присоединение ацетиленида натрия в жидком аммиаке при –76°С к 2*е*,7*е*-диметил- (**37**γ) и 1,2*е*,7*е*-триметил-*транс*-декагидрохинолин-4-онам (**40**γ) идет только с экваториальной стороны. Ацетиленид лития в жидком аммиаке при –76°С образует смесь эпимерных по C^4 этинилдекагидрохинололов-4 с экваториальной (**38** и **44**) и аксиальной (**41** и **45**) этинильной группой в соотношении 3,5:1. В случае ацетиленида калия при этих же условиях соотношение этих спиртов составляет 3:2. А в случае ацетиленида бария образуется почти равновесная смесь эпимерных спиртов.

В работах [22–24] также показано влияние природы растворителя на селективность присоединения ацетилена по карбонильной группе 2*е*,7*е*-диметил- и 1,2*е*,7*е*-триметил-*транс*-4-декагидрохинолин-4-онов (**37**γ и **40**γ). Замена жидкого аммиака на эфир, бензол или ГМТФ (гектаметилтрифосфамид) обращает стереоселективность ацетиленового синтеза. Ацетилениды натрия в ГМТФ при 20°С на 73–74% образуют спирты с аксиальной этинильной группой, ацетиленид лития – 100%. На примере реакции ацетиленида лития в жидком аммиаке с аминокетонами (**37**γ и **40**γ) показано влияние температуры на соотношение эпимерных спиртов. Повышение температуры от –76°С до –15°С приводит к образованию практически равновесной смеси эпимеров.

При изучении влияния природы металла ацетиленида, температуры и растворителя на стереохимию этинилирования 2*а*,7*е*-диметил- (**37**α) и 1,2*а*,7*е*-триметил-*транс*-4-декагидрохинолин-4-онов (**40**α) показано, что наличие аксиальной метильной группы при C^7 не позволяет направить этинилирование на 100% в сторону образования изомера с аксиальной этинильной группы. Только в случаях ацетиленида лития в ГМТФ (+20°С) и ацетиленида бария в смеси жидкого аммиака и ГМТФ (+20°С) получают равновесную смесь эпимерных этинилдекагидро-хинололов (**42** и **44**, **45** и **46**). В присутствии других этинилирующих средств в преобладающем количестве образуется эпимер с экваториальной этинильной группой (**38** и **42**) [25].

Проведение этинилирования 1,2*е*-диметил-7*е*-*трет*-бутил-*транс*-декагидрохинолин-4-она (**49**γ) с помощью ацетиленида лития в бензоле при 20°С повышает содержание спирта (**51**) с аксиальной этинильной группой до 70 %. Необычный результат этинилирования стерически незатрудненных 7-замещенных аминокетонов с экваториальной метильной группой при C^2 авторы объясняют термодинамической неустойчивостью аксиальных эпимеров ацетиленовых спиртов и их способностью изомеризоваться в процессе реакции в более стабильные эпимеры с экваториальным этинилом.

Нехарактерные результаты приведены авторами [22–24]. Они резко отличаются по своим стереохимическим свойствам от всех изученных пиперидиновых и декагидрохинолиновых кетонов. Показано, что присоединение ацетиленида натрия и этинилмагнийбромида к стереоизомерным аминокетонам (**37, 40, 47 и 49**), обладающим как аксиальным, так и экваториальным заместителем при C^2, независимо от конфигурации по сочленению циклов, протекает с одинаковой стерической направленностью, образуя продукты реакции, принадлежащие к одному стерическому ряду с экваториальным этинильным заместителем при C^4. Так, в частности, при этинилировании 2,7-диметил- (**37**β) и 1,2,7-триметил-*цис*-декагидрохинолин-4-онов (**40**β), а также 2*е*-метил-7*е*-*трет*-бутил-*цис*-(**47**β) и 1,2*е*-диметил-7*е*-*трет*-бутил-*цис*-декагидрохинолин-4-онов (**49**β). Оказалось, что кетоны (**37**β и **47**β), не имеющие при азоте метильную группу, нормально вступают в реакцию с амидом натрия или этинилмагнийбромидом с образованием единственного изомера спиртов (**46**) и (**54**) с аксиальной этинильной группой. А их N-метильные производные (**40**β и **49**β) в этих же условиях изомеризуются в *транс*-4-кетодекагидрохинолины. Однако их йодметилаты, вступая в реакцию с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке, образуют спирты только с экваториальной ориентацией этинильной группы [22–24].

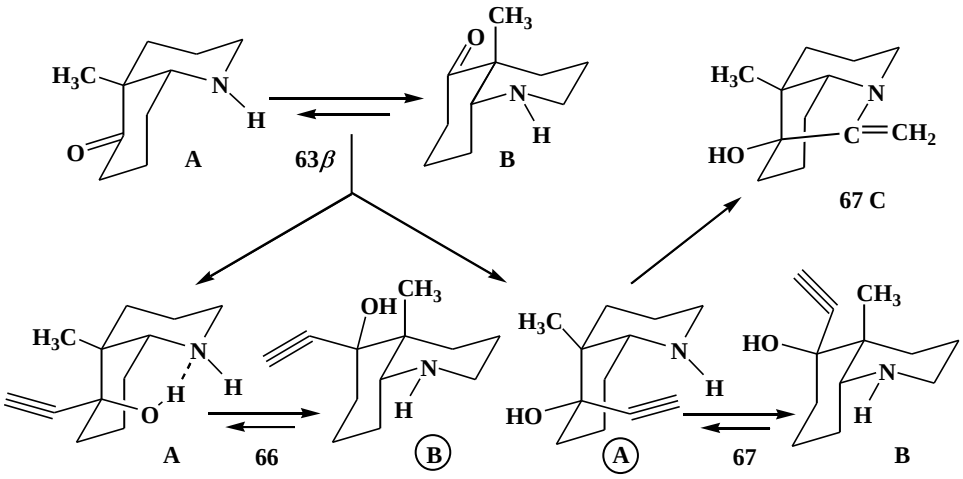
Изучение стереохимии этинилирования 2*е*,9*е*-диметил-*цис*-декагидрохинолин4-она (**56**β), 2*е*,9*а*-диметил-(**56**α) и 1,2*е*,9*а*-триметил-*транс*-декагидрохинолин-4-онов (**59**α), которые можно отнести к производным тетразамещенных пиперидинов, показывает, что во всех случаях реакция идет с образованием спиртов (**57**, **58**, **60**) с экваториальной ориентацией входящего реагента. Это связано исключительно с пространственными затруднениями, создаваемым аксиальным радикалом при C^2 у *транс*-изомера **56**α и экранированием карбонильной группы *мета*-аксиальной связью $C^8 – C^9$ у *цис*-изомера **56**β [26].

Аналогично ведет себя и 1,2,2-триметил-*транс*-декагидрохинолон-4 (**61**). Являясь стерически затрудненным из-за присутствия *гем*-диметильной группировки в *мета*-

положении к карбонильной группе, аминокетон **61** реагирует с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке строго избирательно, образуя при этом единственный ацетиленовый спирт **62** с аксиальным гидроксилом с высоким выходом (95%) [16].

Этинилирование 10-метил-*транс*-декагидрохинолин-5-она (**63***α*) с аксиальной метильной группой протекает с преимущественным образованием спирта **64** с аксиальным вхождением этинильного заместителя. Ангулярная метильная группа при C^{10}, по-видимому, не оказывает значительного влияния на направленность реакции этинилирования [27, 28].

При конденсации с ацетиленом *цис*-кетона **63*β*** при низких температурах, независимо от конденсирующего средства и растворителя, образуется преимущественно спирт с экваториальной в конформации **A** этинильной группой. В реакции этинилирования могут участвовать оба конформера кетона **63*β***. В случае, если конформация идет через конформацию **63*β*-A** с сильно затрудненной аксиальной областью, преимущественным будет экваториальное вхождение этинильной группы с образованием аксиального спирта **66-A**. Если же этинилирование протекает через аксиальное вхождение этинильной группы, образуется экваториальный спирт **66-B**, который инвертируется в неполярных растворителях в конформацию **66-A** с аксиальной гидроксильной группой, более выгодной за счет энергии внутримолекулярной водородной связи.

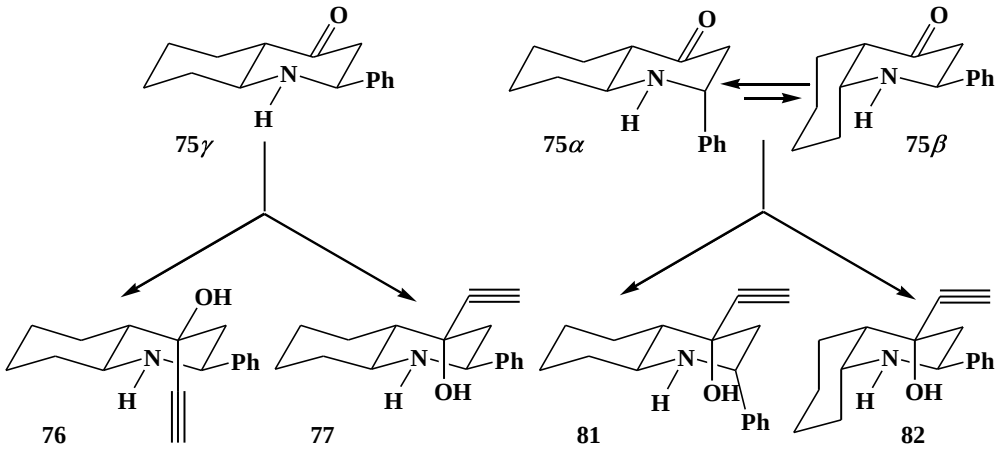


Таким образом, к предпочтительно образующемуся спирту **66** может привести любая из конформаций кетона **63*β***. Однако для образования спирта **66** конформация кетона **66-A** более затруднена, чем конформация **63*β* -B**. Поэтому можно полагать, что ацетиленовый спирт **66B** образуется в основном через конформацию *цис*-кетона **63*β* B**. При повышении температуры стереоселективность реакции уменьшается. В случае конденсации *цис*-аминокетона **63*β*** в ТГФ в присутствии КОН при 20°С образуется преимущественно спирт **67** (61%). Можно предположить, что в данном случае происходит такая специфическая сольватация реагентов, которая делает более реакционноспособной только конформацию **63*β*-B**, причем предпочтительно из экваториальной области, что и приводит к образованию преимущественно спирта **67** с экваториальным вхождением этинила. Понижение температуры конденсации до
-5°С снижает общий выход ацетиленовых спиртов, при этом доля спирта **67** в смеси понижается до 11%. При -15°С реакция практически не идет. Повышение температуры реакции до 30°С ускоряет ацетиленовый синтез, но приводит к появлению в реакционной смеси винилиденового спирта **67C**, являющегося продуктом внутримолекулярного винилирования аминоспирта **67A**. При проведении реакции при 40-45°С образующийся ацетиленовый спирт **67A** полностью превращается в 10-метил-1,5-винилиден-5-окси-*цис*-декагидрохинолин **67C** [27, 28].

Изучение стереохимии присоединения ацетилена к пространственно незатрудненному 2*е*-метил-*транс*-декагидрохинолин-5-ону (**68**γ) показало, что в условиях реакции Фаворского происходит предпочтительно аксиальное вхождение этинила [29].

Этинилирование 2*е*-фурилдекагидрохинолина-4 (**71**γ) приводит к образованию спиртов **72** (55,6%) и **73** (21%) с преимущественным образованием экваториального спирта с аксиальной этинильной группой. При этинилировании *транс*-кетона **71**α с аксиальным фурильным заместителем при C^2 реакция идет стереоселективно с образованием ацетиленового спирта **74** с экваториальным расположением этинильной группы [30, 31].

В работах [32, 33] изучена стереохимия этинилирования доступных изомеров 2-фенил-декагидрохинолин-4-она (**75**γ,α). Взаимодействие эпимерных по C^2 декагидрохинолонов **75**γ и **75**α, с ацетиленом осуществлено по методу Фаворского в среде жидкого аммиака в присутствии технического порошкообразного КОН при атмосферном давлении.



Этинилирование 2*е*-фенил-*транс*-декагидрохинолин-4-она (**75**γ) приводит к образованию смеси двух стереоизомеров 2-фенил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина (**76** и **77**) с выходом 98,5%. Путем дробной кристаллизации смеси оснований из эфира и хроматографированием на колонке с Al_2O_3 выделено в индивидуальном виде 64% (от общего количества смеси) изомера **76** и 33% изомера **77**.

Взаимодействие пространственно затрудненного 2*а*-фенил-*транс*-декагидрохинолона-4 (**75**α) с ацетиленом также приводит к образованию также смеси двух стереоизомеров ацетиленового спирта **81** и **82** с выходом 61,3%, со значительным преобладанием изомера **81** (91%) и 9% изомера **82**. Пространственное строение синтезированных стереоизомеров 2-фенил-4-этинил-4-окси-декагидрохинолина (**76**, **77**, **81** и **82**) установлено на основании данных ИК-, ЯМР ^{1}Н-спектроскопии и *масс*-спектрометрии [34–36]. Показано, что все ацетиленовые спирты, кроме **82**, сохраняют конформацию исходных кетонов.

Второй изомер ацетиленового спирта **82**, образующийся из *транс*-кетона **75**α в меньшем количестве (9%), является производным *цис*-декагидрохинолона **75**β. Образование второго, относящегося к *цис*-ряду, спирта **82** объясняется, тем, что в сильно щелочных условиях реакции этинилирования протекает частичная изомеризация α-аминокетона (**75**α) в β-изомер (**75**β), поэтому в реакцию с ацетиленом вступает как *транс*- **75**α, так и *цис*-кетон **75**β. Этинилирование *цис*-кетона **75**β протекает также строго стереоспецифично с образованием единственного изомера *цис*-этинилдекагидрохинолола **82** с экваториальным расположением этинильной группы. Такая стерическая направленность объясняется пространственным затруднением карбонильной группы кетона **75**β, создаваемой аксиальной C^8–C^9 связью.

Найденные значения вицинальных констант (табл. 2) указывают на то, что полученные из аминокетона **75**γ ацетиленовые спирты **76** и **77** отличаются лишь различной ориентацией заместителей у атома C^4.

Таблица 2. Изменения химических сдвигов протонов $\Delta\delta = \delta_{C_5D_5N} - \delta_{CDCl_3}$ и частоты валентных колебаний ОН–группы стереоизомеров 2-фенил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина (**76**, **77**, **81** и **82**)

Индекс соед-я	Δδ, м.д.				δ, м.д. ≡C–H в $CDCl_3$	ν_{OH}(Δδ1/2) см$^{-1}$	Ориентация	
	2H	2Ha	3He	9H			OH	C≡CH
76	0,24	0,44	0,42	–	2,96*	3600(16)	экв	акс
77	0,38	0,17	0,33	0,25	2,74*	3604(16)	акс	экв
81	0,06	0,11	0,25	0,31	2,35	3598(16)	акс	экв
82	0,22	0,08	0,19	0,04	2,35	3570(28)	акс	экв

* Приведены значения химических сдвигов в $(CD_3)_2CO$.

Ориентацию этих заместителей определяли также, используя известное и широко применяемое для конфигурационных отнесений эпимерных пар спиртов правило: частота валентных колебаний аксиальной группы ОН на 2–7 см$^{-1}$ выше, чем экваториальной [37, 38], и протон аксиальной этинильной группы резонирует на 0,1–0,2 м.д. в более слабых полях по сравнению с аналогичным сигналом в спирте **77**, что свидетельствует о аксиальной ориентации этинильной группы в **76** и экваториальной ориентации в **77**.

Ориентация гидроксильной группы в эпимерных ацетиленовых спиртах **76**, **77** и, не являющихся эпимерными парами, **81**, **82** определялась по изменению химических сдвигов протонов 2H и 3H при смене растворителя. Известно [39, 40], что при аксиальной ориентации группы ОН дезэкранирование аксиального протона 2H пиридином относительно хлороформа составляет 0,2–0,4 м.д. Дезэкранирование вициально расположенного к гидроксильной группе протона 3H тем больше, чем меньше диэдральный угол между ними.

Сигнал протона 9H должен испытывать такие же изменения, как и сигнал протона 2H, при замене $CDCl_3$ на C_5D_5N при условии, что оба протона имеют одинаковую ориентацию относительно плоскости пиперидинового цикла. Действительно, аксиальный протон 9H в соединении **81**, как и протон 2H в соединении **82**, испытывает значительное дезэкранирование, тогда как дезэкранирование экваториального протона 9H в соединениях **82**, как и протона 2H в соединениях **81**, составляет небольшую величину. На основании величин Δδ (таблица 20) можно заключить, что группа ОН в спиртах **77**, **81**, **82** направлена аксиально, а этинильная группа экваториально [34].

Таким образом, этинилирование пространственно незатрудненного декагидрохинолона-4 (**75**γ) с экваториальной фенильной группой при C^2 протекает стереонаправленно с образованием смеси ацетиленовых спиртов **76** и **77**, эпимерных по C^4, со значительным преобладанием спирта **76** с аксиальной этинильной группой.

При этинилировании пространственно затрудненного декагидрохинолона **75**α с аксиальным фенильным заместитетелем при C^2 присоединение ацетилена в описанных выше условиях протекает с образованием 2*a*-фенил-4*e*-этинил-4*a*-гидрокси-*транс*-декагидрохинолина (**81**). Эпимерный ему *транс*-спирт с аксиальным этинилом в продуктах реакции отсутствует. Строгая стереонаправленность реакции этинилирования кетона **75**α связана исключительно с пространственным затруднением, создаваемым аксиальным фенильным радикалом при атоме C^2, вследствие чего атака карбонильной группы кетона **75**α ацетиленовым карбанионом происходит только из экваториальной области.

Присоединение метильной группы к атому азота в молекуле аминокетона (**75**α,γ) не влияет на стереохимию реакции: при этинилировании *транс*-изомера 1-метил-2-фенилдекагидро-хинолин-4-онов (**76**γ) образуется смесь эпимерных по C^4 *транс*-изомеров с преимущественным образованием (64 %) спиртов с аксиальной этинильной группой **79 и 80**. Присоединение ацетилена к изомеру (**76**α) с аксиальным фенилом при C^2 в силу пространственного затруднения, вызываемого аксиальной фенильной группой, протекает

стереонаправленно с образованием *транс*-спирта с экваториальной этинильной группой. Образование второго, относящего к *цис*-ряду, спирта объясняется тем, что в сильнощелочной среде протекает частичная изомеризация β-аминокетона в α-изомер [41, 42].

С целью изучения влияния N-диметоксифенилэтильного заместителя на стереонаправлен-ность присоединения ацетилена проведено этинилирование **85**γ. В результате образуется смесь эпимерных спиртов (**86** и **87**) с преобладанием спирта **86** (57 %). Это свидетельствует о том, что заместитель у атома азота не влияет на ход реакции [43, 44].

В продолжение этих исследований изучено влияние двух метоксильных групп и их положения в фенильном кольце. Этинилирование доступных *транс*-изомеров 2-диметокси-фенилдекагидрохинолонов-4 (**88**,**91**,**94**,**97** и **100**) осуществляли в аналогичных условиях [45, 46]. В каждом случае образуется смесь двух стереоизомерных спиртов, которые были разделены на индивидуальные формы колоночной хроматографией на окиси алюминия. Количественные соотношения выделенных стереоизомеров этинилгидрохинололов приведены в таблице 1.

Пространственное строение эпимерных пар ацетиленовых декагидрохинололов установлено методами ИК- и ЯМР ^{1}Н спектроскопии. Установление пространственного строения и количественного соотношения эпимерных пар ацетиленовых спиртов позволяет сделать некоторые выводы о стереохимической направленности присоединения ацетилена к карбонильной группе декагидрохинолонов (**88**, **91**, **94**, **97** и **100**).

Присоединение ацетилена к кетогруппе пространственно незатрудненных 2-(3′,4′-диметоксифенил)- (**97**) и 2-(3′,5′-диметоксифенил)декагидрохинолонов-4 (**100**) с экваториальной ориентацией заместителя при C^2 идет стереонаправленно с преимущественным образованием ацетиленовых спиртов **98** и **101** с аксиальным расположением этинильной группы. Как уже отмечалось, такая же пространственная направленность присоединения ацетилена ообнаружена и для 2*е*-фенил-*транс*-декагидрохинолона-4 [45, 46]. Из этих данных следует, что введение двух метоксильных групп в положении 3′,4′ и 3′,5′ фенильного кольца декагидрохинолона **75** практически не сказывается на стереохимии реакции этинилирования. При изучении ацетиленового синтеза аминокетонов **88**, **91** и **94**, имеющих при C^2 2′,3′- (**88**), 2′,4′- (**91**) и 2′,5′-диметоксифенильные заместители (**94**), обнаружен дальний стереоконтроль этинилирования за счет *орто*-группы в 2*е*-фенильном заместителе, которые изменяют преимущественное направление нуклеофильной атаки по карбонильной группе с аксиального на экваториальное.

Изучение пространственной направленности присоединения ацетилена к незатрудненному γ-изомеру N-диметоксифенилэтилзамещенного 2-диметоксифенилдекагидро-хинолона-4 **103** с экваториальной ориентацией заместителя при C^2 показало, что этинилирование идет с преимущественным образованием ацетиленовых спиртов с аксиальным расположением этинильной группы, аналогично соответствующим декагидрохинолонам **85** и **97**. На основании полученных данных можно заключить, что диметоксифенилэтильный заместитель у азота декагидрохинолона **103** практически не влияет на стереохимию этинилирования [47].

В работах [48–51] установлено, что присоединение ацетилена к карбонильной группе γ-пиперидонов протекает путем атаки этиниланионом sp^2-гибридизованной двойной связи карбонильной группы вдоль электронных орбит и перпендикулярно ее плоскости. При этом пространственное строение преобладающего геометрического изомера ацетиленового спирта определяется взаимодействием стереоэлектронных и конформационных факторов. Стереоэлектронные факторы, благоприятствующие атаке двойной связи карбонила из аксиальной области, направляют входящую этинильную группу в аксиальное положение. В свою очередь, конформационные факторы определяют стремление входящей этинильной группы принять менее затрудненную экваториальную конформацию.

Таким образом, на основании систематического изучения стереохимии присоединения ацетилена к карбонильной группе замещенных декагидрохинолонов можно сделать заключение, что пространственная направленность этинилирования определяется, как и в

случае карбоциклических кетонов действием стереоэлектронных и конформационных факторов. При отсутствии пространственных затруднений стереоэлектронные факторы, благоприятствующие атаке этинила из аксиальной области, приводят к преимущественному образованию спиртов с аксиальной этинильной группой. Пространственные затруднения, создаваемые аксиальными заместителями в *мета*-положениях к карбонильной группе, препятствуют аксиальной нуклеофильной атаке ацетилена и способствуют направлению этинильного карбаниона из экваториальной области. Следовательно, относительные скорости образования эпимерных ацетиленовых спиртов и их количественное соотношение определяются сочетанием эффектов этих противоположно действующих факторов, находящихся в зависимости от строения исходного аминокетона.

Известно, что производные декагидрохинолина обладают широким спектром фармакологического действия: анальгетическим, анестетическим, *n*-холиноблокирующим, папаверинoподобным, кардиотропным, психотропным и другими [52–70]. Среди полученных нами декагидрохинолонов, соединения **88γ, 91γ, 97γ** и **103γ** обладают антиаритмической и спазмолитической активностью по сравнению с эталонными веществами при меньшей токсичности [71–76]. Наиболее лучшие результаты проявило ацетиленовый спирт **98**: препарат обладает меньшей токсичностью, высокой активностью и более широким противоаритмическим спектром, чем лидокаин и верапамил (активно на обеих моделях аритмии); обладает уникальным свойством – способностью предотвращать возникновение аритмии (этого свойства лишены все эталонные препараты- антиаримики); превосходит по эффективности хинидин и прокаинамид на обеих моделях аритмии и заслуживает углублённого доклинического исследования с целью последующего введения в клиническую практику [77, 78].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности поиска и создания новых отечественных лекарственных препаратов в ряду ацетиленовых производных декагидрохинолина – аналогов природных алкалоидов.

Литература

1. Pelletier S.W., (Pelletier S.W., ed.), The nature and definition of an alkaloid, Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives. – 1983. – Vol. 1. Wiley, New York, pp. 1–31.
2. Daly J. W., Brown G. B., Mensah-Dwumah M., Myers C. W. Classification of skin alkaloids from neotropical poisondart frogs (Dendrobatidae). // Toxicon – 1978. – Vol. 16. – P.163–188.
3. Mensah-Dwumah M., Daly J. W. Pharmacological activity of alkaloids from poison-dart frogs (Dendrobatidae). // Toxicon – 1968. – Vol.16. – P.189–194.
4. Mortari M.R., Schwartz E.N.F., Schwartz C.A., Pires Jr O.R., Santos M.M., Bloch Jr C., Sebben A. Main alkaloids from the Brazilian dendrobatidae frog Epipedobates flavopictus: pumiliotoxin 251D, histrionicotoxin and decahydroquinolines // Toxicon. – 2004. – № 43. – P.303–310.
5. Steffan B. Lepadin A. A decahydroquinoline alkaloid from the tunicate *Clavelina lepadiformis* // Tetrahedron – 1991. – Vol. 47. – № 41. – P. 8729–8732.
6. Kubanek J., Williams D. E., de Silva E.D., Allen T., Anderson R. J. Lepadins, B.-C: Cytotoxic alkaloids from the flatworm Prostheceraeus villatus and its tunicate prey Claveliina lepadiformis // Tetrahedron Lett. – 1995. – Vol. 36 – P. 6189–6192.
7. Wright A.D., Goclik E., Konig G.M., Kaminsky R. Lepadins D.-F.: Antiplasmodial and Antitrypanosomal Decahydroquinoline Derivatives from the Tropical Marine Tunicate *Didemnum* sp // J. Med. Chem. – 2002. – Vol. 45. – № 14. – P. 3067–3072.
8. Gravier-Pelletier C., Maton W., Bertho G., C., Le Merrer Y. Synthesis and glicosidase inhibitory activity of enantiopure polyhydroxylated octahydroindolines and decahydroquinolines, analogs to castanospermine. // Tetrahedron – 2003. – Vol. 59. – No. 44. – P. 8721–8730.
9. Кривенько А.П., Голиков А.Г., Зушутов П.В. Синтез и свойства декагидрохинолинов и алкалоидов декагидрохинолинового ряда // Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Хинолины: химия и биологическая активность. Под редакцией В.Г.Карцева. М.: ICSHF press., 2007. – Т. 6. – С. 134–57.
10. Жилкибаев О.Т. Синтез и стереохимия замещенных декагидрохинолонов (обзор). // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2009. – № 2 (24). – С. 53–72.
11. 11-(95)Ахрем А.А., Ухова Л.И., Куско Г.П., Волкова С. М., Гарбуз Н.И., Соловей Л.П. Стереохимия реакции этинилирования, Нормана и Гриньяра в ряду 1-алкилдекагидро-хинолинов-4. // ХГС. – 1976. – № 11. – С. 1529–1536.
12. Унковский Б.В., Малина Ю.Ф., Бойко И.П., Соколова Т.Д. Стереохимия ацетиленовго синтеза. V. Синтез и пространственное строение стереоизомерных 1-метил-, 2-метил- и 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолонов. // Журн. орг. химии. – 1967. – № 3. – С. 757–765.
13. Пралиев К.Д., Соколов Д.В., Моисеева К.Е. Стереохимия азотистых гетероциклов. XVI. Конденсация изомерных 2-метил-4-кетодекагидрохинолина и их производных с ацетиленом и фенилацетиленом. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1966. – № 4. – С. 66–73.

14. Пралиев К.Д., Андрусенко А.А., Омаров Т.Т., Соколов Д.В., Ухова Л.И., Ахрем А.А. Стереохимия азотистых гетероциклов. XIX. Синтез третичных спиртов на основе изомеров 2-метил-4-кетодекагидрохинолина. // Изв. АН КазССР. Сер.хим. – 1967. – №6. – С. 49–57.
15. Соколов Д.В., Пралиев К.Д. Стереохимия азотистых гетероциклов. XXXV. Стереохимия этинилирования *транс*-изомеров 2-метилдекагидрохинолона-4. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1973. – № 5. – С. 54–60.
16. Назаров И. Н., Ухова Л. И., Руденко В. А. Производные ацетилена. Сообщение 151. Гетероциклические соединения. XXVII. Синтез полициклических γ-аминоспиртов и их сложных эфиров. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1953. – С. 730–742.
17. Ахрем А.А., Ухова Л.И., Ускова Н.Ф. Стереохимия этинилирования изомерных по C_2 1,2–диметилдекагидрохинолинов-4. // Изв.АН СССР. Отд.хим.наук. – 1970. – № 4. – С. 900–904.
18. Ахрем А.А., Ухова Л.И., Ускова Н.Ф. Стереохимия реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе 1,2-диметилдекагидрохинолина–4 // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1970. – № 10. – С. 2305–2309.
19. Тараков С.А., Пралиев К.Д., Соколов Д.В., Куриленко В.М., Хлиенко Ж.Н. Синтез производных пиперидина и декагидрохинолина, их анальгетические и психотропные свойства. XII. Стереоизомеры 1-(3-фенилпропин-2-ил)-2-метил-4-этинил-4-оксидекагидро-хинолина. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1985. – № 3. – С. 70–74.
20. Клепикова С.Г., Тараков С.А., Красномолова Л.П., Пралиев К.Д., Агашкин О.В., Соколов Д.В. О конфигурации стереоизомеров 1-(3-фенил-пропин-2-ил)-2-метилдекагидро-хинолина-4 и соответствующих им ацетилено-вых спиртов. // ХГС. – 1987. – № 2. – С. 244–249.
21. Пралиев К.Д., Фищук Е.В., Рожнов В.Б., Курбат Н.М., Вдовиченко В.П., Станкевич П.Б. Синтез, стереохимия и фармакологическая активность 1-[(2-(3,4-диметоксифенил)этил]-2-метил-4-кетодекагидрохинолина и соответ-ствующих ацетиленовых спиртов. // Хим.-фарм. журн. – Т. 23. – № 8. – С. 931–935.
22. Ахрем А.А., Ухова Л.И., Сергеева А.Н. Стереохимия реакции этинилирования, Нормана и Гриньяра в ряду стереоизомерных 2,7-диметил-, 1,2,7-триметилдекагидрохинолонов-4 и их 7-*третично*-бутильных аналогов. I. Реакции этинилирования, Нормана и Гриньяра кетонов с аксиальным метилом при C_2 // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1975. – № 6. – С. 66–74.
23. Ахрем А.А., Ухова Л.И., Сергеева А.Н. Стереохимия реакции этинилирования, Нормана и Гриньяра в ряду стереоизомерных 2,7-диметил-, 1,2,7-триметилдеканидрохинолонов-4 и их 7-*третично*-бутиловых аналогов. II. Реакции этинилирования, Нормана и Гриньяра кетонов с экваториальным метилом при C_2 // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1975. – № 6. – С. 75–81.
24. Ахрем А.А., Ухова Л.И., Сергеева А.Н. Стереохимия реакции этинилирования, Нормана и Гриньяра в ряду стереоизомерных 2,7-диметил-, 1,2,7-триметилдеканидрохинолонов-4 и их 7-*третично*-бутиловых аналогов. Ш. Этинилирование смеси стереоизомерных 2,7-дизамещенных и 1,2,7-тризамещенных декагидрохинолонов-4 // Изв.АН БССР. Сер. хим. наук. – 1976. – № 1. – С. 58–62.
25. Ухова Л.И., Сергеева А.Н., Надин Б.Е. О стереохимии этинилирования, 2,7-диалкил- и 1,2,7-триалкил-*транс*-декагидрохинолонов-4. // ХГС. – 1980. – № 8. – С. 1086–1091.
26. Ахрем А.А., Ухова Л.И., Ускова Н.Ф., Прокопьев Т.Б. Стереохимия синтеза 2,9-диметил- и 1,2,9-триметилдекагидрохинолонов-4 и их оксипроизводных. // ХГС. – 1977. – № 6. – С. 796–804.
27. Литвиненко Г.С., Яловенко Е.Г., Хлуднева К.И. Стереохимия азотистых гетероциклов. 51. Стереохимия этинилирования *транс*- и *цис*-изомеров 10-метил-5-кетодеканидрохинолона. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. наук. – 1984. – № 1. – С. 67–73.
28. Литвиненко Г.С., Яловенко Е.Г. Стереохимия азотистых гетероциклов. 54. Стерическая направленность этинилирования изомеров 10-метил-5-кетодекагидрохинолона. Внутримолекулярное винилирование 10-метил-5-этинил-5-окси-*цис*-деканидрохинолона. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. наук. – 1984. – №2. – С. 76–80.
29. Кузьмина Н.Ю. Синтез, химические превращения и пространственное строение 5-кисло-родозамещенных 2-метилдекагидрохинолина. – Дис. канд. хим. наук. Алма-Ата, 1986. 207 с.
30. Есеналиева М.З., Пралиев К.Д., Соколов Д.В. Стереохимия азотистых гетероциклов. LIII. Синтез, стереохимия и некторые превращения стереоизомеров 2-(2-фурил)-4-этинилдекагидрохинолин-4-ола. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1984. – № 1. – С. 61–66.
31. Клепикова С.Г., Есеналиева М.З., Красномолова Л.П., Пралиев К.Д., Агашкин О.В., Соколов Д.В. Стереохимия азотистых гетероциклов. LIV. Пространственное строение стереоизомеров 2-(2-фурил)-4-этинилдекагидрохинолин-4-ола и их N-метильных производных. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1986. – № 1. – С. 60–63.
32. Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Соколов Д.В. Стереохимия азотистых гетероциклов. 71. Стереохимия этинилирования *транс*-изомеров 2-фенил-4-кетодекагидрохинолина. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1987. – № 1. – С. 68–73.
33. Жылқыбаев О.Т. 3-Фенил-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-онның *транс*-изомерлерін этинилдеу реакцияларының стереохимиясы. // ҚазҰУ хабаршысы. Хим. сер. – 2006. – № 3 (43). – Б. 25–31.
34. Клепикова С.Г., Красномолова Л.П., Агашкин О.В., Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Соколов Д.В. Пространственное строение стереоизомеров 2-фенил-4-этинилдекагидрохинолин-4-ола. // ХГС. – 1986. – № 8. – С. 1107–1110.
35. Люц А.Е., Замкова В.В., Агашкин О.В., Пралиев К.Д., Жилкибаев О.Т., Есеналиева М.З. *Масс*-спектроскопическое изучение стереоизомеров 2-фурил-, 2-фенилдекагидрохинолин-4-она и их третичных спиртов. // ХГС. – 1986. – №2. – С. 242–247.
36. Жылқыбаев О.Т., Пірәлиев Қ.Ж., Люц А.Е. 3-Фенил-2-азабицикло-[4.4.0]декан-5-ондар мен олардың ацетиленді спирттерін *масс*-спектроскопиялық зерттеу. // ҚазҰУ хабаршысы. Хим. сер. – 2006. – № 3 (43). – Б. 31–35.
37. Luts E.T.G., van der Maas I.H. Structural information from OH stretching frequencies. VII. Prefential OH rotamers in saturated tertiary alcohols // Spectrochim. Acta. – 1982. – Vol. 37A. – № 8. – P. 693–697.
38. Van der Maas I.H., Luts E.T.G. Structural information from OH stretching frecuencies. X. OH-rotamer in axial tertiary cyclohexanols // Spectrochim. Acta. – 1982. – Vol. 38A. – № 8. – P. 927–931.
39. Красномолова Л.П., Клепикова С.Г., Агашкин О.В., Пралиев К.Д., Есеналиева М.З., Тараков С.А. Определение ориентации гидроксильной группы в стереоизомерных ацетиленовых спиртах пиперидинового и декагидрохинолинового рядов. // Журн. физ. хим. – Т. 58. – № 10. – С. 2597–2599.

40. Demarco P.V., Parcas E., Doddrell D. Pyridrne induced solvent shifts in the nuclear magnetic resonance spectra of hydroxylic compaunds // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 5480–5486.
41. Жилкибаев О.Т. Стереонаправленность этинилирования *транс*-изомеров 2-метил-3-фенил-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-онов // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2007. – № 2. – С. 70–74.
42. Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д. Реакции N-метилирования и гидрирования стереоизомерных 2-фенил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолинов. // «Химия природных и синтетических биологически активных соединений (строение, превращения и свойства)» труды Института химических наук им. А.Б.Бектурова МОН РК Т.76. Алматы, ИХН, 2001. С.152-157.
43. Жилкибаев О.Т. Стереохимия этинилирования *транс*-изомеров 1-[2-(3′,4′-диметокси-фенил)этил]-2-фенил- и 2-(3′,4′-диметоксифенил)декагидрохинолин-4-онов // Труды ИХН МОН РК – Алматы, 2001. – Т. 76. – С. 148–152.
44. Жилкибаев О.Т. Стереохимия этинилирования *транс*-изомера 2-[2-(3´,4´-диметокси-фенил)этил]-3-фенил-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-она // Вестник НАН РК. – 2006. – № 5. – С. 61–63.
45. Жилкибаев О.Т. // Стереохимия этинилирования *транс*-изомеров 2-диметоксифенил-декагидрохинолинов-4. Мат. межд. научно-практ. конф. «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития». – Павлодар, 2001.– С. 242–245.
46. Жилкибаев О.Т. Синтез и стереоизомерия различных 3-диметоксифенил-2-азабицикло-[4.4.0]декан-5-онов. // Доклады НАН РК. – 2006. – № 6. – С. 78–82.
47. Жилкибаев О.Т. Стерическая направленность этинилирования 2-[2-(3´,4´-диметокси-фенил)этил]-3-(3´,4´-диметоксифенил)-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-она // Доклады НАН РК. – 2007. – № 3. – С. 94–96.
48. Унковский Б.В., Малина Ю.Ф., Бойко И.П., Уринович Е.М., Соколова Т.Д. Стереохимия нуклеофильного присоединения ацетилена к карбонильной группе некоторых моно- и бициклических γ-пиперидонов // Химия ацетилена: сб. научн. Тр. – Москва, 1968. – С.81.
49. Унковский Б.В., Малина Ю.Ф., Соколова Т.Д., Гаврилова С.И., Романова К.И., Колесов Ю.В. Синтез и пространственное строение геометрических изомеров 4-замещенных 1-*трет*.-бутил-3-метил-4-окси- и 1-*трет*.-бутил-3-метил-4-ацилоксипиперидинов // Химия гетероцикл. соедин. – 1973. - № 8. – С. 1056–1061.
50. Ержанов К.Б., Пралиев К.Д., Жилкибаев О.Т. Стереохимия присоединения ацетилена по карбонильной группе 4-кетопиперидинов // Труды ИХН МОН РК – Алматы, 2001. – Т. 76. – С. 115–131.
51. Ержанов К.Б., Пралиев К.Д., Жилкибаев О.Т., Курманкулов Н.Б. Синтез, этинилирование и ацетиленовые производные моно- и бициклических пиперидонов. Алматы: Ғылым, 2007. – 208с.
52. US Patent No.4 069 195 Substituted decahydroquinolines and their use as ultraviolet light stabilizers / Son P.-N., Layer R. W. Jan. 17, 1978.
53. US Patent No.4 073 770 Substituted decahydroquinolines and their use as ultraviolet light stabilizers / Son P.-N., Layer R. W. Feb. 14, 1978.
54. US Patent No.4 173 636 Decahydroquinolines, pharmaceutical compositions and methods of use / Prost M. 6 Nov. 1979.
55. US Patent No.4 183 938. 1,8-Ethano-5-oxo-octa- and decahydroquinolines and mydriatic compositions thereof. / Cohen S., Fisher A. Jan. 15, 1980.
56. US Patent No. 4 230 861.1-And/or 7-substituted-6-hydroxy (or oxo)-3-decahydro-quinoline carboxylic asids / Kornfeld Edmund C., Bach Nicolas J. Oct. 28, 1980.
57. US Patent No. 4 291 163. Decahydroquinoline-2-carboxylic asid compounds. / Wright G. C., White R. E. Sep. 22, 1981.
58. US Patent No. 4 326 061. Substituted decahydroquinolines / Son P.-N., Layer R. W. Apr. 20, 1982.
59. US Patent No. 4 778 894. 6-Oxo-decahydroquinolines / Schaus J. M., Huser D. L., Booher R. N. Oct. 18, 1988.
60. US Patent No. 4 816 465. Decahydroquinolines and analgesic use thereof. / Clemence F., Fortin M., Le Martrer O. Mar. 28, 1989.
61. US Patent No. 4 826 986. 6-Oxo-*trans*-octa-decahydroquinolines / Huser D. L., Schaus J. M. May 2, 1989.
62. US Patent No. 4 877 796. Decahydroquinolines and central analgesic method of use thereof. / Clemence F., Le Martrer O., Delevallee F., Fortin M., Oct. 31, 1989.
63. US Patent No. 4 950 760. Decahydroquinolines and 5,6,7,8-tetrahydroquinolines. / Clemence F., Le Martrer O., Delevallee F., Fortin M. Aug. 21, 1990.
64. US Patent No. 4 963 567. 8-Anino-decahydroquinolines and medicinal use thereof. / Clemence F., Le Martrer O., Delevallee F., Fortin M. Oct. 16, 1990.
65. US Patent No. 4 968 700. 8-Anino-decahydroquinolines having central nervous system analgesic activity. / Clemence F., Fortin M., Le Martrer O., Delevallee F. Nov. 6, 1990.
66. US Patent No. 5 254 566. Decahydroquinoline compounds. / Clemence F., Hamon G., Le Martrer O. Oct. 19, 1993.
67. US Patent No. 5 929 087. Decahydroquinoline-based anti-cholinergic agent. / Efange S. N. N., Parsons S. M. Jul. 27, 1999.
68. US Patent No. US 6 369 076. 5-Benzyl-octahydroindole and 6-benzyl-decahydro-quinoline NMDA/NM2B antagonists. / Thompson W., Claremon D. A., Munson P. M. Apr. 9, 2002.
69. Авт.свид.СССР № 675825 / Ахрем А.А.,Ухова Л.И., Кузьмицкий Б.Б. и др. Гидрохлориды эпимеров по положению 5 1,2*е*-диметил-*транс*-декагидрохинолин-4-спиро-2-(5-оксиметил-3-дигидрофурана), проявляющего противоаритмическую активность, способы их получения.
70. Патент США № 4332805. Prost M.,Urbain M./ Decahydroquinolinol derivatives and methods of theartining cardiac arrytmias or indysing local anaestetia with them.
71. Курбат Н.М., Пралиев К.Д., Жилкибаев О.Т., Вдовиченко В.П., Станкевич П.Б. Противоаритмические свойства производных декагидрохинолина. В сб. «Синтез, фармакология и клинические аспекты новых психотропных и сердечно-сосудистых веществ». – Волгоград, 1989. – С. 136.
72. Kozlovski V.I., Vdovichenko V.P.,Chlopicki S.,Malchik S.S.,Praliev K.D.,Zhilkibaev O.T. Antiarrhytmic profile and endothelial action of novel decahydroquinoline derivatives. // Polish Journal of Pharmacology Pol.J.Pharmacolol., – 2004. – № 56. P. 767–774.
73. Предпат. № 20224. Бюллетень № 9 от 15.09.2008. / Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Вдовиченко В.П. Гидрохлорид 3-(2',3'-диметоксифенил)-2-азабицикло-[4.4.0]декан-5-она в качестве соединения с антиаритмической активностью.

74. Предпат. № 20222. Бюллетень № 9 от 15.09.2008. / Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Вдовиченко В.П. Гидрохлорид 3-(2',4'-диметоксифенил)-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-она в качестве соединения с антиаритмической активностью.
75. Предпат. № 20018. Бюллетень № 9 от 15.09.2008. / Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Вдовиченко В.П. Гидрохлорид 3-(3',4'-диметоксифенил)-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-она в качестве соединения со спазмолитической активностью.
76. Предпат. № 20223. Бюллетень № 9 от 15.09.2008. / Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Вдовиченко В.П. Гидрохлорид 2-[2-(3',4'-диметоксифенил)этил]-3-(3',4'-диметоксифенил)-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-она в качестве соединения с антиаритмической активностью.
77. А.С. № 42302. Пралиев К. Д., Жилкибаев О. Т., Вдовиченко В. П. // Гидрохлорид 2-(2',4'-диметоксифенил)-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина в качестве соединения с антиаритмической активностью (Антиаритмическое средство).
78. Предпат. № 20225. Бюллетень № 9 от 15.09.2008. / Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Вдовиченко В.П. Гидрохлорид 3-(3',4'-диметоксифенил)-5-этинил-5-окси-2-азабицикло[4.4.0]-декана в качестве соединения с антиаритмической активностью.

Поступила 30 марта 2010 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Ибраева Ж.Е.
КазНТУ им. К.И.Сатпаева, г.Алматы

Синтезированы композиционные полимерные материалы на основе ПААГ и микро- и наночастиц неорганической природы одностадийным методом in situ. Определены степень и кинетика набухания композиционных гидрогелей в воде, водно-органической среде. Определен механизм диффузии жидкости в объем гидрогелей.

Введение

В последние годы достигнуты определенные успехи в области создания новых материалов, так называемых композиционных полимерных гидрогелей, состоящих как минимум из двух компонентов, обладающих синергетическим эффектом. Неорганические компоненты, чаще всего - наночастицы металлов, оксиды или различные глины, вводят в состав композиционных гидрогелей с целью модификации свойств обычных гидрогелей [1-5]. Благодаря неорганической части композитной структуры, обеспечивающей прочностные характеристики гелевой матрицы, стало возможно в полной мере использовать потенциал стимулчувствительных полимеров [6, 7]. В создании нанокомпозитной структуры многое зависит от выбора глины и её структуры [8]. Глинистые минералы представляют собой относительно стабильные водные силикаты алюминия, железа и магния слоистой, слоисто-ленточной и смешанно-слоистой структур, отличающиеся от других силикатов высокой дисперсностью, гидрофильностью, способностью к сорбции и ионному обмену.

Настоящая статья посвящена исследованию физико-химических свойств полимерных композиционных материалов на основе полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) и неорганических компонентов – двуокиси титана, каолинита (монтмориллонита).

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Мономер – акриламид фирмы «Aldrich Chemical Co.» (США), сшивающий агент – N,N-метилен-бис-акриламид (МБАА) фирмы «Reanal» (Венгрия), инициатор – персульфат аммония (ПСА) фирмы «Алтей» использовали без дополнительной очистки. В качестве катализатора использовали N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД). Оксид титана марки «ч» фирмы «Polyscience» (США) со средним диаметром частиц 200 нм использовался без дополнительной очистки. Каолин марки «осч» фирмы «Алтей» с содержанием 98% минерала каолинита $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ использовался без дополнительной очистки.

Получение композиционных гидрогелей

Синтез композиционного полимерного гидрогеля на основе ПААГ и двуокиси титана. В реакционную смесь, состоящую из акриламида (750 мг) и коллоидного раствора TiO_2 ($1\cdot10^{-3}$, $5\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-2}$, $1\cdot10^{-1}$ моль/л) добавляли МБАА (36 мг), ПСА (35 мг) и ТМЭД (0.05 μл). Смесь тщательно перемешивали и продували азотом в течение 5 мин для удаления растворенного кислорода. Реакцию полимеризации проводили при 60^0С в течение часа. Полученные монолитные образцы промывали дистиллированной водой в течение 7 дней для удаления золь фракций.

Синтез композиционного полимерного гидрогеля на основе ПААГ и каолинита (монтмориллонита). В реакционную смесь, состоящую из акриламида (650 мг) и водной суспензии каолинита с содержанием 5%, 10%, 15%, 20% добавляли МБАА (36 мг), и смесь тщательно перемешивали в течение 20 минут до образования гомогенного раствора. Затем добавляли персульфат аммония (25 мг) и ТМЭД (0.05 μл) после чего продували азотом в течение 5 мин для удаления растворенного кислорода. Реакцию полимеризации проводили при 60^0С в течение 24 часов. Полученные монолитные образцы промывали дистиллированной водой в течение недели для удаления золь фракций.

Методы исследования

Коэффициент и динамика набухания гидрогеля

Степень набухания гидрогелей определяли гравиметрически. Навеску гидрогеля диаметром и длиной 1 см (массой около 0,60-0,65 г) выдерживали в растворителе (воде) до установления равновесия. Образцы аккуратно извлекали из раствора, избыток жидкости с поверхности геля удаляли фильтровальной бумагой. Для исключения испарения с поверхности и объема гидрогелевого образца, взвешивание проводили в закрытых бюксах. Затем образец длительное время высушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянного значения массы. Коэффициент набухания рассчитывали по формуле 1:

$$Ks = \frac{m_s - m_d}{m_d} \qquad (1)$$

где m_s и m_d - массы равновесно набухшего и сухого геля соответственно, г. Значение степени набухания определяли как усредненное значение трех параллельных опытов.

Коэффициент набухания гидрогелей (в г/г) в смесях различных растворителей (вода-этанол, вода-ацетон, вода-пропанол) определяли гравиметрически измерением массы набухшего в воде ($m_{нв}$) и набухшего в смеси ($m_{нс}$) гелей и вычисляли согласно формуле: $m_{нс}/m_{нв}$.

Динамику набухания геля в водных растворах рассчитывали по методике [9]. Скорость набухания вычисляли по формуле:

$$kt^n = M_t/M_\infty$$

где k – постоянная скорости набухания, n – характеристическая экспонента, описывающая механизм транспорта жидкости, t – время абсорбции, M_t - масса воды, абсорбированной за время t, M_∞ - масса воды, абсорбированной за неопределенное время t_∞. Константу k принимали как точку пересечения касательной к кривой зависимости ln (M_t/M_∞) от ln t с осью ординат, константу n как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости ln(M_t/M_∞) от ln t, при условии, что $M_t/M_\infty < 0,6$.

Плотность гелей (p) определялась в соответствии со стандартом ASTM по методу [10] с помощью формулы 2:

$$\rho = \frac{m_1 - \rho_1}{m_1 - m_2} \qquad (2)$$

где m_1 масса гидрогеля на воздухе, m_2 масса геля в воде и ρ_l плотность воды.

Объемная фракция полимера в гидрогеле (φ_2) была рассчитана согласно формуле 3:

$$\varphi_2 = \frac{m_d / \rho_d}{m_d / p_d + (m_s - m_d) / \rho_{H_2O}} \quad (3)$$

pH-метрия. Сухие образцы гидрогелей помещались в водные растворы различных значений pH среды. После набухания образцы взвешивались и степень набухания рассчитывалась по формуле 1. Измерение pH среды проводилось на pH/кондуктометре “Mettler Toledo MPC 227” (Швейцария) при комнатной температуре.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронно-микроскопические исследования сухих образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «FE-SEM (EDS)» фирмы «Hitachi S-4800» (Япония) в Потсдамском Университете (Германия).

Результаты и их обсуждение

Композитные гидрогели ПААГ/TiO_2, ПААГ/Каолинит с различным содержанием неорганических компонентов были синтезированы методом “*in situ*” полимеризации. Варьируя содержанием неорганического материала в матрице геля, удалось добиться улучшения механических свойств образцов за счет эксфоляции полимерных звеньев в слоистую структуру минералов, а также благодаря дополнительной сшивке молекул акриламида наноразмерными частицами минералов.

Плотности сухих и набухших гелей, коэффициенты набухания (K_S) и объемная фракция полимера (φ_2) в композиционных системах ПААГ/TiO_2 и ПААГ/Каолинит показаны в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициента набухания Ks, плотности гелей ρ, параметров n и k и объемной фракции полимера φ_2 в композиционных системах ПААГ/TiO_2 и ПААГ/Каолинит

Образец	**[TiO_2], моль/л**	K_S	ρ_s	ρ_d	**n**	**$k \cdot 10^2$**	φ_2
ПААГ/TiO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	11.25	1.020	1.268	0.62	6.1	0.070
ПААГ/TiO_2	$5 \cdot 10^{-3}$	11.04	1.032	1.280	0.71	4.8	0.071
ПААГ/TiO_2	$1 \cdot 10^{-2}$	11.03	1.029	1.294	0.81	4.0	0.071
ПААГ/TiO_2	$5 \cdot 10^{-2}$	10.62	1.035	1.370	0.85	4.7	0.072
ПААГ/TiO_2	$1 \cdot 10^{-1}$	10.27	1.072	1.383	0.85	4.9	0.073
Образец	**Содержание,%**	**K_S**	ρ_s	ρ_d	**n**	**$k \cdot 10^2$**	φ_2
ПААГ/Каолинит	20	9.24	1.180	1.848	0.94	5.2	0.245
ПААГ/Каолинит	15	9.75	1.142	1.721	0.81	4.0	0.187
ПААГ/Каолинит	10	10.38	1.109	1.694	0.76	4.7	0.138
ПААГ/Каолинит	5	10.64	1.084	1.575	0.70	3.6	0.097
ПААГ/Каолинит	2.5	11.11	1.053	1.533	0.64	6.2	0.076

Из данных видно, что по мере увеличения неорганической части композитного геля происходит повышение значений φ_2, но в тоже время снижается K_S. Добавление неорганических материалов в структуру геля приводит к возрастанию гидрофобности образца, что приводит к снижению коэффициентов набухания и увеличению объемной фракции полимера. Снижение Ks, в свою очередь, ведет к возрастанию плотности геля.

Исследованы объемно-фазовые характеристики органо-неорганических композиционных гидрогелей. Кинетики набухания композиционных гидрогелей ПААГ/TiO_2, ПААГ/Каолинит показаны на рисунках 1 и 2. Из кривых равновесного набухания и зависимости $ln(M_t/M\infty)$ от lnt определены параметры n и k, отражающие механизм проникновения молекул воды в поры гидрогеля. Согласно Пеппас [9], динамика набухания

гидрогелей зависит от относительного вклада диффузии молекул жидкости и релаксационных процессов сшитых цепей полимера. При n=0,5 процесс диффузии внутрь геля подчиняется закону Фика, если n>0,5 – происходит аномальный транспорт жидкости, а при n=1 реализуется релаксационно-контролируемый транспорт молекул воды в объем сетки. Для большинства образцов значения параметра n больше 0.5, что соответствует аномальному механизму набухания. Этот тип диффузии указывает на то, что скорости диффузии молекул воды больше, чем скорость релаксации полимерных цепей.

Изучена кинетика набухания композитных гидрогелей в смеси вода-пропанол, вода-этанол и вода-ацетон. С увеличением содержания органического растворителя в воде происходит постепенный коллапс гидрогелевой матрицы. Наблюдаемые объемно-фазовые переходы связаны с изменением термодинамического качества растворителя. Увеличение содержания органического растворителя в смеси приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости среды. При этом усиливается конденсация макроинов с противоионами, что вызывает уменьшение осмотического давления и последующее сжатие геля.

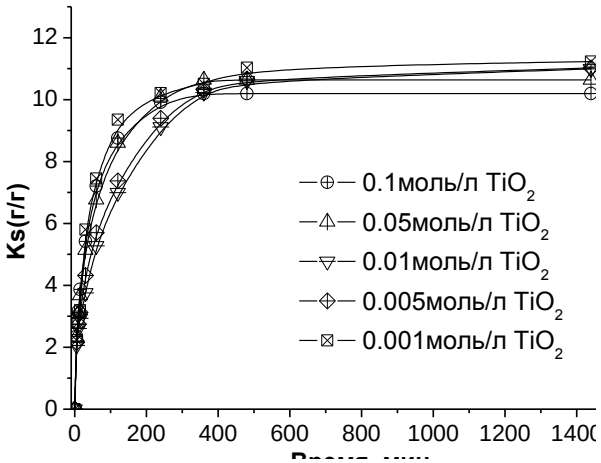


Рис.1. Кинетика набухания композиционного гидрогеля ПААГ/TiO_2 в воде

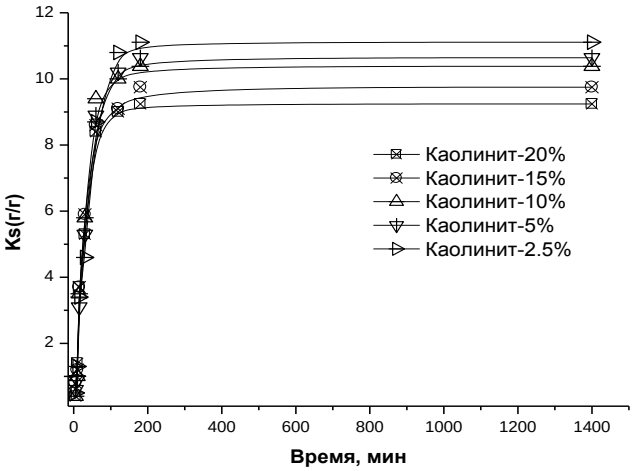


Рис.2. Кинетика набухания композиционного гидрогеля ПААГ/Каолинит в воде

Исследовано влияние концентрации неорганического компонента в гидрогеле на параметры Ks и φ_2. Для гидрогеля ПААГ/TiO_2 увеличение неорганического компонента способствует уменьшению K_S, но в тоже время увеличению значений φ_2 (рис.3). Аналогичная тенденция характерна и для композиционной системы ПААГ/Каолинит

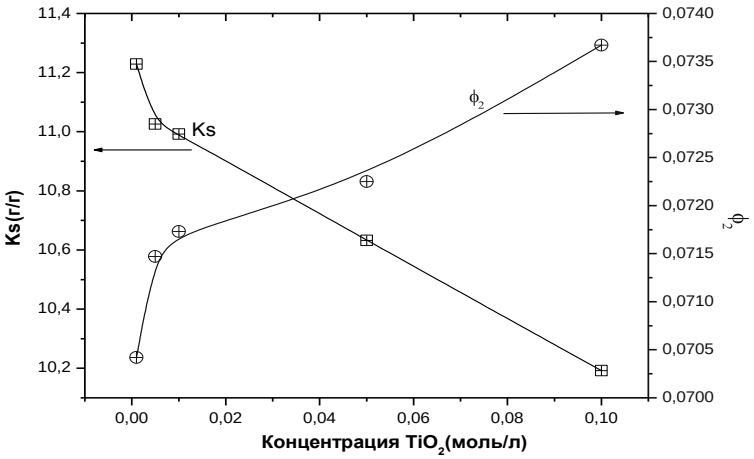


Рис. 3. Зависимость *Ks* и φ_2 от концентрации TiO_2 в композиционном гидрогеле ПААГ/TiO_2.

Исследована морфология композиционных полимерных гидрогелей. Фотографии сканирующей электронной микроскопии образцов ПААГ/TiO_2 и ПААГ/Каолинит показаны на рисунках 4 и 5. Как видно из рисунка 4, образец, содержащий наноразмерный оксид титана, имеет макропоры со средним диаметром 10 μ, в то время как поры образца ПААГ/Каолинит не превышают 1 μм (рис. 5). Наличие больших пор в образце ПААГ/TiO_2 способствует увеличению коэффициента набухания, но может привести к снижению прочностных характеристик композиционных гидрогелей.

Таким образом, методом радикальной полимеризации в условиях *in situ* синтезированы композиционные полимерные гидрогели, состоящие из гидрогелевой матрицы и микро- и наночастиц неорганического происхождения. Методом сканирующей электронной микроскопии определены размеры пор компрозиционных гидрогелей. Определены степень и динамика набухания и сжатия композиционных гидрогелей в воде, водно-органических смесях и в зависимости от pH среды. Обнаружено влияние концентрации неорганического компонента на коэффициент набухания гидрогеля. Определены параметры *n* и *k*, отражающие механизм диффузии жидкости в пространственную сетку сшитых макромолекул. Установлено, что диффузия жидкости не подчиняется закону Фика и протекает по аномальному и релаксационно-контролируемому механизму.

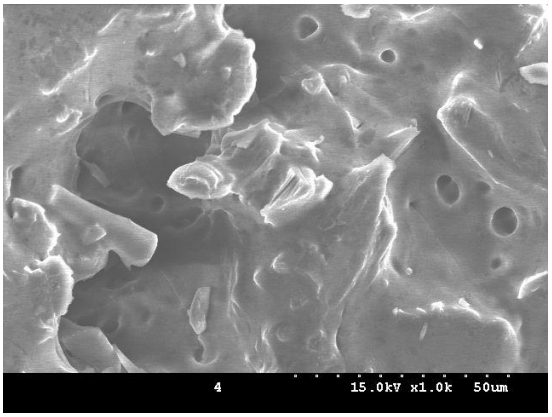


Рис. 4. Фотография сканирующей электронной микроскопии сухого образца ПААГ/TiO_2

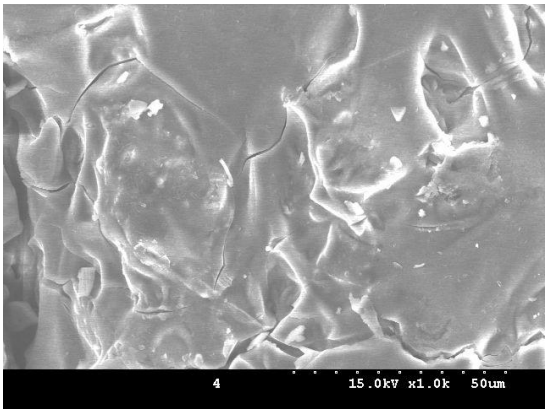


Рис. 5. Фотография сканирующей электронной микроскопии сухого образца ПААГ/Каолинит

Литература:

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели// Высокомолек. Соедин. Сер. А. 2009. –Т.51. – С.1075-1095.
2. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Искаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. – Алматы: Комплекс, 2000. – 220 с.
3. Галаев И.Ю. Умные полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии. – Москва. 1995. –Т. 64, №5. – С.505-524.
4. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery// Adv. Drug. Deliv. Rev. 2001. V.53, P. 321–339.
5. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. – Алматы: Гылым, 1998, 240 с.
6. Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing// Prog.Polym. Sci. 2003. V.28. P.1539-1641.
7. Xiang Y., Peng Zh., Chen D. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties// European Polymer Journal. 2006. V.25. P.1478-1489.
8. Wang K., Liang S., Du R., Zhang Q., Fu Q. The interplay of thermodynamics and shear on the dispersion of polymer nanocomposite// Polymer. 2004. V.45. P.7953-7960.
9. Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels for protein delivery //Journal of Applied Polymer Science. 2003. V.89. P. 1606-1613.
10. N. Ravi, K.T. Wan, K. Swindle, P.D. Hamilton, G. Duan Development of techniques to compare mechanical properties of reversible hydrogels with spherical, square columnar and ocular lens geometry//Polymer. 2006.V.47. P.4203–4209

Поступила 25 марта 2010 г.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ПЛАТИНОВЫЙ МЕТАЛЛ-ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ

Кадирбеков К.А.
АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», Алматы.
E-mail: kkairati@mail.ru

Предложен способ дегидрирования смеси легких алканов в низшие олефины на катализаторах платиновый металл/природный цеолит в присутствии водорода и паров воды. Методами СЭМ, ПЭМ ВР и РФЭС изучены морфологические характеристики самого активного катализатора Rh/НКл и состояния родия на поверхности клиноптилолита.

Области применения олефинов непрерывно расширяются и спрос на них неуклонно увеличивается. Мировой спрос на этилен с 90 млн.т в 2000 г. возрастет до 132 млн.т в 2011 г. Динамика структуры потребления пропилена в мире в период 1986–2000 гг. выглядит следующим образом: 1986 г – 24,0 млн. т, 1990 г – 30 млн. т, 1996 г – 39 млн. т, 2000 г – 46 млн. т [1].

Основным источником получения олефинов в мире является процесс пиролиза углеводородного сырья, начиная от этана до газойля. Ведущими лицензиарами технологий получения этилена и пропилена путем пиролиза разнообразных видов сырья являются фирмы Kellogg (технология «миллисеконд», США), ABB Lummus Global (США), Brown and Root (США), UOP(«Олефлекс», США), Stone and Webster Engineering Corp.(США), Technip (Франция). Отмечаемая в мире тенденция более высоких темпов потребления этилена, особенно пропилена вынуждает ряд нефте–, газодобывающих стран искать альтернативных поставщиков олефинов [2].

Затруднения в обеспечении углеводородным сырьем нефтехимических комплексов могут быть сняты путем расширения использования газового сырья, а именно, попутного нефтяного и природного газов, основными компонентами которых являются легкие алканы состава C_1–C_4. Казахстан обладает значительными ресурсами природных и попутных нефтяных газов, однако конструктивная государственная стратегия по эффективному их использованию отсутствует. В настоящее время природные и попутные нефтяные газы в лучшем случае используются в виде высококачественного топлива для выработки электроэнергии и тепла. Значительная часть попутного нефтяного газа сжигается в факелах, нанося ощутимый вред экологии. Между тем, предприятия химической промышленности в гг. Атырау, Павлодар, Актау, практически не работают из-за отсутствия сырья – мономеров (этилена, пропилена, стирола) или вынуждены завозить их из других стран.

Одним из методов переработки легких алканов является метод высокотемпературного каталитического дегидрирования. Существующие в промышленности процессы дегидрирования работают на катализаторах окисления в присутствии кислорода, где выделяющийся водород связывается в воду [3]. При связывании водорода кислородом теряется ценный продукт - газообразный водород, необходимый в больших количествах для процессов гидрогенизации и гидроочистки. При наличии в системе кислорода всегда существует опасность техногенных аварий, что в настоящее время приобретает особую актуальность при концентрации производств и комплексной переработке углеводородного сырья. Кроме того, в присутствии кислорода реакция осложняется образованием продуктов глубокого окисления, что сказывается на снижении селективности по олефинам с увеличением конверсии алканов [3,4]. Поэтому для получения легких олефинов обычное дегидрирование, обеспечивающее высокую селективность, будет предпочтительнее, чем дегидрирование в присутствии кислорода [4,5]. Поэтому актуальной и перспективной является задача разработки более технологичного метода безокислительного дегидрирования,

который позволит получать в качестве целевых продуктов не только олефины, но и водород, широко используемый во многих процессах нефтепереработки. Процесс требует разработки новых катализаторов [5].

В задачу данного исследования входила разработка метода и новых катализаторов превращения смеси легких алканов C_2-C_4 на основе металлов платиновой группы, нанесенных на модифицированный природный цеолит; определение состояния активного металла в платиново-цеолитных катализаторах при переработке попутного нефтяного газа при наличии в системе водорода и водяного пара.

Материалы и методы

В качестве носителя был выбран природный цеолит Шанканайского месторождения (Казахстан) – дешевый и легкодоступный, с кислото, – термоустойчивой кристаллической структурой [6].

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении. В качестве исходного сырья использовали смесь легких алканов в виде попутного нефтяного газа. Состав исходного газа, определенный методом ГЖХ, (масс. %): метан ~ 3,7; этан ~ 17,9; пропан ~ 46,2; бутан ~ 10,8; i– бутан ~ 18,6. Скорость подачи исходной смеси составляли 50, 140, 250, 350, 640, 900 и 2000 $ч^{-1}$. Объемное соотношение исходное сырье : водород варьировали в пределах 1-20 : 1, а исходное сырье: водяной пар 1: 10-1. Контроль за составами исходной смеси и контактного газа осуществляли хроматографическим методом. Содержание олефинов в контактном газе дополнительно определяли по бромной воде на газоанализаторе.

Электронные свойства нанесенного родия и состояния основных элементов природного цеолита определены с использованием методов РФЭС, РЭМ и ПЭМ. Электронно-микроскопические снимки образцов получены с помощью сканирующей электронной микроскопии с пространственным разрешением 1 и 10 Å на микроскопе JSM-6X80 серий SEM и просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM–2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1,4 Å (0,14 нм). РФЭ–спектры регистрировали на спектрометре KRATOS с использованием излучения MgK_a , hv = 1486,6 эВ. Расчет энергий связей элементов проводили с использованием в качестве внутреннего стандарта линий C1s, значение которого принимали 284,8 эВ. Микроаналитические эксперименты проведены с на EDAX–спектрометре (рентгеновская энерго–дисперсионная спектроскопия элементного анализа).

Результаты и обсуждения

Результаты превращения попутного нефтяного газа в присутствии паров воды на платиновых металлах нанесенных на модифицированный природный цеолит приведены в таблице 1. Данные таблицы свидетельствуют, что природы металла и носителя катализатора влияют на маршруты реакций. На металлах платиновой группы происходят, в основном, следующие процессы: на Rh дегидрирование; на Ru – дегидрирование сопровождается изомеризацией, на Pt и Pd – крекинг. Изученные металлы по активности дегидрирования смеси легких алканов располагаются в ряд Rh>Ru>Pt>Pd. Максимальный выход олефинов наблюдается на 1,0 % Rh/НКл и составляет 18,0 % при 500ºС.

Таблица 1. Превращения попутного нефтяного газа на 1,0 % платиновых металлах на НКл, при GHSV=120 $ч^{-1}$, GHSV (паров воды) = 622 $ч^{-1}$.

t, ºС	Суммарный выход олефинов, %			
	Rh	Pt	Ru	Pd
400	12,8	3,3	7,0	4,7
450	15,6	3,7	8,7	3,1
500	18,0	5,0	9,1	5,0
550	12,0	4,3	5,2	3,3

600	11,7	4,3	4,5	2,7

Введение разбавителей, не участвующих в реакции, позволяет достигнут высоких выходов олефинов и водорода при превращении попутного нефтяного газа. Вода не входя в состав продуктов реакции превращения легких алканов, о чем свидетельствует отсутствие в продуктах реакции кислородсодержащих соединений, может активно участвовать в адсорбционном процессе, образовать диссипативные структуры и привести к достижению нестационарности и неравновесности процесса [7]. Проявлением неравновесности устойчивого стационарного состояния катализатора может быть и возникновение метастабильных состояний активного вещества катализатора на поверхности или в объеме активного компонента катализатора [8].

Результаты проведения процесса в четырех режимах показывают, что добавление водорода в систему создает восстановительную среду, а на выход олефинов влияет незначительно, в то время добавление воды, как в присутствии водорода, так и без нее, ведет к значительному увеличению содержания олефинов в контактном газе.

Так, на активном катализаторе, 1,0 % Rh/НКл, только введение в систему паров воды приводит к увеличению выхода олефинов при дегидрировании попутного газа до 19,4 % в присутствии водорода и до 18,0 % в его отсутствии за один проход (таблица 2). Если в присутствии только паров воды в системе образуется преимущественно пропилен, то в совместном присутствии паров воды и водорода образуется этилен. В составе контактного газа обнаруживается эквивалентное олефинам количество водорода.

Таблица 2 - Превращения попутного нефтяного газа на 1,0 % Rh/НКл при 500ºС , GHSV(газ) = 120 $ч^{-1}$, GHSV(H_2) = 29 $ч^{-1}$ и GHSV(паров воды) = 622 $ч^{-1}$

υ, $час^{-1}$ (газ)		∑олеф-нов, % по Br_2	Состав контактного газа, ГХ, %							
H_2	H_2O		H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i–C_4H_{10}	н-C_4H_{10}
–	–	5,0	5,6	69,4	3,8	0,5	9,6	4,6	6,5	–
29	–	2,3	21,8	4,9	10,5	0,4	33,9	1,9	16,2	10,4
29	622	19,4	37,1	14,3	9,9	13,8	9,1	11,6	1,4	2,8
–	622	18,0	21,1	23,9	4,6	2,5	22,8	15,7	7,1	3,3

Катализатор 1,0 % Rh/НКл работает устойчиво, так, при скорости подачи смеси легких алканов 120 $час^{-1}$, увеличение времени реакции от 10 до 150 мин. без регенерации не снижает его активности. Увеличение объемной скорости подачи от 60 до 1200 час-1 практически не приводит к снижению содержания олефинов.

Основным фактором, определяющим влияние катализатора, является химическое состояние родия на поверхности и его дисперсность, а также влияние природы клиноптилолита.

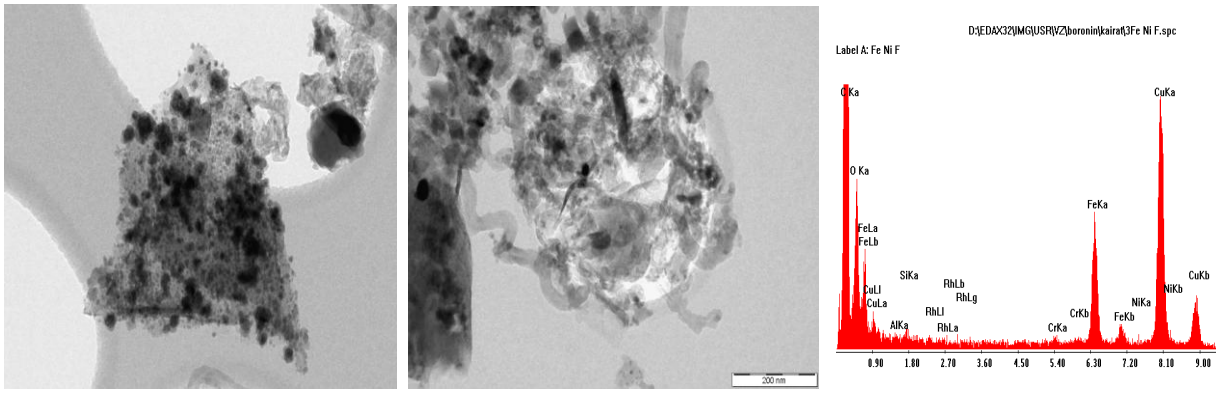
Об этом свидетельствуют сведения о морфологических характеристиках катализаторов и состоянии активного металла на поверхности носителя, которые получены методами электронной микроскопии и РФЭС.

Морфология и микрорельефы поверхности, элементный состав в наблюдаемой точке поверхности и картины распределения элементов по поверхности исходного, восстановленного и отработанного образцов активного катализатора 1,0 % Rh/НКл приведены на электронно-микроскопических снимках (рисунок 1).

Согласно электронным снимкам гранулы природного цеолита характеризуются специфической слоистой структурой, обуславливающей возможность проникновения в их объем сравнительно крупных катионов**.** На прокаленной и восстановленной в токе водорода образцах катализатора 1,0 % Rh/НКл частицы металлического родия на поверхности распределены неравномерно и имеют наноразмеры (рис.1.а). В данных состояниях ионы

родия способны внедряться в кристаллическую матрицу природного цеолита, тогда при повышенных температурах мелкие поры спекаются и находящиеся в них частицы активного металла блокируются компонентами природного цеолита. Это приводит к снижению удельной каталитической активности родия на 1,0 % Rh/НКл.

Природа носителя оказывает значительное влияние на процесс дезактивации катализатора при переработке углеводородов. На снимке отработанного образца катализатора 1,0 % Rh/НКл отчетливо наблюдается образование углеродистых отложений (рис.1,б). Значительное количество углерода на поверхности катализатора предполагает активное участие в процессе не только углеводородов ПНГ, но и не полностью удаленного при кислотной активации компонента природного клиноптилолита – ионов железа. Электронно–микроскопические снимки полученные на ПЭМ ВР указывают на образование углеродных нитей, представляющих собой нанотрубки. Толщина их стенок составляет примерно 5 нм, структура образована атомными слоями графита. На поверхности преобладает трубки с почти параллельными оси слоями графита. Эти трубки растут на металлических частицах катализатора.



а) б) в)

а) исходный НКл, б) восстановленный Rh/НКл, в,г) отработанный Rh/НКл, д,ж) поверхность и спектры элементного анализа отработанного Rh/НКл

Рис.1. Электронно–микроскопические снимки исходного цеолита и образцов катализатора 1,0 % Rh/НКл

Однако, виновником образования углеродных нитей в основном, является железо. Об этом свидетельствуют наличие мелких частиц металлического железа во внутренних полостях углеродных нитей (рис.1,б). Более крупные частицы железа присутствуют на поверхности катализатора в изолированном виде размером 70–90 нм. Микроаналитические эксперименты проведенные на EDAX–спектрометре обнаружили на поверхности катализатора в больших количествах углерод и железо (рис.1,в). Существенные химические сдвиги в спектрах, говорят о нахождении железа в различных активных зарядовых состояниях.

Можно сделать заключение, что при длительной высокотемпературной эксплуатации катализатора, на поверхность цеолита из внутренней поверхности (пор и каналов) диффундируют оксиды железа, которые являются причиной дезактивации катализатора.

Об изменениях активного состояния родия в образцах катализатора 1,0 % Rh/НКл говорит и анализ данных полученных методом РФЭС. На рисунке 2 представлены спектры родия различных образцов. На этом рисунке приведена совокупность спектров, откалиброванных относительно значения энергии связи линии С 1s 284.8 эВ.

Можно видеть, что при восстановлении образца (при переходе от образца №1 к №2) происходит смещение пика в сторону меньших энергий связи, что говорит об изменении зарядового состояния родия от окисленного к восстановленному. Также, для отработанных образцов (с водой и без воды) интенсивность пика родия резко снижается.

Данное снижение интенсивности может быть связано с тремя процессами по отдельности, либо вместе. Первое, возможно, происходит проникновение частиц родия в поры объема носителя, и таким образом они исчезают из зоны анализа. Вторая причина может быть связана со спеканием или агломерацией частиц родия, например, при термической обработке, так что появляется эффект самоэкранировки фотовыхода электронов с уровня родия. Наконец, третья причина может быть связана с простой смывкой вещества, однако, какая-либо обработка раствором не проводился. Следует обратить внимание, что уменьшение интенсивности сигнала от родия связано с одновременным его восстановлением до металлического состояния. Скорее всего, обработки с водой и без воды характеризуются восстановительной средой.

Для того, чтобы охарактеризовать валентные состояния родия детально нами была проведена процедура разложения спектров Rh3d всех образцов на компоненты с помощью специально разработанной программы спектроскопической обработки WinCalc.

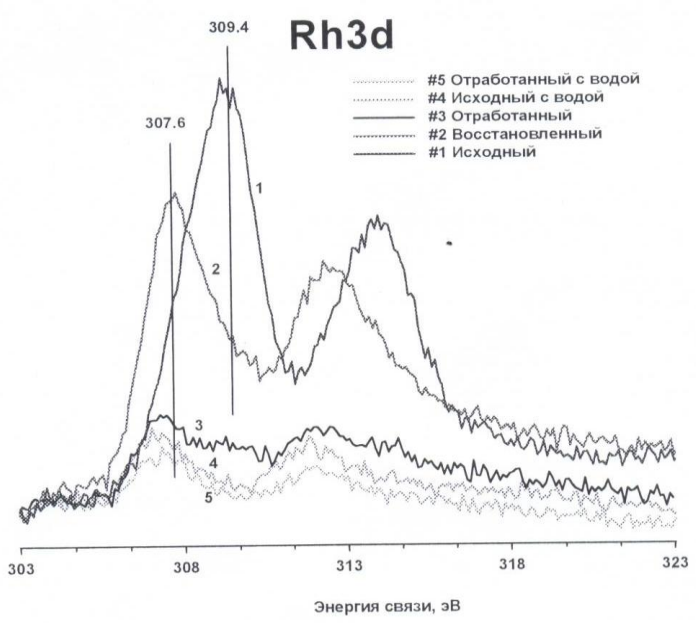


Рис.2. Спектры родия различных образцов катализатора 1,0 % Rh/НКл

Интерпретация состояний родия по положению пиков в спектре Rh3d представлены в таблице 3.

Таблица 3. Интерпретация состояний родия по положению пиков в спектре Rh3d.

Энергия связи, эВ	306.8 - 307.6	308	308.3 -308.8	309.4-310	311-312.5
Состояние родия	Металлическое	Нестехиометрические оксиды типа Rh_2O_{3-x}	Rh_2O_3	Заряженное (+3) в составе родатов, алюминатов родия, гидроксида родия или оксихлоридов	Заряженное (+3) 1) Родий в составе сложных органических соединений или хлораты родия 2) сателлитная линия от фазы оксидов родия

Таким образом, в результате систематического изучения влияния природы благородного металла в каталитической системе платиновый металл/природный цеолит, а также разбавителей на селективность дегидрирования легких алканов, определения состояния

металлов в платиново-цеолитных катализаторах (дисперсность, распределение на цеолите, химическое состояние), разработаны способы и катализаторы для переработки попутного нефтяного газа в ценные мономерные продукты.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории структурных методов исследования ИК СО РАН к.ф-м.н. Зайковскому Владимиру Ивановичу, к.т.н. Саланову Алексею Николаевичу и к.х.н. Стадниченко Андрею Ивановичу за оказание помощи в проведении анализов образцов методами ПЭМ ВР, СЭМ и РФЭС.

Литература:

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М.:«Наука»,2003.556 с
2. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы процессов дегидрирования //Промышленный катализ в лекциях. 2006. Т.6. - С.53-98.
3. Лапидус А. Л., Гайдай Н. А. Дегидрирование низших алканов - компонентов природного газа //Актуальные проблемы газохимии, 2004, стр.133-162
4. Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегаард Й. Окислительное дегидрирование алканов в олефины //Росс. хим. журнал. М.: 2000. –Т.44, №11. – С.69–80.
5. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А.,Утелбаева А.Б. Каталитическое дегидрирование легких алканов в олефины в восстановительной среде //Химический журнал Казахстана. Серия химическая, -2004, №4 (5). -С.204-232.
6. Кадирбеков К.А. Дегидрирование алканов в неравновесности //Вест. КазНУ. Сер. Хим., 2007. № 1. с.335-339.
7. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 512с.
8. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 288с.

Поступила 18 мая 2010 г.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ 1,3,5-ТРИАЗИН-5-ТИОНОВ

Хрусталёв Д.П., Исабаева М.Б., Ибатаев Ж. [1], М.К. Ибраев, А.М. Газалиев
Карагандинский государственный технический университет
[1]Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, г. Усть-Каменогорск

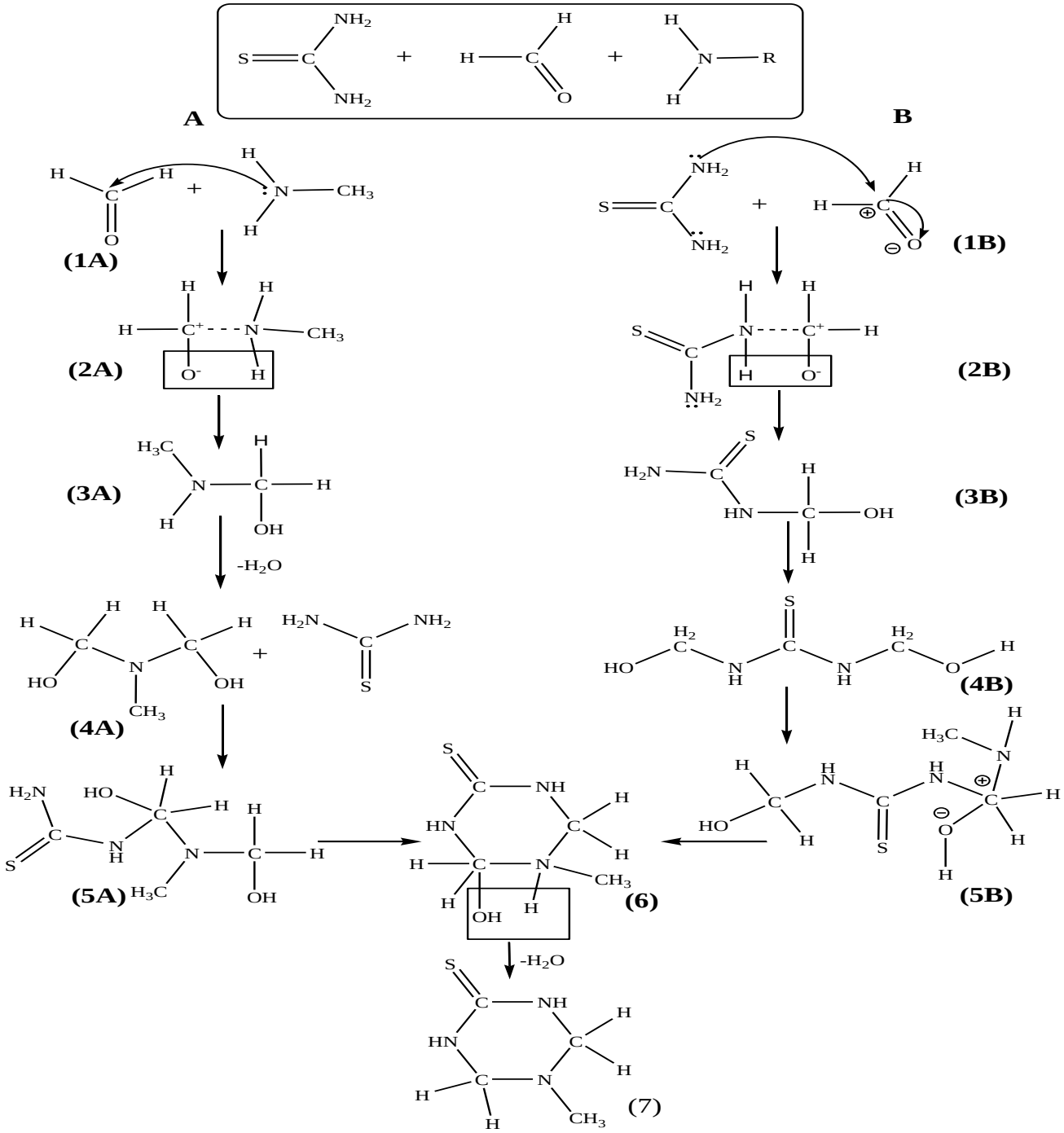
Приведены квантово-химические расчеты синтеза 1,3,5-триазин-5-тиона на основе тиомочевины, формальдегида и первичного амина. Из нескольких возможных показан наиболее вероятный путь синтеза.

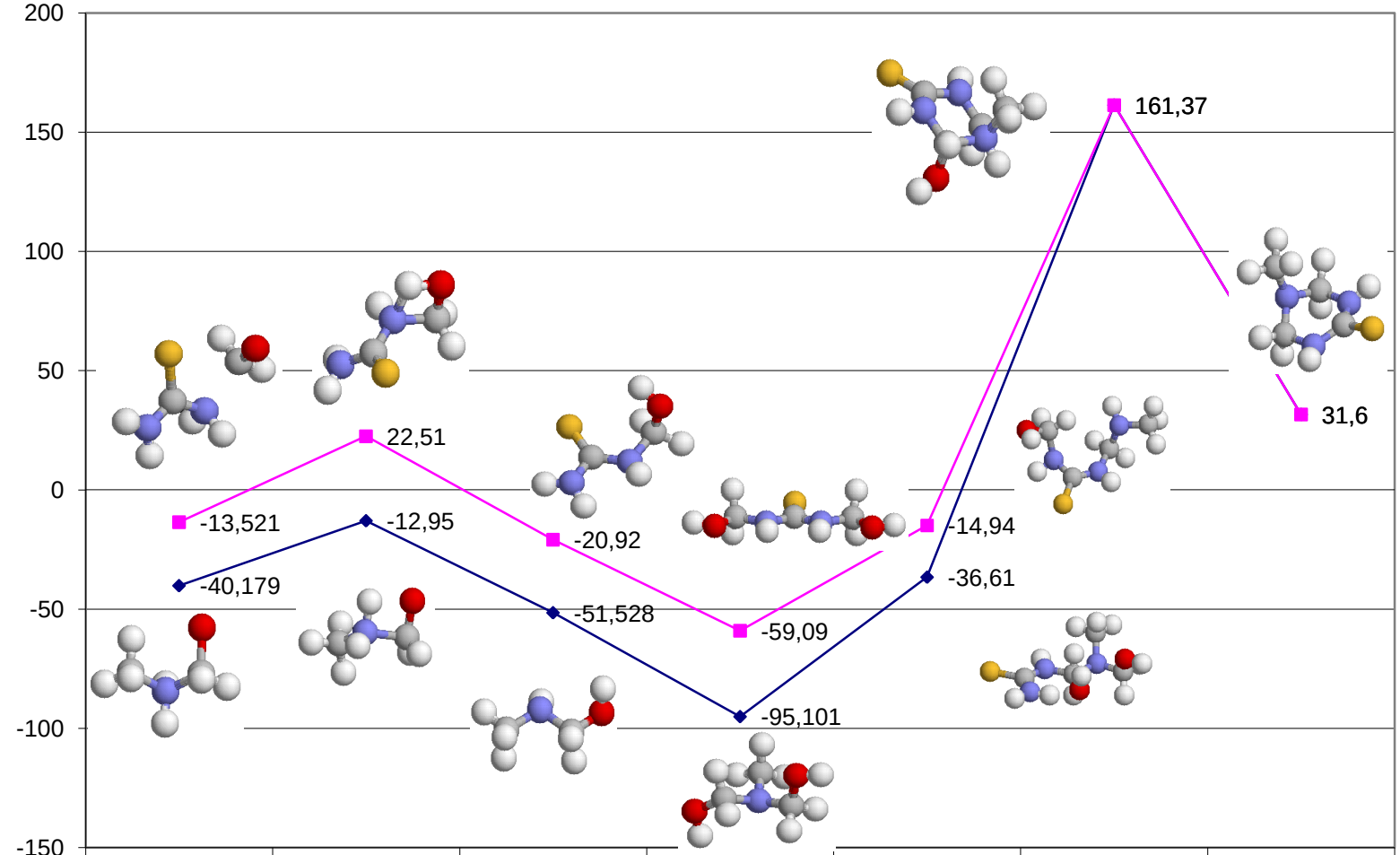
Производные ряда 1,3,5-триазин-5-тионов на протяжении более полувека привлекают внимание исследователей, прежде всего широтой биологически активных свойств производных. В частности, они обладают широким спектром антибактериальной активности [1], в том числе противотуберкулезной активностью [2]. Помимо этого, производные этой группы гетероциклических соединений обладают выраженной антифунгальной, противовирусной, а также акарицидной [3] и антиатеросклеротичной активностью [4]. В сельском хозяйстве производные 1,3,5-триазин-5-тиона используются в качестве регуляторов роста растений [5].

Впервые 1,3,5-триазин-5-тионы были синтезированы в 1947 г. Burke взаимодействием замещенной тиомочевины, первичного амина и водного раствора формальдегида [6]. Обзор экспериментальных работ, в частности патентной литературы показал, что экспериментаторами успешно использовались три стратегии синтеза желаемого продукта [4,6]. Первая и наименее эффективная заключается в нагревании трехкомпонентной смеси в

течение 3-6 часов. Вторая и третья заключались в предварительном смешивании первичного амина или замещенной тиомочевины с водным раствором формальдегида с последующим осторожным добавлением третьего компонента с последующим продолжительным кипячением реакционной смеси.

Подобные условия протекания реакции позволяет предположить два направления протекания реакции. Первое заключается в последовательном образовании соответствующего диметаноламина взаимодействием двух молекул формальдегида с первичным амином. Далее электронная пара азота тиомочевины по нуклеофильному механизму замещает гидроксильные группы в диметаноламине, что приводит к желаемому продукту (направление А). Недостатком этого направления является нестабильность диметаноламина, который перегруппировывается образуя более устойчивые вещества - основания Шиффа.





	1	2	3	4	5	6	7
A	-40,179	-12,95	-51,528	-95,101	-36,61	161,37	31,6
B	-13,521	22,51	-20,92	-59,09	-14,94	161,37	31,6

Второе возможное направление – это взаимодействие формальдегида с тиомочевиной приводящее к образованию соотвествующей N,N-диметанонолтиомочевины, которое при дальнейшем взаимодействии с первичным амином по нуклеофильному механизму приводит к образованию желаемого продукта (направление В). Обе наиболее вероятные схемы приведены на рисунке ниже.

В целях установления наиболее вероятного направления течения реакции, а также подбора оптимальных условий её проведения, были применены методы компьютерного моделирования, которые позволили рассчитать теплоты образования вероятных интермедиатов, а их геометрия была оптимизирована. Расчеты проводились с применением пакета HyperChem 8.02, полуэмпирическим методом PM3.

Так как обе реакции протекают через стадию образования интермедиатов (6) и (7), то их решающую роль в реализации одного из двух возможных направлений реакции является теплоты образования интермедиатов (1-5) в каждой схеме.

Из данных представленных на диаграмме видно, что теплоты образования продуктов гидроксиметилирования тиомочевины выше, чем продукты гидроксиметилирования первичного амина.

В расчетах в качестве модельного первичного амина был выбран метиламин. Так теплоты образования интермедиатов А1 и В1 составляют -40,17 и -13,52 ккал/моль. Разница составляет 26,65 ккал/моль. Интермедиаты А2 и В2 рассчитаны с помощью функции SADDLE и являются переходными состояниями между А1 и А3 (В1 и В3). Образование интермедиатов А2 и В2 требуют затрат энергии. Барьер активации для направления В составляет 8,99 ккал/моль, а для направления А 9,56 ккал/моль. Т.е. барьер активации обоих реакций примерно одинаков, отличаются тепловые эффекты. Так превращение А1-А3 составляет 11,35 ккал/моль, а А1-А4 54,922 ккал/моль. Аналогично тепловой эффект В1-В3 составляет 7,4 ккал/моль и В1-В4 45,57 ккал/моль.

Стадия гетероциклизации протекает через образование интермедиата 6. Он образуется независимо от маршрута протекания реакции. Однако барьер активации суммарного превращения А4-А6 составляет 256,101 ккал/моль. В то время как барьер активации В4-В6 220,46 ккал/моль. Таким образом, на последней стадии реакции энергетически более выгодным является взаимодействие N,N-ди(меметанол)мочевины с метиламином.

На основании полученных данных можно проанализировать имеющиеся методики и выбрать из них лучшую. При наличии в реакционной смеси всех трех компонентов до стадии 4 преимущественно будет протекать реакция гидроксиметилирования метиламина. Так как в обоих случаях энергия активации обратной реакции заметно ниже прямой (46 (В) и 55ккал/моль (А) вместо 90 (В) и 126 ккал/моль (А) соответственно. Из экспериментальных данных известно, что гидроксиметилированные первичные амины склонны образовывать основания Шиффа, особенно при повышенных температурах. Таким образом, проведение реакции одновременным смешением трех компонентов нельзя назвать рациональным. Из литературных источников известно, что желаемые продукты образуются, если к предварительно смешанным при охлаждении формальдегиду и первичному амину медленно добавлять тиомочевину с последующим длительным нагреванием.

Зависимость изменения теплоты образования от строения интермедиата приведена на рисунке ниже.

Однако, из результатов проведенного компьютерного моделирования следует, что наиболее эффективным способом синтеза 1,3,5-триазин-5-тионов является предварительное взаимодействие тиомочевины с формальдегидом, что приводит к образованию интермедиата В4, перегруппировка которого в конечный продукт 7, по результатом расчетов, на 36 ккал/моль более энергетически выгодно.

Выводы

В патентной литературе описаны все три способа проведения этой реакции. Поэтому, можно предположить, что реакция протекает по обоим из описанных механизмов. Однако более высокие выходы 1,3,5-триазин-5-тионов в случае предварительного взаимодействия формальдегида и тиомочевины с последующим добавлением первичного согласуются с результатами полученными в ходе расчетов.

Литература:

1. Barker J.J. Antibacterial drug discovery and structure based design// Drug. Disc. Today. 2006. 11. 391-404.
2. Raval J.P. Malaviya A.J. Patel N.H. Synthesis and in vitro antimycobacterial activity of trisubstituted s-triazines// Sci. Pharm. 2009. N7. P. 911-924
3. Kriplani P., Swarnkar P., Ojha K.G. Microwave Assisted Synthesis of Some Biologically Active Benzothiazolotriazine Derivatives // E-Journal of Chemistry Vol. 3, No.13, pp 307-312
4. Пат. 4193994 USA. Tetrahydro-S-Triazine Thiones / Leeming M.R., Narayanaswami S.; опубл. 18.03.1980
5. Пат. 6160114 USA. Substituted tetrahydro-1,3,5-triazin-2[1H]-thiones as anti-atherosclerotic agents/ Memoli K.A., Strike D.P.; опубл. 12.12.2000
5. Пат. 3505323 USA. Tetrahydro-s-triazin-2-(1H)-ones and thiones / Lukenbaugh R.W.; опубл. 07.04.1970
6. Wm. James Burke Synthesis of Tetrahydro-5-substituted-2(1)-s-Triazones // *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69* (9), pp 2136–2137

Поступила 11 июня 2010 г.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

ПОСТРОЕНИЕ КАРТ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МОРСКИХ СООБЩЕСТВ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ

Закарин Э.А., Миркаримова Б.М., Тусеева Н.Б.
АО "КАЗГЕОКОСМОС"

Рассматривается методика создания карт чувствительности региона, основанная на данных дистанционного зондирования и картографической информации. Для создания карты чувствительности учитываются следующие компоненты:

- Высшая растительность, покрывающая воды шельфа (тростник, лотос каспийский, кувшинка белая и др.)
- Низшая растительность, основную массу которой в Северном Каспии составляет фитопланктон - одноклеточные водоросли (диатомовые, зеленые и сине-зеленые);
- Рыба в период нереста и миграции в тростниковой зоне, на мелководье и в дельтах;
- Птицы в период размножения и гнездования, линьки в тростниках, болотах и заливах;
- Тюлени в период размножения, линьке на островах и льдинах.

Построены карты чувствительности для перечисленных компонентов. Рассчитана интегральная карта чувствительности водной среды Северного Каспия.

Введение

Недра шельфа Каспийского моря чрезвычайно богаты нефтью и газом. В Казахстанском секторе настоящее время высокими темпами ведутся работы по освоению ряда месторождений Кашаган, Кайран, Актоты и др. Освоение этих месторождений и строительство нефтепроводов является существенной частью государственной стратегии развития экономики Казахстана. Однако в связи с этим возникает целый ряд экологических, технических и социальных проблем. Важнейшей из них является обеспечение сохранности биоты моря и прибрежных территорий в экстремальных случаях аварий и нештатных ситуаций разливов нефти в море. Существуют конкретные планы, использующиеся для принятия решений при предупреждении и ликвидации последствий аварийных разливов нефти. В соответствии с международными рекомендациями, карты чувствительности являются составной частью таких планов [i].

1 Исходная картографическая информация

К природным ресурсам высокой чувствительности в районе Северного Каспия относятся [ii]:

- Высшая растительность, покрывающая воды шельфа (тростник, лотос каспийский, кувшинка белая и др.);
- Низшая растительность, основную массу которой в Северном Каспии составляет фитопланктон - одноклеточные водоросли (диатомовые, зеленые и сине-зеленые);
- Рыба в период нереста и миграции в тростниковой зоне, на мелководье и в дельтах;
- Птицы в период размножения и гнездования, линьки в тростниках, болотах и заливах;
- Тюлени в период размножения, линьке не островах и льдинах.

Для построения карт чувствительности для перечисленных выше компонент биоты были обработаны данные дистанционного зондирования и картографическая информация.

Карта высшей растительности (NDVI)

Дистанционное зондирование в оптическом диапазоне дает возможность оценить количество фотосинтетически активной биомассы высшей растительности. В качестве показателя количества биомассы служит широко используемый [iii, iv] нормализованный относительный индекс растительности NDVI (Normalized Difference Vegetation Index). Для построения карт высшей растительности на водной поверхности были обработаны данные космического мониторинга за весь период вегетации 2006 года. Все ежедневные космические наблюдения по распределению NDVI усреднялись в зависимости от сезона – весна, лето, осень и строились соответствующие карты. Ниже (Рис.1) приведена карта NDVI для осени 2006 года. Как видно из рисунка осенний период характеризуется малым растительным покровом, а на водной поверхности это, в основном камышовые заросли.

Так как NDVI сам по себе является нормализованным индексом, характеризующим растительную биомассы, было принято, что этот индекс можно рассматривать как индекс чувствительности, исходя из соображений, что чем больше плотность растительности, тем чувствительней будет территория к вредным воздействиям.

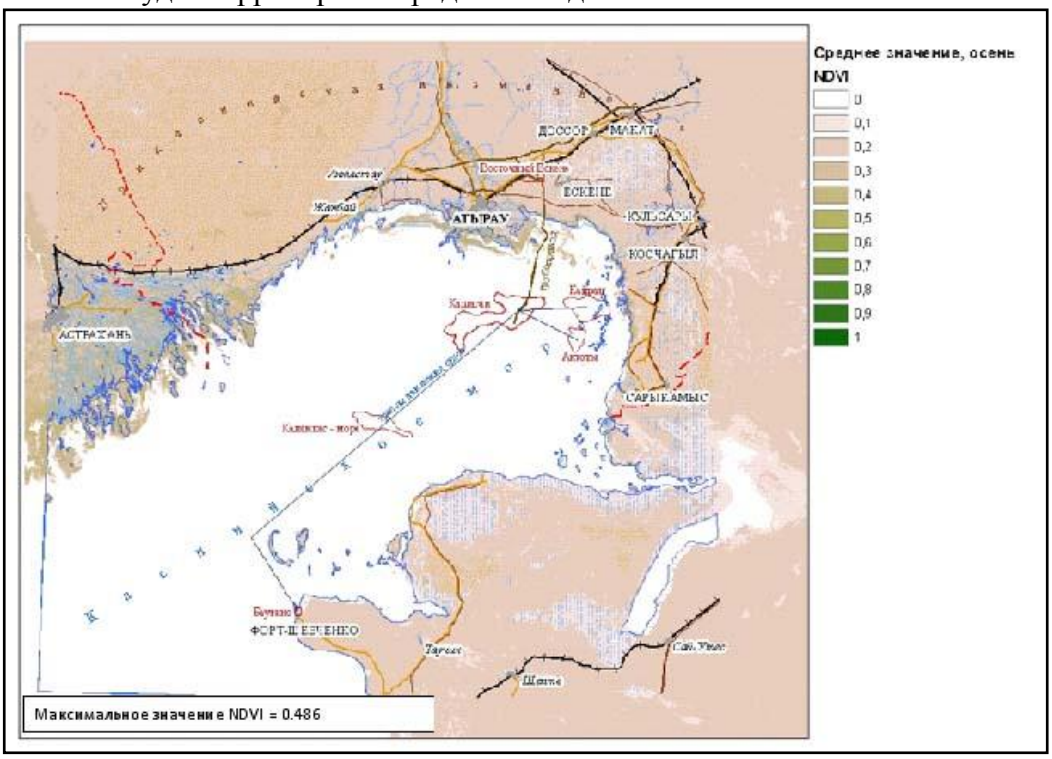


Рис.1. Распределение значения NDVI, усредненное за осенний период

Карта фитопланктона

Основную массу низших растений в Северном Каспии составляет фитопланктон - одноклеточные водоросли размером от нескольких тысячных до одной десятой миллиметра.

Фитопланктонные организмы, как основные первичные продуценты органического вещества в водной экосистеме, являются ключевым элементом стабильности экосистемы [v].

Интенсивность развития фитопланктона зависит не только от степени освещенности, но и от количества питательных веществ, растворенных в воде. Состояние фитопланктона можно определять дистанционными методами по содержанию хлорофилла “а” в воде. В настоящее время функционирует более десяти спутниковых сканеров цвета, производящих дистанционное определение концентрации хлорофилла «а» в морской воде.

В ходе выполнения работ были обработаны снимки MODIS/Terra Северо-Каспийского региона и получены тематические карты пространственного распределения

хлорофилла “а”, рассчитанного по алгоритму ОСЗМ в период вегетации (апрель – ноябрь 2006 года).

Для получения карт чувствительности фитопланктона исходные данные усреднялись в зависимости от сезона – весна, лето, осень (Рис.2). Индекс чувствительности рассчитывался, предположив, что чувствительность морской акватории зависит от плотности содержания в ней фитопланктона.

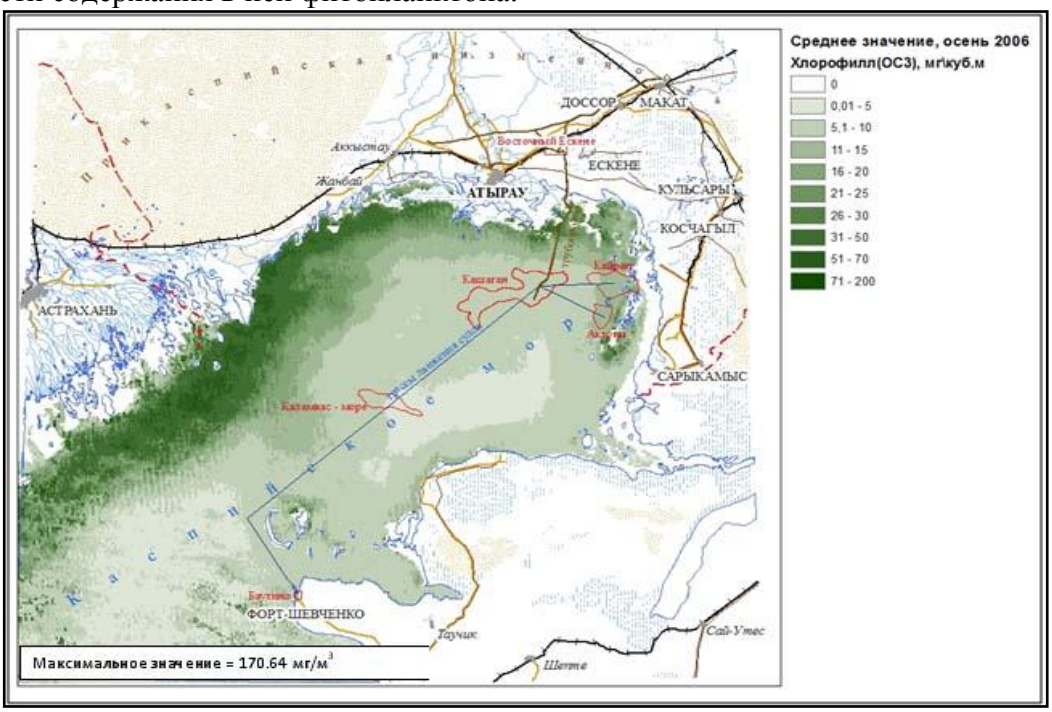


Рис.2. Среднее значение концентрации хлорофилла «а» на Северном Каспии в осенний период

Карта местообитания птиц

Для построения карты чувствительности птиц, обитающих в районе Северного Каспия, была использована карта местообитания птиц с использованием информации об общей численности птиц (Рис.3).

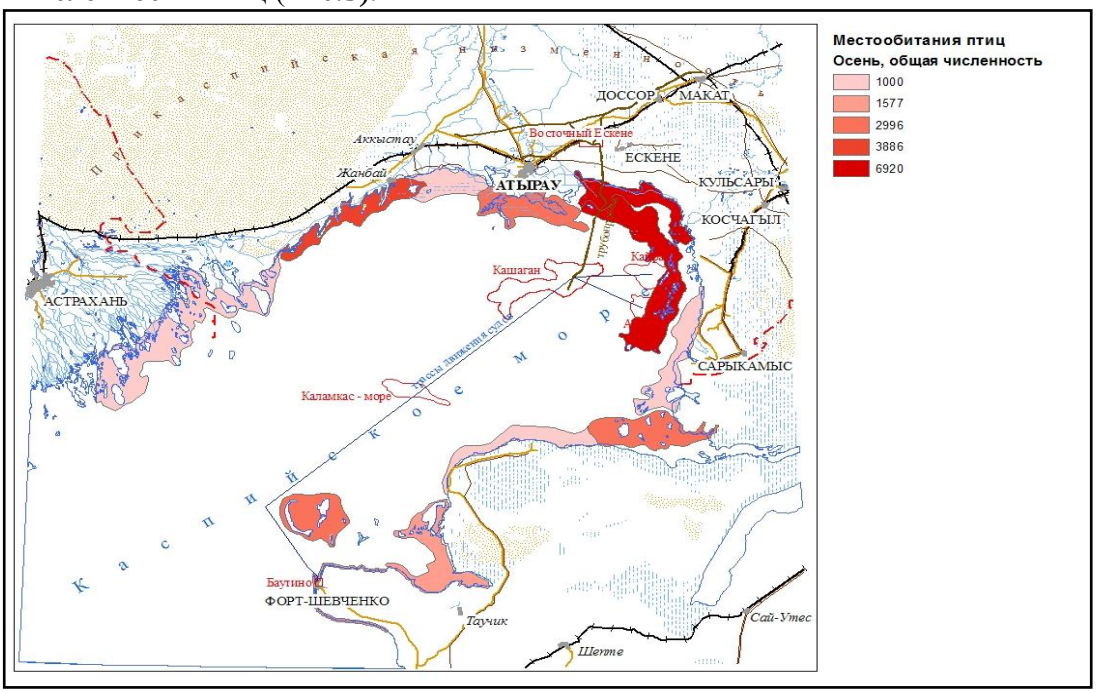


Рис.3. Общая численность птиц в осенний период

Индекс чувствительности рассчитывался исходя из предположения, что чувствительность территории прямо пропорционально общей численности всех видов птиц, обитающих в этом регионе.

Карта местообитания тюленей

Каспийский тюлень обитает на всей акватории Каспийского моря, а осенью и зимой образует значительную концентрацию в северной части моря. Численность этого животного в конце прошлого и начале нынешнего столетия составляла около 1 млн. голов. С 1860 по 1914гг. ежегодно в среднем добавлялось до 115 тыс. особей. Современное воспроизводственное поголовье каспийского тюленя колеблется в пределах 470-500 тыс. особей [vi, vii].

Для построения карты чувствительности таких уникальных представителей животного мира Каспия как тюлени, была использована карта местообитания тюленей в различные сезоны (Рис. 4).

Поскольку информация о численности тюленей на карте отсутствует, то было сделано предположение, что весь ареал обитания тюленей в осенний сезон является зоной высокой чувствительности.

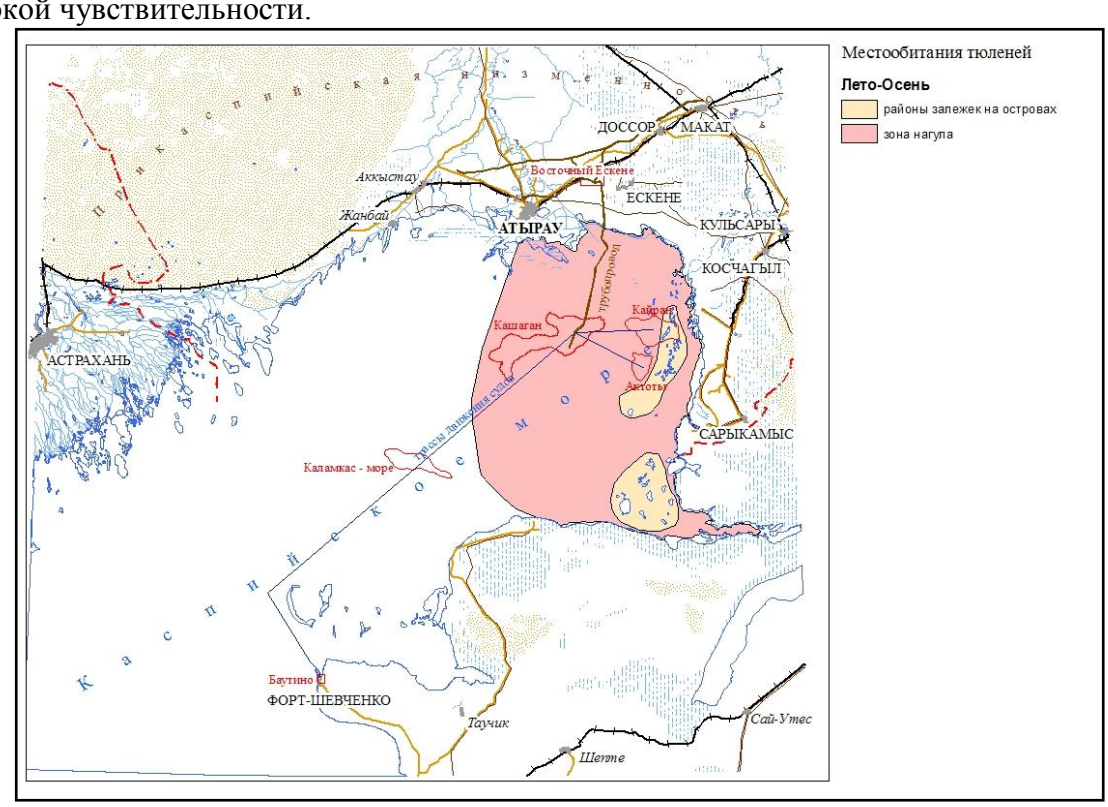


Рис. 4. Районы залежек и зоны нагула тюленей в летне-осенний период

Карта местообитания рыб

В Каспийском море зарегистрирован 101 вид рыб, при этом там сосредоточено большинство мировых запасов осетровых, а также таких пресноводных рыб, как вобла, сазан, судак и др. Такое разнообразие видов обусловило использование карты биотопов местообитания рыб на Каспии (Рис. 5), т.е. карты с относительно однородными условиями участками моря, где существуют благоприятные условия нереста, миграции или пропитания рыб.

Индекс чувствительности был принят исходя из того, что особо чувствительными ареалами местообитания рыб являются тростниковая зона, мелководье и дельта в период нереста.

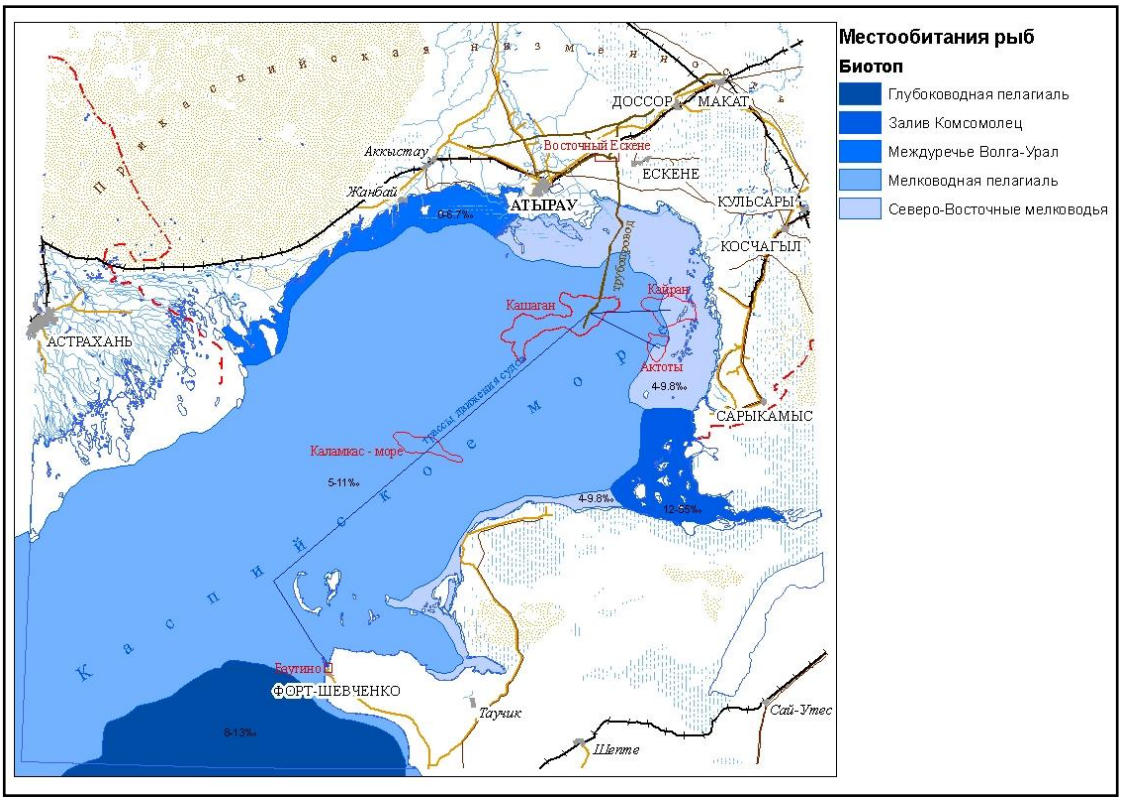


Рис. 5. Карта местообитания рыб

Карты чувствительности

Построение карт чувствительности на основе приведенных выше карт распределения морских сообществ на Северном Каспии заключается фактически в нормировке каждого распределения на шкале от 0 до 1, где 0 соответствует не- или слабочувствительным участкам, а 1 – районам моря с максимальной чувствительностью данного сообщества к внешним воздействиям. При этом, как указано в разделе 1, условия нормировки для каждого сообщества выбирались свои:

- для высшей растительности 0 – минимум NDVI, 1 – максимум NDVI,
- для фитопланктона 0 – минимальная, 1 – максимальная концентрация,
- для птиц 0 – минимальная, 1 - максимальная численность всех видов птиц,
- для тюленей 0 – отсутствие тюленей в осенний период, 1 – весь ареал обитания в осенний период,
- для рыб 0 – биотоп мелководья Каспия, являющийся зоной миграции рыб, 1 - тростниковая зона, прибрежное мелководье и дельта в период нереста.

Построенные таким образом карты чувствительности морских сообществ приведены ниже (Рис. 6).

Интегральная карта чувствительности

Интегральную чувствительность биоценоза к антропогенному воздействию P_R принято рассчитывать по традиционной формуле [viii]:

$$P_R = \prod_k P_{Rk} \qquad (1)$$

где P_{Rk} - чувствительность *k*-го сообщества к загрязнению окружающей среды. Однако, эта формула (1) фактически не пригодна для задач с распределенными параметрами (в данном случае, ареалами обитания и распространения сообществ). Действительно, те области, где чувствительность какого-либо сообщества равна нулю, то в результате умножения нулевая чувствительность распространится на все другие сообщества. Следовательно, следует принять в качестве исходного положения, что чувствительность минимальна там,

где минимальна вероятность загрязнения территории. В этом случае формула примет аддитивный вид:

$$P_R = \sum_k P_{Rk}\omega_k \qquad (2)$$

Здесь ω_k - весовые множители, определяющие экологическую ценность данного сообщества относительно других обитателей рассматриваемой территории. Согласно нормировки, сумма весовых множителей для всех сообществ равна 1.

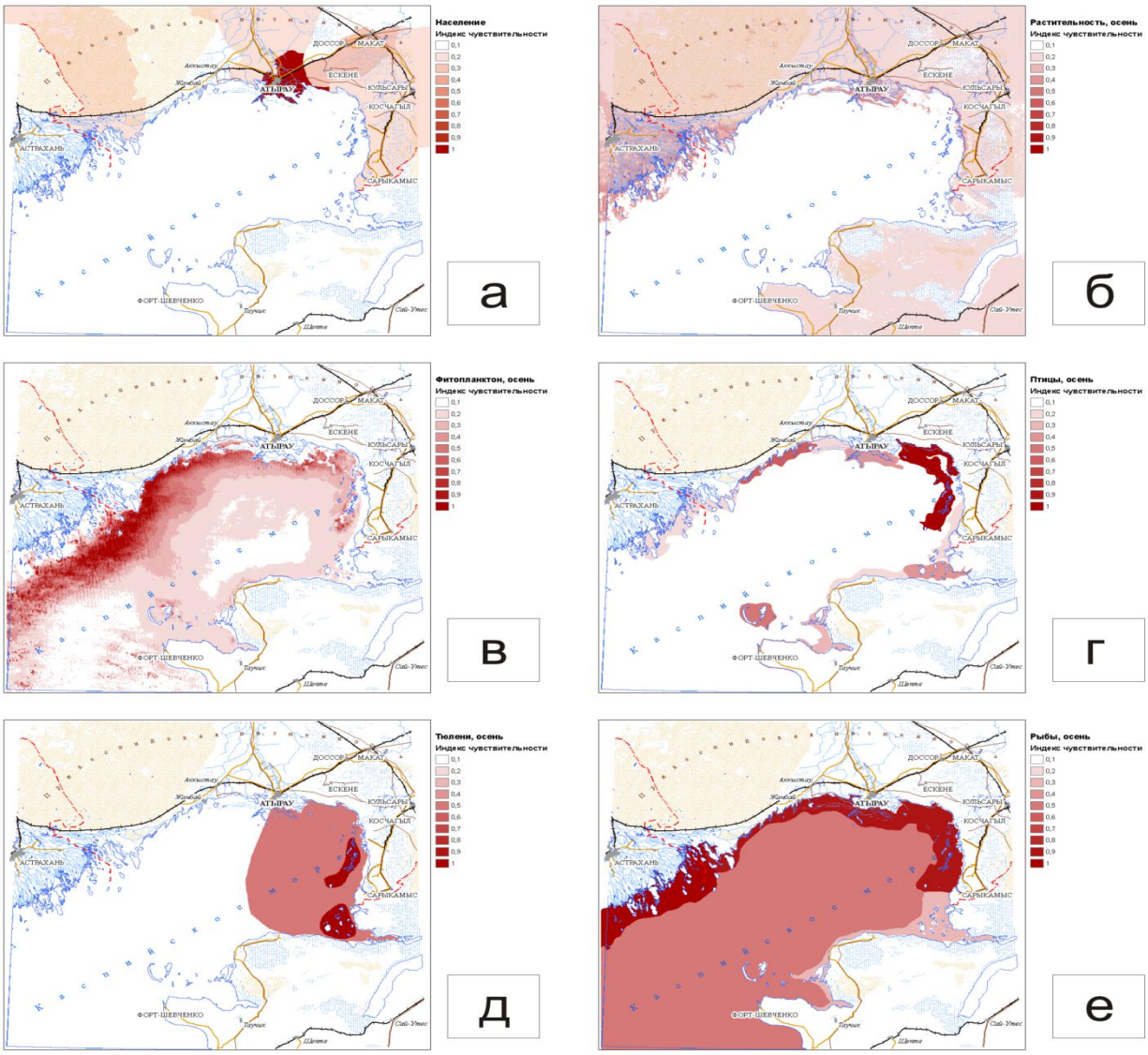


Рис. 6. Индексы чувствительности различных сообществ. а – население, б – растительность, в – фитопланктон, г – птицы, д – тюлени, е – рыбы

В данной работе эти множители ω_k были определены в результате опроса экспертов, но для более точной оценки необходимо провести специальные исследования. Результирующая карта чувствительности приведена на рисунке (Рис.7). Как видно из рисунка наиболее чувствительными районами Северного Каспия являются дельты рек и тростниковые заросли вблизи берегов, являющиеся инкубаторами многих морских сообществ. Следует отметить, что эта акватория восточной части Северного Каспия с дельтами рек Волги и Урала согласно Постановлению Правительства Республики Казахстан от 3 мая 2005 года № 416 имеет особое экологическое, научное и культурное значение.

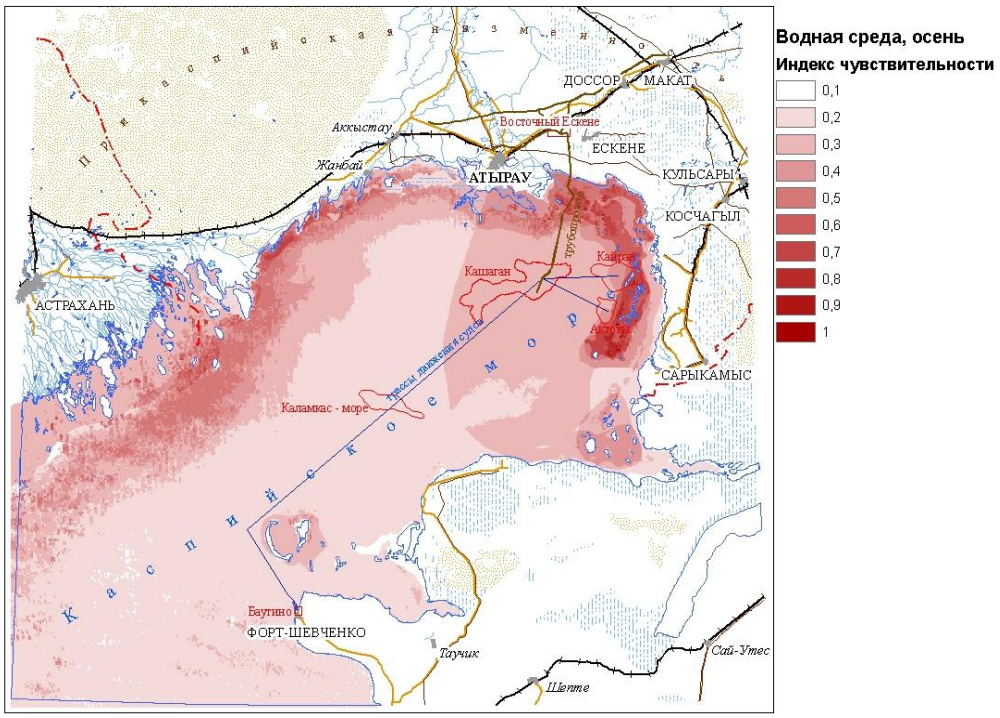


Рис.7. Интегральная карта чувствительности водной среды

Литература:

1. Блиновская, Я. Ю. Информационное обеспечение экологической безопасности при разработке нефтяных месторождений на шельфе - Владивосток: Изд-во МГУ им. Г.И. Невельского, – 2006. – 232 с.
2. Артур Д. Литтл. Казахстанский сектор Каспийского моря. Чувствительность к воздействию, 1994 г.
3. Huete A., Justice C., van Leeuwen W. MODIS VEGETATION INDEX (MOD13). Algorithm theoretical basis document. Verion 2. October, 1996.
4. Rouse, J.W., R.H.Haas, J.A.Schell, and D.W.Deering, 1973: Monitoring vegetation systems in the great plains with ERTS, Third ERTS Symposium, NASA SP-351 I: 309-317.
5. Домнин С.Г., Корсак М.Н., Мошаров С.А. О проблеме оценки устойчивости планктонного сообщества к негативным воздействиям. – ЭКОЛОГИЯ, 2005, № 4, с. 294-299.
6. Бадамшин Б.И. Биология и промысел каспийского тюленя // Рыбные ресурсы водоемов Казахстана и их использование. Алма-Ата: Наука. 1966 С. 94-125.
7. Млекопитающие Советского Союза. 1976. /Под ред. В.Г. Гептнера. М.: Высшая школа. Том II. 717 с.
8. Buhlmann Hans (1970) Mathematical Methods in Risk Theory. Springer, Berlin.

Поступила 12 мая 2010 г.

.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫМИ ПОТОКАМИ В УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАТОРОВЫХ СИТУАЦИЙ

Корнев В.А., Абеджанова А.С., Макенов А.А.

Статья посвящена вопросам управления транспортными потоками и прогнозирования возникновения заторовых ситуаций на улично-дорожной сети городов. Для повышения эффективности управления дорожным движением рассматриваются вопросы использования теории нечетких множеств и нечеткой логики, и обобщенной функции желательности Харрингтона.

Введение Начало третьего тысячелетия характеризуется неуклонным ростом значения автомобильного транспорта. В настоящее время автомобильный транспорт обеспечивает основной объем перевозок во всех сферах человеческой деятельности. Автомобильные перевозки являются практически неотъемлемой частью транспортного процесса всех других видов транспорта, так как подвоз пассажиров и грузов к железнодорожным станциям, водным и воздушным портам и от них обеспечивается в основном автомобилями.

В современных условиях постоянно растет мировой парк транспортных средств. В 1990 году во всем мире было 550 млн. автомобилей, в 2000 году численность парка составила 700 млн. единиц, а к 2010 году по оценкам специалистов возрастет до 1 млрд. единиц [1]. Общее количество автотранспортных средств, которые зарегистрированы в стране на 1 января 2009 года, составило 3128829 единиц, а на 1 января 2010 года – 3132759 [2]. Около 80 % парка транспортных средств составляют легковые автомобили индивидуального пользования. В целом за последние пять лет число автотранспортных средств увеличилось почти в два раза. При этом значительная доля этого прироста приходится на такие крупные города, как Алматы, Астана, Караганда, Шымкент, Усть-Каменогорск и т.д. Если раньше прирост числа транспортных средств измерялся десятками тысяч, то теперь счет идет на сотни тысяч. Это, прежде всего, связано с экономическим ростом нашей страны, при котором все больше и больше возникает необходимость в использовании подвижного состава автомобильного транспорта в целях удовлетворения потребностей в различных сферах деятельности. Таким образом, транспортное обслуживание населения и обеспечение безопасности дорожного движения в городах по мере роста их территории, численности населения и роста уровня автомобилизации вырастает в современных условиях в важнейшую проблему. Особенно сложной проблемой для крупных городов Республики Казахстан стала проблема борьбы с заторовыми ситуациями.

Основная часть. Наблюдаемое в случае заторов снижение средней скорости движения приводит к снижению эффективности использования транспортных средств, перерасходу горючесмазочных материалов, загрязнению воздушной среды отработавшими газами и непроизводительным затратам времени пассажирами при поездках.

При поиске оптимальных проектных решений в процессе управления дорожным движением в городских условиях возникает необходимость многофакторного системного учета как внутренних параметров транспортного потока, так и внешних факторов на его динамику.

Несмотря на значительный объем исследований в области управления дорожным движением в городах, их результаты оказываются неадекватны реальным требованиям по следующим причинам:

транспортный поток является случайным нестационарным процессом и экспериментальная информации о нем обладает крайне высокой долей нечеткости;

качество управления дорожным движением является полифункциональным;

дорожные условия имеют трудно прогнозируемые показатели, подверженные влиянию погодно-климатических условий, временных и др. факторов;

поведение каждого водителя транспортного средства при выборе маршрута движения, режима управления и прочее непредсказуемо.

Одним из путей решения этой проблемы является устройство на пересечениях городских улиц и дорог развязок в разных уровнях, которые обеспечивают требуемую скорость и безопасность движения. Однако строительство таких развязок связано со значительными затратами средств. Существующая методика обоснования строительства развязок в разных уровнях базируется на определении задержек транспортных средств от их однократной остановки на регулируемом пересечении и не учитывает задержек от заторов.

Поэтому актуальной задачей является использование математического моделирования, позволяющего рассчитывать потери времени при условии возникновения на объектах улично-дорожной сети транспортных заторов.

В большинстве случаев регулирование с помощью светофоров производится по жесткой программе без учета временной и пространственной неравномерности транспортного потока. Альтернативой жесткому регулированию является адаптивное управление дорожным движением, целью которого является снижение задержек транспортных средств за счет оптимального режима работы светофоров в соответствие изменяющимся во времени и в пространстве транспортным потоком [3, 4].

Для формализации процесса управления светофорными циклами длительности горения сигналов «ЗЕЛЕНЫЙ» и «КРАСНЫЙ» можно использовать два метода.

Первый метод предусматривает использование теории нечетких множеств и нечеткой логики. Предельные возможности формализации во многих моделях впервые рассмотрел Нейман, который сформулировал постулат: «стремление получить точную, исчерпывающую модель системы не имеет смысла, т.к. сложность модели (описания) становится соизмеримой со сложностью самого объекта». Лотфи Заде сформулировал этот постулат в виде «принципа несовместимости», согласно которому для систем, сложность которых превосходит некоторый пороговый уровень, точность и практический смысл становятся почти исключающими друг друга характеристиками. Л. Заде ввел понятие нечеткости и развил это понятие в теорию нечетких множеств и нечеткой логики. Нечеткость является понятием, относящимся к таким множествам, в которых возможны градации степени принадлежности к ним, от полной принадлежности до полной не принадлежности, т.е. такой класс объектов, в котором нет резкой границы между объектами с полной принадлежностью к нему и его окружением.

Для описания нечетких множеств вводятся понятия нечеткой и лингвистической переменных, значениями которой являются не числа, а слова естественного языка, называемые термами. Чтобы задать нечёткую переменную необходимо [3]:

название переменной;

универсальное множество (диапазон изменений);

нечеткое множество универсальное.

В случае управления дорожным движением в качестве лингвистических переменных используют: «ИНТЕНСИВНОСТЬ ТРАНСПОРТНОГО ПОТОКА (ИНТЕНСИВНОСТЬ)» - оценка интенсивности транспортного потока; «ЗЕЛЕНЫЙ СИГНАЛ» - время горения зеленого сигнала; «КРАСНЫЙ СИГНАЛ» - время горения красного сигнала.

Лингвистическая переменная «ИНТЕНСИВНОСТЬ» может быть задана пятью термами: ОЧЕНЬ МАЛАЯ, МАЛАЯ, СРЕДНЯЯ, ВЫСОКАЯ и ОЧЕНЬ ВЫСОКАЯ.

Лингвистическая переменная «ЗЕЛЕНЫЙ СИГНАЛ» может быть представлена тремя термами: МАЛОЕ, СРЕДНЕЕ и БОЛЬШОЕ (имеется ввиду время горения сигнала).

Лингвистическая переменная «КРАСНЫЙ СИГНАЛ» также представлена тремя термами: МАЛОЕ, СРЕДНЕЕ и БОЛЬШОЕ.

В качестве функций принадлежности чаще всего используется трапецеидальная функция вида

$$MF(x) = \begin{cases} 1 - \dfrac{b-x}{b-a}, a \le x \le b \\ 1, b \le x \le c \\ 1 - \dfrac{x-c}{d-c}, c \le x \le d \\ 0. \end{cases}$$

Эффективность применения теории нечетких множеств и нечеткой логики приводят к:

- снижению уровня задержек транспортных средств у перекрестков, обусловленное оптимизацией управления светофорной сигнализацией;

- увеличению средней скорости движения транспортных средств на перегонах между перекрестками за счет уменьшения длин очередей транспортных средств у светофоров на красный сигнал и обеспечения минимально возможного числа перерывов в движении;

- сокращению числа остановок транспортных средств в процессе движения, что приводит к уменьшению износа материальной части транспортных средств и дорожных покрытий.

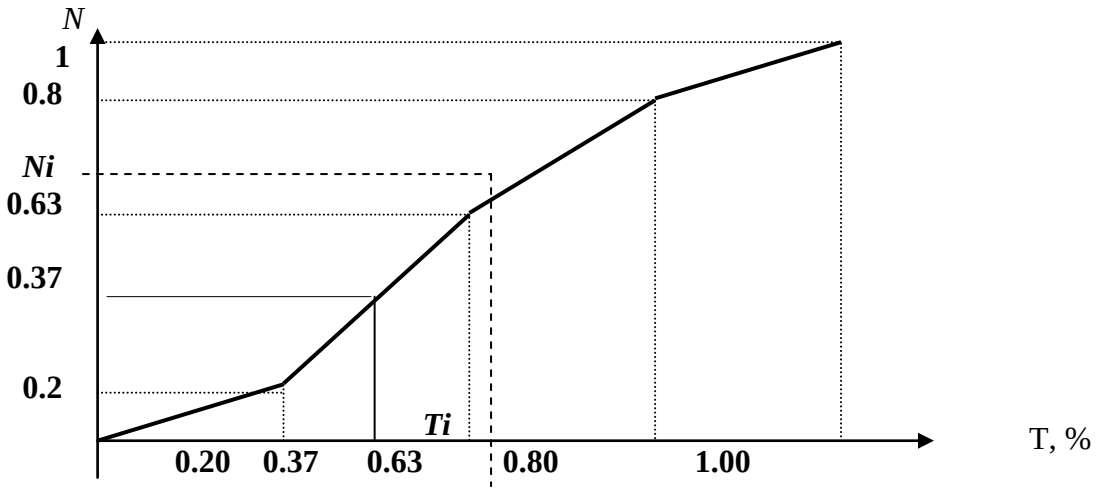
Следовательно, можно отметить, что нечеткая логика в некоторых простейших случаях позволяет улучшить качество управления объектами, причем решающую роль в оптимизации показателей эффективности играют эксперты, которые определяют количество входных и выходных переменных, число термов для каждой переменной, виды функций принадлежности, т.к. изменение этих параметров приводит к улучшению или ухудшению процесса управления объектом.

Основным недостатком нечеткой логики является отсутствие единого метода моделирования систем, т.е. для каждого случая приходится заново проектировать нечеткую подпрограмму, определяя шаг за шагом все параметры и строя свою таблицу решений.

Второй способ, предлагаемый в данной работе, состоит в использовании обобщенной функции (шкалы) желательности Харрингтона [6]. Данная шкала представлена ниже в табличной (табл. 1) и в графической форме (рис. 1).

Таблица 1. Стандартные отметки на шкале желательности [6]

Оценка	Значения оценки
Очень хорошо	1,00 - 0,80
Хорошо	0,80 - 0,63
Удовлетворительно	0,63 - 0,37
Плохо	0,37 - 0,20
Очень плохо	0,20 - 0,00



N – относительная (нормированная) интенсивность транспортного потока;
T, % - относительная длительность горения сигнала светофора «ЗЕЛЕНЫЙ»

Рис. 1. Функция желательности

На рисунке 1 интенсивность *N* представлена в нормированной форме, как отношение текущего значения к максимально возможному. Весь диапазон нормированных значений интенсивности транспортного потока *N* в соответствие с таблицей 1 делится на пять интервалов: 0 … 0.2; 0.2 … 0.37; 0.37 … 0.63; 0.63 … 0.8; 0.8 … 1.0.

Время горения зеленого света *T%* имеет также пять градаций, которые заложены программно в системе управления (в контроллере). Например, при интенсивности *Ni* длительность горения соответствует четвертому интервалу 0.63 – 0.8.

Применение традиционной нечеткой логики в современных системах крайне ограниченно следующими факторами:

- как правило, сложная система управления имеет большее количество входов, чем самое заурядное нечеткое приложение;
- добавление входных переменных увеличивает сложность вычислений экспоненциально;
- как следствие предыдущего пункта, увеличивается база правил, что приводит к трудному ее восприятию (напомню, база правил набирается вручную);
- операции в рельном масштабе требуют специального железа.

В этих целях **Steven Goodridge** предлагает использовать систему, обрабатывающую большие данные с помощью нескольких нечетких микроконтроллеров, объединенных вместе. Этот подход позволяет качественно управлять трудно описываемыми нечеткими процессами. Каждый элемент получившейся нечеткой сети обозначается как нечеткий узел. Теперь, если связать выход одного узла со входом другого, все вычисления заметно упрощаются. Этот подход назван нечетким предвычислением (рис.2).

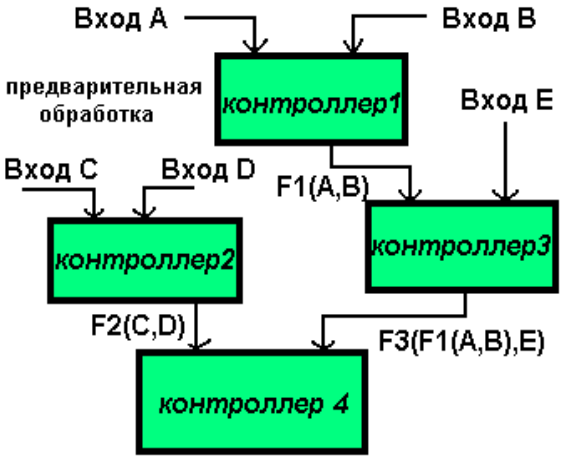


Рис.2 . Нечеткие предвычисления

Кроме того, выходы нечетких узлов можно объединять с помощью мультиплексора. Таким образом достигается более гладкий переход между множеством получающихся после обработки базы правил рекомендаций (рис.3).

Основная программа работает следующим образом: с помощью встроенного в Matlab генератора случайных чисел происходит генерирование числа транспортных средств за один цикл светофора для улиц СЮ и ЗВ.

Часть транспортных средств из этого числа успевает проехать на зеленый свет, остальные останавливаются перед перекрестком, ожидая окончания действия красного света светофора. Все те транспортные средства, которые остались стоять перед светофором после одного цикла, считаются не обслуженными заявками.

За показатель эффективности данной системы принимается среднее число не обслуженных заявок за заданное количество циклов светофора. Соответственно, чем

меньшее значение имеет показатель эффективности, тем большее количество транспортных средств пропускает светофор.

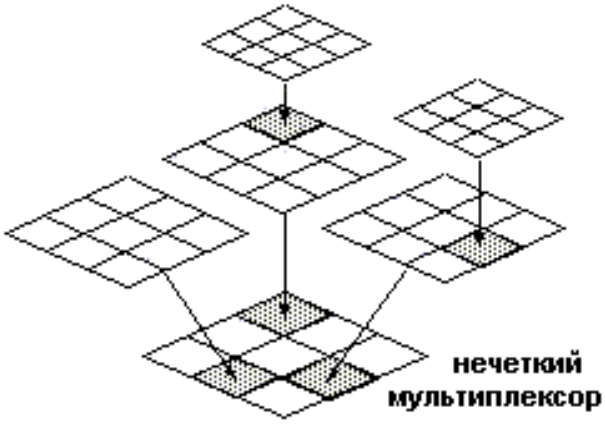


Рис.3. Нечеткий мультиплексор

Число циклов светофора не должно быть слишком малым, т.к. в этом случае не получается объективной информации, или слишком большим, т.к. программа будет очень долго вычислять требуемую величину. Рекомендуемое количество циклов - 100.

Таким образом, алгоритм программы следующий: на светофор с датчиков поступает информация о количестве транспортных средств на двух улицах. Эти данные переводятся в нечеткий формат согласно заданным функциям принадлежности, далее, внутри подпрограммы происходит их обработка, полученное значение изменения времени зеленого света дефаззифицируется (т.е. переводится обратно в четкий формат) и поступает в виде управляющего сигнала на светофор. В соответствии с этим сигналом время зеленого света светофора в следующем цикле будет другим.

Результат вычислений представлен в виде графика (рис.4).

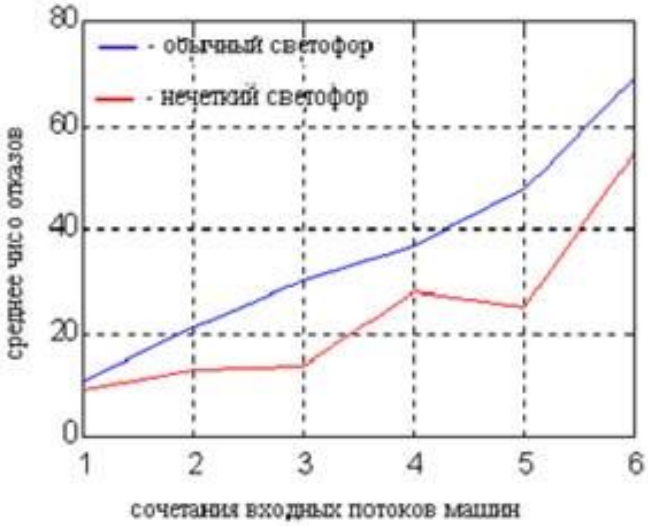


Рис. 4. Результаты вычислений

Практическое использования подобного подхода к управлению дорожным движением предполагается реализовать в системе адаптивного управления с визуальным контролем, оформленным в виде геоинформационой модели города на карте улично-дорожной сети. Использование стандартного интерфейса оболочки геоинформационной

системы позволяет легко адаптировать систему управления для произвольной конфигурации улично-дорожной сети. При изменении конфигурации дорог и улиц (появление новых дорог и улиц, обновление старых, перепроектирование перекрестков, замена перекрестка многоуровневой развязкой и т.д.) стандартные средства геоинформационных систем позволяют легко внести в систему управления дорожным движением необходимые изменения. Кроме того, стандартный интерфейс геоинформационной системы позволяет встраивать систему управления дорожным движением в состав общегородской информационно-управляющей системы. Следует отметить, что в этом случае появляется возможность не просто управлять дорожным движением, но и согласовывать различные мероприятия, проводимые в различных службах города. Единое управление обеспечивает оперативный обмен информацией между различными службами и системой управления дорожным движением [3].

Заключительная часть. В геоинформационной модели интенсивность транспортного и пешеходного потока представлена в цветовом оформлении для визуального контроля со стороны диспетчера центра управления. Для всех возможных дорожных ситуаций разработана матрица решений, которая является «шаблоном-подсказкой» для диспетчера центра управления.

Литература:
1 Клинковштейн Г. И., Афанасьев М. Б. Организация дорожного движения: Учеб. для вузов. – М.: Транспорт, 2001. – 247 с.
2 http:\\www. zholpolice.kz.
3. Бажин Д. Н. Автоматизированная система управления потоком транспорта на основе нечеткой логики// Интеллектуальное управление в сложных системах - 99: Матер. Респ. науч. - техн. конф., 17-18 июня 1999 г. - Уфа: Изд-во Уфим. гос. авиац. техн. ун-та, 1999. - С.169-171.
4. Иносэ Х., Хамада Т. Управление дорожным движением: Пер. с англ./под. ред. М. Я. Блинкина. - М.: Транпорт, 1983. - 248 с.
5. Кошкарев А. В., Тикунов В. С. Геоинформатика. - М.: Картгеоцентр – Геодезиздат, 1993. – 213 с.
4 Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

Поступила 27 апреля 2010 г.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МҰНАЙ ҚҰБЫРЫ КӨЛІГІНІҢ АҒЫМДАҒЫ ЖАҒДАЙЫ ЖӘНЕ АЛДАҒЫ УАҚЫТТАҒЫ ДАМУЫ

Махмотов Е.С.
azon17@mail.ru

Қазақстан Республикасының мұнай тасымалдау саласының қазіргі жай-күйі және оның болашағы жөнінде мәліметтер берілген.

Қазақстан Республикасының ең бір басты байлықтарының бірі мұнайды тиімді пайдалану – заманауи ресурстарды жинақтаушы әдістерді және оны тасымалдаудың энергиялық шығындары мен үнемдейтін шығыс материалдарын кемітетін тәсілдерін қолданбай іске асыру мүмкін емес. Соңғы уақыттағы Қазақстан үшін маңызды, әрі өзекті мәселенің бірі - тасымалданатын мұнайдың төменгі температуралық қасиеті. Қазақстан Республикасының мұнай құбыры көлігінің ағымдағы жағдайы мен алдағы уақытта дамуы бұрынырақ жазылған жұмыста (1) көрініс тапқан. Қазақстан Республикасы - мұнайлы ірі мемлекеттердің бірі. Оның болашақ мұнай-газ сорапты аудандарының көлемі 1 млн. 700 мың. шаршы км, ол бүкіл аумақтың 62 % құрайды. Республикада мұнайды өндіру мен

тасымалдау көлемі жыл сайын артуда. Елдің экономикалық әлеуетінің ең басты құрамдас бөлігі болып табылатын мұнай – газ секторының қарқынды дамуы республиканың мұнай құбыры көлігінің тиімді дамуына жағдай жасады. Қазақстан экспортқа шығару бағыттары мәселесі бойынша көп векторлық бағдар қағидасын басшылыққа ала отырып, мұнайды тасымалдаудың әлемдік нарығында орнын тауып жатыр. Қазақстандық мұнайдың құбыр көлігі солтүстік, шығыс, оңтүстік және батыс бағыттарға бөлінеді.

Мұнайды тасымалдау мен импорттау мәселесі бойынша Қазақстан Республикасының мүддесінің сақталуын көтеру мақсатында Қазақстан Республикасы Үкіметінің 1997 жылғы 2 сәуірдегі №461 қаулысымен «ҚазТрансОйл» МТҰК» ЖАҚ (қазіргі уақытта – «ҚазТрансОйл» АҚ) құрылды.

«ҚазМұнайГаз»ҰК» АҚ мемлекеттік компаниясына кіретін «ҚазТрансОйл» АҚ - Қазақстанның алдыңғы қатарлы кәсіпорындарының бірі. Бүгінгі таңда «ҚазТрансОйл» АҚ республикада өндірілетін мұнай көлемінің 60% тасымалдауды, оның ішінде мұнайды экспортқа, сондай-ақ Қазақстанның мұнай өңдеу зауыттарына тасымалдауды жүзеге асырады.

Соңғы жылдары «ҚазТрансОйл» АҚ халықаралық беделі ұдайы өсіп, сәйкесінше шетелдік серіктестермен өзара тиімді ынтымақтастығы артуда. Үлкен көлемді жобалар іске асып, жаңа ККК, Кеңқияқ - Атырау, Әлібекмола - Кеңкияқ, Солтүстік Бозащы - Қаражанбас, Атасу - Алашаңқай мұнай құбырлары пайдалануға берілді, Атырау - Самара мұнай құбырының, Ақтау кемежайының, бірқатар теміржол қотару және құю терминалдарының қуаты артып, кеңейді, мұнай транзиті туралы Ресей Федерациясымен, Украинамен және басқа ТМД елдерімен ұзақ мерзімді үкімет аралық келісімдер жасалды. Қоғам алдында тұрған өзекті міндеттерінің бірі – елдің кепілденген энергиялық қауіпсіздігі. Бұған қазақстандық магистральды мұнай құбыры жүйесінің іркіліссіз қызмет етуін, сондай-ақ мұнай өндіруші компанияларға мұнайды тасымалдаудың ең тиімді экспорттық бағдарларын ұсынуды қамтамасыз ету арқылы қол жеткізуге болады.

Қазіргі уақытта «ҚазТрансОйл» АҚ магистральды мұнай құбыры жүйесі көршілес елдердің құбыр жүйесімен байланысы арқылы бірнеше бағыттар бойынша – Қара теңіз, Балтық теңізі және Каспий теңізі кемежайлары, Орталық және Шығыс Еуропа, Қытай Халық Республикасы арқылы мұнай тасымалдауды жүзеге асыруда.

Қазақстанның мұнай-газ саласының ұтымды дамуы, өндіру көлемі мен экспортқа шығарудың артуы көліктік ішкі құрылымды және жаңа құбырлық экспорттық бағдарларды жүзеге асыруды кеңейтуді талап етеді.

Қазақстанда көмірсутекті экспортқа шығаруға арналған көліктік ішкі құрылымды әр тараптандыру мен дамыту бойынша ауқымды жұмыс жүргізіліп жатыр. Осы саладағы мемлекеттік саясат елдің энергиялық қауіпсіздігін нығайтуға бағытталған және Еуропадағы және әлемдегі қазақстандық энергия ресурстарын тұтынушылармен уағдаластық аясында жүзеге асады. Ол шикізатты іркіліссіз жеткізуге әсерін тигізуі мүмкін дағдарыспен және басқа да факторлармен байланысты тәуекелдерді төмендетуге мүмкіндік береді.

Атасу-Алашаңқай мұнай құбырын пайдаланудың басталуымен 2006 жылы қазақстандық мұнайды, ал 2008 жылдан бастап транзитті ресейлік мұнайды Қытайға тасымалдау үшін маңызды мүмкіндіктер ашылды. Одан басқа, шығыс бағытқа Ақтөбе облыстарында және Батыс Қазақстанда жұмыс істейтін бірқатар мұнай компанияларының қызығушылығы артты.

Осыны ескере отырып, «ҚазМұнайГаз» ҰК АҚ мен «Қытай Ұлттық Мұнай-газ Корпорациясы» (ҚҰМК) арасындағы уағдаластыққа сәйкес қытайлық серіктестермен бірге 2007 жылдың соңында Батыс және Шығыс Қазақстан мұнай құбыры жүйелерін байланыстырып, Атыраудан Алашаңқайға мұнай тасымалдаудың құбырлық бағдарын құруға мүмкіндік беретін Қазақстан-Қытай мұнай құбырының құрылыс жобасын жүзеге асырудың екінші кезеңіне кірісті. Жобаның бірінші кезеңі бойынша Кеңқияқ-Құмкөл учаскесінде мұнай құбыры құрылысы аяқталған. Кеңқияқ-Құмкөл мұнай құбыры

құрылысына тапсырыс беруші ретінде «Қазақстан-Қытай құбыры» ЖШС анықталды. Мұнай құбырының ұзындығы 793,045 км құрайды, диаметрі 813 мм, бірінші кезекті өткізу мүмкіндігі - 10 млн. т/ж, екінші кезекті өткізу мүмкіндігі – 20 млн. т/ж. Мұнай құбыры заманауи технологиялармен жабдықталған. Қазақстан-Қытай мұнай құбыры жобасы аясында «ҚазТрансОйл» АҚ Кеңқияқ БМАС қайта құру мен Құмкөл БМАС құрылысы жұмыстарын жүргізуде. Берілген сораптық стансалар бойынша жобалар Қоғамның өз қаражаты есебінен жүзеге асады.

Мұнай өндіру көлемі бойынша келесі тұрған Батыс Қазақстанда қазір қолданыста бар Атырау – Кеңқияқ, Құмкөл – Атасу және Атасу – Алашаңқай учаскелерін қамтитын жобаның екінші кезеңі жүзеге асады. Кеңқияқ – Атырау мұнай құбыры кері қотару бағытымен және қуатын жылына 12 млн. тоннаға дейін ұлғайтумен қайта құрылады. Атырау – Кеңқияқ мұнай құбыры бойынша кері қотару біздің ел ұстанған энергетикалық мәселенің жаңа бетін ашады. Жоба болашақ Кенқияқ - Құмкөл учаскесінде үш аралық мұнай қотару стансалар құрылысын болжап отыр, нәтижесінде Кеңқияқ – Құмкөл мұнай құбырының өткізу мүмкіндігі жылына 20 млн. тоннаға артуы мүмкін. Қарақойын – Атасу учаскесінде Қарақойын БМАС және Борсеңгір МАС қайта құрылысы жүргізіледі, нәтижесінде учаскенің өткізу мүмкіндігі жылына 20 млн. тонна болатын тағы екі аралық МАС құрылысы жобаланып отыр.

Атасу - Алашаңқай мұнай құбырының өткізу мүмкіндігі жылына 20 млн.тоннаға дейін кеңейту жұмыстары жүргізілетін болады. Ол үшін берілген магистральда қосымша Атасу БМАС қайта жөндеу жұмыстары мен тағы үш аралық МАС құрылатын болады. Барлық көрсетілген аралық МАС құрылысы мен қайта жөндеу жұмыстары өндіруші компаниялармен ҚХР жеткізу көлеміне сәйкес басталып, аяқталатын болады.

Ресеймен өзара байланыс - тиімді ынмақтастықтың дәлелі. «ҚазТрансОйл» АҚ мен «Трансмұнай» АҚ басшылығының кездесуі нәтижесінде қазақстандық мұнайдың Ресей арқылы және ресейлік мұнайдың Қазақстан арқылы жеткізудің болашақ бағыттарын талқылау туралы келісімдерге қол жеткізді. Жақын арада Атырау - Самара мұнай құбырының өткізу мүмкіндігін 25 млн.тоннаға арттыру жоспарланып отыр, қазіргі таңда ол бойынша шамамен 17,5 млн. тонна қотарлануда. «ҚазТрансОйл» АҚ Ом - Павлодар мұнай құбыры бойынша көлемі 12 млн. тоннаға дейін ресейлік мұнайды қотаруды қамтамасыз ету жұмыстарын жүргізіп жатыр. Оның ішінде 5 млн тонна Қытайға жеткізіледі.

Қазақстан мен Ресей арасында мұнай құбыры жүйесін кеңейту шегінде Каспий құбыры консорциумын (ККК) кеңейту жобасын жүзеге асыру қағидалары туралы тараптардың өзара түсіністігі туралы меморандум негігінде, ККК өткізу мүмкіндігін жылына 67 млн т. арттыру жоспарланып отыр. Қазіргі уақытта консорциум 32 млн т. мұнайды тасымалдайды.

Бүгінгі таңда «ҚазТрансОйл» АҚ мұнайды тарту мен Батуми мұнай терминалының (БМТ) жүк тиеу көлемін арттыру бойынша ауқымды жұмыстар жүргізіп жатыр. Осы мақсатта қазақстандық жүк жіберушілермен келіссөздер жүргізілуде. Теңіз мұнайын тасымалдауға грузин және әзірбайжан тасымалдаушыларымен жасалған келісім-шартқа зер салсақ, жақын арада Батуми терминалы арқылы Теңіз мұнайы тасымалдана бастайды.

Сонымен қатар мұнайды мен мұнай өнімдері көлемін арттыру мақсатында басқа әлеуетті клиенттермен келіссөздер жүргізіліп жатыр. Соның ішінде, қазақстандық мұнай көлемі бойынша қазіргі уақытта Ақтау кемежайына жүк тиеуді жүзеге асырып отырған қазақстандық өндірушілер ресурстарының бір бөлігін басқа бағыттардан БМТ-ға бұру мүмкіндігі қаралып жатыр.

Біздің экспорттық әлеуетімізді кеңейтуге мүмкіндік беретін маңызды жолдардың бірі Қазақстандық Каспий Тасымалдау Жүйесін (ҚКТЖ) құру жобасы болып табылады.

ҚКТЖ қазақстандық мұнайды, әсіресе Қашаған және Теңіз кеніштерінен Баку – Тбилиси - Жейхан мұнай құбыры мен Транскавказдық көлік дәлізі бойынша тасымалдауды қамтамасыз ету мақсатында жүзеге асырылып жатыр. ҚКТЖ аясында

Қашаған және Теңіз кеніштерінен Құрық кемежайына дейінгі құбыр бағыты – Ескене – Құрық мұнай құбыры салынбақшы.

Ескене – Құрық магистральды мұнай құбыры құрылысының жобасы бойынша Теңіз және Қашаған мұнайларын Құрыққа дейін тасымалдау жолы, сондай-ақ «ҚазТрансОйл» АҚ Ақтау кемежайындағы қуатының бірінші кезеңінде Ескене – Құрық мұнай құбырынан сәйкесінше байланыстыратын құбыр құрылысы мүмкіндіктері қарастырылып жатыр.

Бүгінгі таңда қолданыстағы құбырлар жүйесін жаңарту мен жаңа объектілер салу бағдарламалары жүзеге асырылып жатыр.

«ҚазТрансОйл» АҚ жинақтаған тәжірибесі оған жаңа жоспарлар құрып, стратегиялық міндеттерді орындауға мүмкіндік береді, компания тынбай әр кезде даму үстінде.

Мұнай қоспасы келесі магистральды мұнай құбырлары бойынша тасымалданады:

Кеңқияқ - Атырау

Кеңқияқ - Атырау мұнай құбыры «МұнайТас» Солтүстік-Батыс Құбыр Компаниясы» АҚ-ға тиесілі. Мұнай құбырының ұзындығы 448,85 км. Мұнай құбыры Ақтөбе және Атырау облыстары арқылы өтеді. Жобалық өткізу мүмкіндігі пайдаланудың бірінші кезеңінде жылына 6 млн. тоннаны, ал екінші кезеңде 9 млн. тоннаны құрайды.

Ақсай – Үлкен Шаған – Атырау

Ақсай – Үлкен Шаған – Атырау мұнай құбыры «Қарашығанақ Петролиум Оперейтинг Б.В.» тиесілі, ұзындығы 635 км, Батыс Қазақстан және Атырау облыстары аумағынан өтеді. Есептелген құбырда шикі мұнай қотару көлемі пайдаланудың I кезеңінде 7 млн. т/ж, II кезеңде 10 млн. т/ж құрайды.

Атасу – Алашаңқай

2005 жылғы желтоқсанда «Қазақстан-Қытай құбыры» ЖШС-ға тиесілі Атасу-Алашаңқай жаңа магистральды мұнай құбыры пайдалануға берілді. Атасу – Алашаңқай магистральды мұнай құбырының ұзындығы ҚР аумағында 960 км және ҚХР аумағында 2,2 км. Жоспарланатын өткізу мүмкіндігі бірінші кезеңде жылына 10 млн. тоннаны, ал екінші кезеңде 20 млн. тоннаны құрайды. Атасу – Алашаңқай мұнай құбыры қазақстандық және ресейлік транзиттік мұнайды Қытай нарығына тасымалдау үшін арналған. Кеңқияқ – Құмкөл мұнай құбыры құрылысы мен Кеңқияқ – Атырау мұнай құбырын кері бағыттаудан кейін Атасу – Алашаңқай мұнай құбыры жоғарыда айтылған мұнай құбырларымен және Құмкөл – Қарақойын – Атасу мұнай құбырының қолданыстағы учаскесімен Батыс Қазақстан - Қытай бірыңғай мұнай құбыры жүйесін құрайды.

«ҚазТрансОйл» АҚ құрамында төрт филиалы бар: Батыс (Атырау қаласы), Шығыс (Павлодар қаласы), Ғылыми-техникалық орталық (Алматы қаласы) және Ұжымдық пайдалану есептеу орталығы (Астана қаласы).

«ҚазТрансОйл» АҚ Батыс филиалы 3169,53 км мұнай құбырын, оның ішінде ұзындығы 1237,4 км ерекше «ыстық» Өзен – Атырау – Самара мұнай құбырын пайдаланады.

Мұнай құбыры жоғары тұтқыр бозащылық мұнайды және қотаратын мұнайдың семіп қалмауы үшін қыздыру жолымен жоғары семитін маңғыстаулық мұнайды қотаруды қамтамасыз етеді. «ҚазТрансОйл» АҚ Шығыс филиалы жалпы ұзындығы 2560 км (бір тармақта тартылған) «Ом – Павлодар - Шымкент» және «Құмкөл - Қарақойын» магистральды мұнай құбырын пайдаланады.

Қазіргі уақытта жылдың суық мезгілінде «Құмкөл - Қарақойын» мұнай құбыры бойынша жоғары семитін құмкөлдік мұнайды тасымалдау мұнайдың реологиялық көрсеткішін жақсартатын синтетикалық депрессорлық қоспаларды қолдану арқылы жүзеге асады.

Бүгінгі күні шетелдік синтетикалық қоспалардың құны жоғары екенін атап өту керек. Одан басқа, әр түрлі функционалдық мәні бар қоспалардың көп болғанына

қарамастан бүгінгі күнге дейін кейбір мұнай шикізатының кейбір түріне айтарлықтай тиімді депрессорлар табылмай отыр. Осыған байланысты, Қазақстан үшін маңызды мәселенің бірі сапалық көрсеткіштен басқа реагент құнымен және ҚР-ға мұнайды тасымалдауға дайындық жүйесін енгізумен анықталатын экономикалық әсерін арттыруға мүмкіндік беретін тиімді қоспаларды таңдау мен зерттеу болып табылады.

Жоғары тұтқыр және жоғары семитін мұнайларды тасымалдау мен мұнай қоспасы мәселесімен автор отыз жылдан аса айналысып келеді. Бұрынырақ автор Маңғышлақ мұнайы парафиндерінің жеке құрамын ішінде битуминоз түрінің крекинг өнімі бар реагент композициясын пайдалану арқылы мұнайды тасымалдауға дайындау мақсатында зерттеп келді (2-6).

Депрессорлық қоспалар бойынша патенттік және ғылыми әдебиеттерді талдау негізінде автор депрессорлық кірікпелерді зерттеу саласында негізгі ойларды анықтады, сонымен қатар ҚР мұнайлары үшін депрессорлық қоспаларды құру жолдарын түсіндірген. Соңғы жылдары қол жеткізген нәтижелер біз таңдаған ҚР мұнайлары үшін арналған депрессорлық қоспаларды құру жолдарының маңыздылығын растайды.

Автордың қатысуымен Қазақстан Республикасының мұнай және мұнай қоспаларының физикалық – химиялық және реологиялық параметрлерін зерттеу нәтижелері жұмыста жинақталған (7-9).

Автор жоғары парафинді және жоғары семитін ҚР мұнайларын және мұнай қоспаларының физикалық – химиялық және реологиялық қасиетін табиғи және өңделген композициялық депрессанттарды пайдалана отырып зерттеу бойынша белгілі жұмыстар атқаруда. Оның ішінде автор жоғары магистральды мұнай құбыры бойынша ҚР парафинді және жоғары семитін мұнайлары мен мұнай қоспаларын тасымалдау үшін табиғи және композициялық қоспаларды пайдалану мүмкіндігін көрсеткен (10-13).

Әдебиеттер:

1. Латифов К.А., Махмотов Е.С. Текущее состояние и перспективы развития АО «КазТрансОйл»// «Проблемы и перспективы развития нефтепроводного транспорта Республики Казахстан», Материалы II Международной практической конференции. Алматы: 2006, -С. 9-14.

2.Бам В.Я., Махмотов Е.С. Индивидуальный состав парафинов мангышлакских нефтей// Изд. АН КазССР, Сер. Хим. -1986г. №4. -С. 66-69.

3.Махмотов Е.С., Кизамбаев Н.Б., Дробина Г.Н. Подготовка Мангышлакских нефтей с использованием композиции реагентов//Научно-технический прогресс на нефтяных месторождениях Западного Казахстана. Труды КазНИПИнефть. Грозный, -1988г. вып.15. -С.53-56.

4.Махмотов Е.С. Использование продуктов крекинга нефтебитуминозных пород на нефтедобывающих предприятиях Мангышлака//Проблемы интенсификации добычи нефти. Труды КазНИПИнефть. Грозный, -1987г. вып.14. -С.52-54.

5.Махмотов Е.С. Спектральный анализ органической части нефтебитуминозных пород// Тезисы докл. Респ. науч. техн. конф. молодых ученых. Шевченко. -1987г. - С. 22-23.

6.Махмотов Е.С. Комплексная переработка нефтебитуминозных пород// «Комплексное использование природного богатства Мангистауского региона». Сборник научных трудов. Актау. -1996г. -С. 137 – 147.

7. Махмотов Е.С., Сигитов В.Б., Исмурзин О.Б., Кондратьев В.В., Боранбаева Л.Е. Физико-химические и реологические параметры нефтей Республики Казахстан. Справочник на 3-х языках (казахский, русский и английский).Ч.1 – Алматы: Жибек жолы, 2008. – 629 с.

8. Махмотов Е.С., Сигитов В.Б., Боранбаева Л.Е., Дидух А.Г., Алексеев С.Г. Нефтесмеси, транспортируемые по магистральным нефтепроводам АО «КазТрансОйл». Справочник на 3-х языках (казахский, русский и английский). Ч.2 – Алматы: Жибек жолы, 2009. – 530 с.

9. Коршак А.А., Шманов Н.Н., Мамонов Ф.А., Пирогов А.Г., Махмотов Е.С., Нечваль А.М. Магистральные трубопроводы. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. –447 с.

10. Инновационный патент №20691 РК. Депрессорно-ингибиторная присадка для высокопарафинистых нефтей/ Ауезов А.Б., Махмотов Е.; опубл. 15.01.09. Бюл. №1, -2с.

11. Махмотов Е.С. Депрессорная активность природных депрессантов// Тезисы докл. Международной научно-практич. конф. XVI Международная специализированная выставка «Газ. Нефть. Технологии-2008». Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа. – Уфа. 2008. С. 145-146.

12. Пирогов А.Г., Махмотов Е.С. Депрессорные присадки к нефтям// Тезисы докл. Международной научно-практич. конф. XVI Международная специализированная выставка «Газ. Нефть. Технологии-2008». Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа. – Уфа. 2008. С. 147-148.

13.Ауезов А.Б., Жумадилова Г.Т., Карабаева Б.А., Габсаттарова Г.А., Бижанов Ж.А., Махмотов Е.С. Природные депрессанты из числа казахстанских нефтей и их активная составляющая.// Нефть и газ. -2004. №4. -С.84-90.

Поступила 19 июля 2010 г.

ИЗВЕСТИЯ НТО «КАХАК», 2010, № 4 (29)

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБЕЗВОЖИВАНИЮ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНТРИФУГ

Чекаев Р.М., Мырзахметов М.
Казахский национальный технический университет им.К.И.Сатпаева

Проведены исследования по обезвоживанию осадков на центрифугах. Экспериментально установлено, что осадок, состоящий из смеси шамота и глины (1:1), обезвоживается значительно лучше. Установлена зависимость влажности этого осадка от фактора разделения и времени центрифугирования.

Качество сточных вод, образующихся на промышленном предприятии, и концентрация в них загрязняющих веществ определяются многими факторами: отраслью промышленного производства и видом исходного сырья, режимом технологических процессов, возможностью утилизации отходов производства, удельным расходом воды на единицу продукции. Сточные воды большинства предприятий содержат минеральные и органические загрязнения в самых различных сочетаниях. Следует иметь в виду, что на одном и том же предприятии, но в различных его цехах могут образовываться производственные сточные воды, загрязненные преимущественно минеральными или органическими веществами; а также их смесью.

Исследования по обезвоживанию осадков на центрифугах охватывали вопросы определения технологических условий, при которых процесс разделения осадка протекает наиболее эффективно. Для определения эффективности центрифугирования необходимо было установить зависимость влажности обезвоженного осадка от скорости вращения ротора и производительности центрифуги.

Для получения зависимости влажности осадка от скорости вращения ротора проводили опыты при различных оборотах ротора и постоянном времени центрифугирования, а затем строили графики зависимости конечной влажности осадка от фактора разделения для нескольких характерных значений времени. Зависимость влажности обезвоженного осадка от производительности центрифуги определяли следующим образом.

Производительность центрифуги можно менять, изменяя время центрифугирования и оставляя неизменной скорость вращения ротора. В опытах время центрифугирования меняли, начиная от 1 мин и до тех пор, пока не была получена постоянная влажность обезвоженного осадка, при этом фактор разделения оставался постоянным. По полученным данным построены графики зависимости конечной влажности обезвоженного осадка от времени центрифугирования. Для определения зависимости влажности обезвоженного осадка от исходной влажности проводили аналогичные опыты, только при этом меняли влажность исходного осадка.

Для определения эффективности центрифугирования устанавливали зависимость влажности обезвоженного осадка от скорости вращения ротора и времени центрифугирования. Каждой скорости вращения ротора, определяемой числом оборотов в минуту n, соответствует определенное значение фактора разделения Fr, который показывает, во сколько раз ускорение центробежного поля больше ускорения поля сил тяжести:

$$Fr = \frac{\omega^2 R}{g} = \frac{n^2 R}{900},$$

где ω – угловая скорость вращения ротора, рад/с;

$$\omega = \frac{\pi n}{30};$$

R – радиус ротора центрифуги, м; g – ускорение силы тяжести, м/с^2.

Исследования проводились на отстойной центрифуге марки ЦАК-1, фильтрующей центрифуге типа ЦЭ-3 и на лабораторных центрифугах ЦУМ-1 и ЦЛС-31. Максимальный объем центрифугата отстойной центрифуги составлял 130 см^3. Центрифугирование осуществляли в стеклянных пробирках. При заливке пробирок осадком (загрузке центрифуги) соблюдали балансирование. Опыты проводили в двух пробирках с объемом осадка 20 см^3 в течение 10 мин. После выключения центрифуги и извлечения пробирок были хорошо видны зоны осветленной воды и осадка. С увеличением числа оборотов увеличивается столб осветленной воды и уменьшается влажность осадка. По влажности осадка видно, что число оборотов центрифуги (3000 об/мин) недостаточно для исследуемых осадков.

Фильтрующая центрифуга является видоизменением пробирочной центрифуги типа ЦЭ-3. Пробкодержатель на валу заменен металлическим барабаном с вертикальной осью вращения. Полый внутри металлический барабан имеет множество отверстий, просверленных по образующей цилиндра. Высота барабана составляет 60 мм, внутренний диаметр 80 мм. Центрифуга рассчитана на повторно-кратковременный режим, поэтому период ее работы не превышает 10–15 мин. Опыты проводили в следующем порядке.

В барабан вставляли фильтрующую ткань – бельтинг и заливали в него осадок на 2/3 высоты. Осадки обезвоживали в течение 8 мин. Под воздействием центробежных сил на ткани дырчатого цилиндра формировался кек. Если осадок оставался в центре на дне барабана, то это означало, что время или скорость вращения центрифуги недостаточны для формирования кека.

Исследования проводили на центрифугах ЦУМ-1 и ЦЛС-31. Центрифуги ЦУМ-1 и ЦЛС-31 имели соответственно скорость вращения ротора от 2000–8000 и от 1000–6000 об/мин, фактор разделения до 6000 и 6200, максимальный объем центрифугата до 180 и до 200 см^3. При проведении экспериментов определяли зависимость влажности осадка от фактора разделения и от времени центрифугирования. Результаты исследование центрифуге ЦУМ-1 приведены в таблице 1.

Полученные данные показывают, что осадок глины цеха № 2 обезвоживается плохо. При начальной влажности осадка 87,3%, факторе разделения 3600 и времени центрифугирования 10 мин конечная влажность осадка составляет 47,7%. Фугат при этом совершенно непрозрачный.

Увеличение фактора разделения нерационально, так как промышленные центрифуги, которые можно применять, имеют фактор разделения меньше 3500. Увеличение времени центрифугирования для этого осадка при постоянном факторе разделения не приводит к дальнейшему уменьшению влажности. Осадок, состоящий из смеси шамота и глины (1:1), обезвоживается значительно лучше. При факторе разделения 1600 фугат становится чистым после 6 мин центрифугирования. При факторе разделения 2500 обезвоженный осадок расслаивается. Верхний слой глины толщиной 2 мм имеет большую влажность по сравнению с нижним слоем шамота. При факторе разделения 3600 фугат становится чистым сразу же, т.е. при времени центрифугирования 1 мин и конечной влажности осадка 44,7%.

Осадок, полученный при времени центрифугирования 8 мин и конечной влажности 36,8%, с большим трудом выгружается из пробирки. Осадок, состоящий из смеси шамота и глины (4:1), полученный из коагулированной сточной воды, очень хорошо обезвоживается на центрифуге. Фугат становится чистым при времени центрифугирования 1–2 мин. Установлена зависимость влажности этого осадка от фактора разделения и времени центрифугирования

Таблица 1. Результаты опытов на центрифуге ЦУМ-1

Объем исходного осадка, см^3	Число оборотов ротора, об/мин	Фактор разделения	Время центрифугирования, мин	Влажность осадка, %	
				исходного	конечного
Глина некоагулированная (цеха № 3)					
20	4000	1600	5	87,3	63,6
	5000	2500	5		49,6
	6000	3600	5		48,8
	6000	3600	10		47,7
Некоагулированная смесь шамота и глины 1:1					
20	2000	400	1	88,1	73,6
			3		44,8
			6		47,5
			8		45,0
			12		42,2
			28		39,3
20	4000	1600	2	82,62	48,8
			5		40,4
			11		40,8
20	5000	2500	1	81,46	50,3
			3		42,2
			6		40,4
20	6000	3600	1	75,5	44,7
			3		41,4
			6		36,3
Коагулированная смесь шамота и глины 1:4					
20	4000	1600	1	79,7	67,5
			3		51,3
			6		45,2
20	5000	2500	1	79,7	60,4
			3		47,4
			6		41,6
20	6000	3600	1	79,7	54,7
			3		43,1
			6		39,9
Некоагулированная смесь шамота и глины 4:1					
20	4000	1600	2	87,0	46,0
			6		45,6
			9		45,3
20	5000	2500	2	87,0	46,1
			6		43,9
			10		42,7
20	6000	3600	15	87,0	41,0
Коагулированная смесь глины и шамота 1:4 (цеха № 1)					
20	4000	1600	2	67,2	45,6
			6		40,9
			8		39,7
20	5000	2500	2	67,2	43,0
			6		39,1
			8		38,6
20	6000	3600	1	67,2	46,3
			3		39,6
			6		37,3

Экспериментально установлено,что конечная влажность осадка мало уменьшается при увеличении фактора разделения с 2500 до 3600. Поэтому оптимальным следует считать фактор разделения 2500. Увеличение же времени центрифугирования свыше 6 мин нерационально. Для сравнения исследовали осадок (шамот и глина, 1:4) некоагулированной сточной воды. Только при времени центрифугирования 15 мин и факторе разделения 3600 удалось получить осадок с конечной влажностью 41%, причем фугат был совершенно непрозрачным. При обезвоживании осадка коагулированной сточной воды цеха № 1 загрязненной шамотом и глиной в соотношении 1:4, на центрифуге получены наилучшие результаты. При факторе разделения 1600 и времени центрифугирования 4 мин влажность осадка была 42%, фугат получился чистым. При дальнейшем обезвоживании объем осадка не уменьшался, влажность 36,7% достигалась при факторе разделения 3600 и времени центрифугирования 8 мин.

Достигнутая степень обезвоживания осадка 20,5–29,3% позволяет рекомендовать прессфильтрацию как эффективный способ обезвоживания осадков сточных вод огнеупорных заводов.

Выводы: Увеличение содержания шамота в осадке ведет к улучшению фильтрационных свойств осадка и уменьшению времени фильтрации. Осадки, полученные из коагулированных сточных вод, имеют лучшие фильтрационные свойства по сравнению с осадками некоагулированных сточных вод.

Литература:

1. Шабалин А.Ф. Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии. - М.: Металлургия, 1968. - 508 с.
2. Яковлев С.В., Калицун В.И. Механическая очистка сточных вод. - М.: Стройиздат, 1972. - 199 с.

Поступила 11 мая 2010 г.

МЕДИЦИНА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ И ПРИРОДНЫХ ИММУНОМОДУЛЯТОРОВ

Балабекова М.К.
КазНМУ им С.Д.Асфендиярова

В последнее время большое внимание уделяется изучению роли и механизмов иммунных альтераций в патогенезе острых и хронических интоксикаций химическими веществами. В связи с этим многие ученые ведут поиск новых путей патогенетической коррекции иммунных нарушений в организме, вызванных химическими веществами. Несмотря на интенсивное развитие исследований, направленных на создание новых современных иммуномодулирующих средств, в широкой клинической практике количество используемых современных иммуномодуляторов невелико. Это требует разработки новых препаратов для регуляции нарушенных функций иммунной системы, изучения механизмов действия и совершенствования их индивидуального и сочетанного применения. Иммуномодулирующие препараты характеризуются нормализующим действием на иммунную систему и проявляют способность исправлять ее конкретные нарушения – повышать сниженные показатели и подавлять повышенные. Такие препараты могут быть отнесены к категориям иммуномодулирующих препаратов или иммунокорректоров. В настоящей работе проведен анализ литературных данных по исследованию иммуномодулирующих свойств синтетического иммуномодулятора нового поколения – полиоксидония и препаратов растительного происхождения.

Несмотря на интенсивное развитие исследований, направленных на создание новых современных иммуномодулирующих средств, в широкой клинической практике количество используемых современных иммуномодуляторов невелико. Это требует разработки новых препаратов для регуляции нарушенных функций иммунной системы, изучения механизмов действия и совершенствования их индивидуального и сочетанного применения [1].

Иммуномодулирующие препараты характеризуются нормализующим действием на иммунную систему и проявляют способность исправлять ее конкретные нарушения – повышать сниженные показатели и подавлять повышенные. Такие препараты могут быть отнесены к категориям иммуномодулирующих препаратов или иммунокорректоров [2, 3,4].

Так, В.Г.Артюхов с соавт. проводили модельные эксперименты по изучению изменения функциональной активности Т- лимфоцитов крови человека после модификации УФ-светом и циклофероном. Было установлено, что способность CD2 рецепторов взаимодействовать с эритроцитами барана не изменялась после суточной инкубации Т-лимфоцитов с циклофероном и воздействия УФ-излучения в дозах 151-906 Дж/м2. Однако инкубация с индуктором интерферона иммунокомпенентных клеток, облученных большими дозами УФ-света (906 и 1359 Дж/м2), приводила к снижению функциональной активности исследуемых антигенов, что, по мнению авторов, смогло тормозить участие CD2 рецепторов Т-лимфоцитов в процессах межклеточной адгезии при реализации иммунного ответа [5].

О.А.Елецкая с соавт. полагают, что причиной хронизации заболеваний почек и мочевых путей является развитие у больных вторичной иммунологической недостаточности на фоне интенсивного химиотерапевтического лечения. В связи с этим

авторы предлагают в качестве лечения сборы, обладающие диуретическим, противовоспалительным, антимикробным и иммуномодулирующим действием. По результатам эксперимента был выбран сбор, состоящий из травы тысячелистника, травы пустырника, листьев крапивы, листьев брусники, почек березы. После курса лечения наблюдалось улучшение показателей иммунного статуса в виде нормализации процентного содержания CD16, CD25, повышения процентного содержания CD8, абсолютного содержания CD3 иCD4-лимфоцитов, снижения числа HLA-DR, CD95-клеток по сравнению с аналогичными показателями до лечения и в сравнении с традиционной схемой терапии [6].

Дисбаланс цитокинов при остром асептическом воспалении, по сведениям А.В.Кропотова и Н.В.Степаненко, полностью коррегируется экстрактом женьшеня, который при различных режимах дозирования, воздействуя на активность интерферона - γ, способен модулировать функции фагоцитов, определяя интенсивность и направленность воспалительного ответа [7].

Н.В.Плаксен с соавт. считают, что активное вмешательство в иммунную систему, изыскание путей ее стимуляции, исправление дефектов ее функционирования можно проводить, воздействуя на нее не только в целом, но и на отдельные ее клеточные популяции. Так, коррекцию нарушенных показателей неспецифической резистентности и специфические реакции гуморального и клеточного типа авторы проводили с помощью препарата из асцидии пурпурной «Мобилана», который, по их мнению, улучшал качественный и количественный состав лейкоцитов периферической крови, функциональную активность нейтрофилов перитонеальной полости, усиливал адгезивную активность, количество фагоцитирующих клеток, а также нормализовал специфические реакции гуморального и клеточного иммунитета [8].

Аналогичное действие оказывала биологически активная добавка к пище «Мелонелла», увеличивая in vitro фагоцитарную активность нейтрофилов крови больных с впервые выявленным туберкулезом [9].

Иммунокоррегирующая терапия применяется практически во всех областях медицины. Однако в последнее время в стоматологии – наиболее интенсивно. Так, в комплексное лечение патологии зубочелюстной системы врачи-стоматологи стали включать иммуномодуляторы [10, 11, 12, 13].

Новыми тенденциями в разработке новых иммуномодуляторов является создание эффективных препаратов методами химического синтеза. Примером иммуномодулятора нового поколения может служить полиоксидоний. Полиоксидоний – полимерный иммуномодулятор, обладающий уникальными свойствами, отличающими его от других иммуномодуляторов, созданных методами химического синтеза. Полиоксидоний успешно применяется в различных областях медицины.

Так, В.В.Иванова с соавт. исследовали эффективность полиоксидония при остром инфекционном мононуклеозе (ОИМ) у детей. [14], который ускорял процесс клинического выздоровления при ОИМ. Он оказывал хороший иммуномодулирующий эффект, направленный на стимуляцию клеточного звена иммунной защиты. Терапевтический эффект был получен и при лечении хронических простатитов. Полиоксидоний был применен в комплексной терапии. С.Г. Шестаков с соавт. отмечают, что до лечения у больных было выявлено снижение в крови содержания Т-лимфоцитов, Т-хелперов, увеличение В-лимфоцитов, снижение фагоцитарной и функциональной активности нейтрофилов, повышение в сыворотке крови и секрете предстательной железы концентрации ФНОα, ИЛ-1β, ИЛ-6 при снижении содержания ИЛ-4. Инъекции полиоксидония по сравнению с базисным лечением нормализовало содержание в крови $CD3^+$, $CD8^+$, $CD16^+$клеток; активизировало функциональную активность нейтрофилов; снижало в сыворотке концентрацию ФНОα, нормализовало уровень ИЛ-6, повышало содержание ИЛ-4, не влияя на ИЛ-1β в секрете предстательной железы. При лечении

язвенной болезни и рецидивирующих эндометритов полиоксидоний оказывал аналогичное действие[15-17].

Немаловажную роль в возникновении и рецидивировании хронических процессов отводится снижению защитных сил организма, вследствие нарушения как системного, так и местного иммунитета. Детоксицирующее, антиоксидантное и мембраностабилизирующее действие полиоксидония существенно улучшало клинико-иммунологический статус больных. Успешно применяли полиоксидоний и при лечении туберкулеза [18], ишемической болезни сердца [19], стоматологической практике [20].

Полиоксидоний наряду с ярковыраженной иммуностимулирующей активностью, обладает выраженными детоксицирующими, антиоксидантными и мембраностабилизирующими свойствами. Это особенно важно для ситуаций с массированной токсикологической нагрузкой (отравления различными ядами, техногенные катастрофы идр.). Указанные свойства полиоксидония, наряду с его выраженной способностью активировать основные факторы естественной резистентности (моноциты\макрофаги, нейтрофилы, естественные киллеры), стимулировать продукцию ряда цитокинов, усиливать реакции гуморального и клеточного иммунитета и улучшать качество жизни больного, определяют этот иммуномодулятор в качестве препарата первого выбора при различного рода вторичных иммунодефицитах, при комплексной терапии и профилактике различных заболеваний, в т.ч. инфекционных, при проведении иммунореабилитационных мероприятий и др. Противопоказания для применения полиоксидония отсутствуют [21, 22].

Успешно применяют полиоксидоний в комплексном лечении флегмон челюстно-лицевой области. В результате многочисленных исследований, проведенных М.Б.Порфириадисом с соавт. за период с 1991 по 2004 гг., выявлены особенности изменения реактивности у больных с флегмонами ЧЛО, протекавших с гипергическим типом воспалительной реакции. Так, авторы наблюдали тенденцию к уменьшению общего количества Т-лимфоцитов за счет преимущественного снижения хелпероиндуктивных клеток; повышение цитотоксических СД8+-лимфоцитов; увеличение числа лимфоцитов, экспрессирующих поверхностный и внутриклеточный антиген апоптоза СД95L; неизменное или сниженное количество иммунокомпетентных клеток, экспрессирующих маркеры ранней активации; повышение экспрессии маркера поздней активации HLA-DR; понижение экспрессии рецепторов адгезии СД11b и повышение числа лимфоцитов, экспрессирующих рецептор адгезии СД54; понижние числа клеток, экспрессирующих маркер пролиферации СД71, а также маркеры СД50 и СД16; компенсаторное усиление уровня гуморального иммунитета за счет преимущественного повышения концентрации IgG. Коррегирующий эффект полиоксидония проявился в усилении фагоцитарной активности и синтезе цитокинов без стимуляции кислородзависимых механизмов бактерицидности, т.е. не влияя на свободнорадикальные реакции и перекисное окисление липидов. Полиоксидоний повышал эффективность взаимодействия Т- и В-лимфоцитов в реакциях антителообразования. Перечисленные свойства свидетельствовали о перспективном применении «Полиоксидония» в комплексном лечении вялотекущих флегмон ЧЛО, развивающихся на фоне иммунодефицитных состояний. Авторы отмечают, что назначение препарата позволило уменьшить дозы антимикробных препаратов и повысить эффективность лечения за счет ускорения элиминации возбудителя заболевания, а также снизить вероятность развития гнойно-септических осложнений, что подтверждали полученные результаты исследования [23].

Литература:

1. Пинегин Б.В., Некрасов А.В., Хаитов Р.М. Механизм действия и клинические аспекты применения иммуномодулятора Полиоксидония. //Труды 4-го Конгресса РААКИ «Современные проблемы аллергологии, иммунологии и иммунофармакологии». М., 2001. – Т. 1. – С. 334-348.
2. Хаитов Р.М., Пинегин Б.В. Иммуномодуляторы и некоторые аспекты их клинического применения. //Клиническая медицина. – 1996. – Т. 74. - №8. – С. 7-12

3. Хаитов Р.М., Пинегин Б.В. Основные принципы иммуномодулирующей терапии. //Аллергия, астма и клиническая иммунология. – 2000. - №1. – С.9-6.
4. Г.А. Базанов, А.Б. Лебедев, Е.Ю. Лебедева и др. О современных иммуноактивирующих средствах. //Рациональное использование лекарств: Материалы Российской научно-практической конференции (10-12 марта 2004 года, Пермь). – Пермь, 2004. - С.290-291.
5. В.Г. Артюхов, О.В. Путинцева, С.М. Дубова. Исследование функциональной активности CD-рецепторов мембран Т-лимфоцитов в условиях УФ-облучения и воздействия циклоферона. //Биология: Теория, практика, эксперимент: материалы Междунар. науч.конф., посвящ. 100-летию со дня рождения д-ра биол. наук, проф.Сапожниковой Е. В. / В 2-х кн. / редкол.: Р. В. Борченко (отв. ред.). [и др.]. – Саранск, 2008. – Кн. 2. – С. 242-243.
6. Елецкая О.А., Яцюк В.А., Чалый Г.А. Исследования по разработке лекарственного растительного сбора мочегонного, противовоспалительного и иммуномодулирующего действия. //Биология: Теория, практика, эксперимент: материалы Междунар. науч.конф., посвящ. 100-летию со дня рождения д-ра биол. наук, проф.Сапожниковой Е. В. / В 2-х кн. / редкол.: Р. В. Борченко (отв. ред.). [и др.]. – Саранск, 2008. – Кн. 2. – С. 295-296.
7. Кропотова А.В., Степаненко Н.В. Регуляция синтеза гамма-интерферона женьшенем в условиях экспериментального асептического воспаления. //Биология: Теория, практика, эксперимент: материалы Междунар. науч.конф., посвящ. 100-летию со дня рождения д-ра биол. наук, проф.Сапожниковой Е. В. / В 2-х кн. / редкол.: Р. В. Борченко (отв. ред.). [и др.]. – Саранск, 2008. – Кн. 2. – С. 303-304
8. Плаксен Н.В., Хильченко Н.С. Коррекция иммунодефицитных состояний с помощью препарата из асцидии пурпурной – «Мобилана». //Биология: Теория, практика, эксперимент: материалы Междунар. науч.конф., посвящ. 100-летию со дня рождения д-ра биол. наук, проф.Сапожниковой Е. В. / В 2-х кн. / редкол.: Р. В. Борченко (отв. ред.). [и др.]. – Саранск, 2008. – Кн. 2. – С. 307-308.
9. Семитко А.П., Ударцева Т.А., Сорокина Н.Н. и др. Влияние экстракта восковой моли «Мелонелла» на фагоцитарную активность крови. //Биология: Теория, практика, эксперимент: материалы Междунар. науч.конф., посвящ. 100-летию со дня рождения д-ра биол. наук, проф.Сапожниковой Е. В. / В 2-х кн. / редкол.: Р. В. Борченко (отв. ред.). [и др.]. – Саранск, 2008. – Кн. 2. – С. 311-312.
10. Бриль Е.А. Иммунокоррекция у детей с зубочелюстными аномалиями и деформациями на этапах ортодонтического лечения. //Материалы VII Всероссийского научного форума с международным участием «Стоматология 2005». М., 2005. – С. 50-51
11. Бриль Е.А., Левенец А.А. Эффективность профилактики кариеса зубов у детей с зубо-челюстными аномалиями и деформациями при проведении иммунокоррекции на этапах ортодонтического лечения. //Материалы VII Всероссийского научного форума с международным участием «Стоматология 2005». М., 2005. – С. 51-52.
12. Казарина Л.Н., Элларян Л.К., Успенская О.А. Сравнительная оценка влияния «Мексидол Дент Актив» и «Метрогил Дента» на состояние местного иммунитета при хроническом катаральнои гингивите. //Материалы VII Всероссийского научного форума с международным участием «Стоматология 2005». М., 2005. – С. 123-124.
13. Токмакова С.И., Бондаренко О.В., Сысоева О.В. и др. Профилактика заболеваний слизистой оболочки полости рта при язвенной болезни препаратами «Имудон» и «Аевит». //Материалы VII Всероссийского научного форума с международным участием «Стоматология 2005». М., 2005. – С. 269-270.
14. Иванова В.В., Железникова Г.Ф., Левина А.С. и соавт. Эффективность полиоксидония при остром инфекционном мононуклеозе у детей.//Аллергология и иммунология.- 2003, Т.4, №2, с. 176.
15. Шестаков С.Г., Конопля А.И., Шатохин М.Н. и соавт. Иммуномодулятор полиоксидоний в терапии хронического простатита. //Аллергология и иммунология.- 2003, Т.4, №2, с. 145.
16. Сизякина Л.П., Титова Н.Н., Ткачев А.В. и соавт. Клиническая эффективность применения полиоксидония при язвенной болезни. //Аллергология и иммунология.- 2003, Т.4, №2, с. 141.
17. Алубаева Н.Г., Сизякина П.П. Применение полиоксидония в комплексной терапии хронических рецидивирующих эндометритов. // Иммунология.- 2007, №6, с. 368-370.
18. Аршинова С.С., Пинегин Б.В., Стаханов В.А. Эффективность иммунотерапии полиоксидонием при лечении больных активным туберкулезом легких. //Аллергология и иммунология.- 2003, Т.4, №2, с. 98.
19. Тепляков А.Т., Болотская Л.А., Вдовина Т.В. и соавт. Клинические и иммуномодулирующие влияния полиоксидония для коррекции вторичного иммунодефицита у больных ишемической болезнью сердца, ассоциированной с сахарным диабетом типа II. // Иммунология.- 2008, №1, с. 44-50.
20. Сетдикова Н.Х., Журавская Г.В., Шаповалов В.Д. и соавт. Эффективность полиоксидония в комплексной терапии хронического пародонтита у пациентов с общей вариабельной иммунной недостаточностью. // Иммунология.- 2007, №3, с. 167-169.
21. Петров Р.В., Хаитов Р.М., Некрасов А.В. и др. Полиоксидоний – иммуномодулятор последнего поколения: итоги трехлетнего клинического применения. //Аллергология, астма и клиническая иммунология. – 1999. - №3. – С. 3-6.
22. Пинегин Б.В., Некрасов А.В., Хаитов Р.М. Механизм действия и клинические аспекты применения иммуномодулятора полиоксидония. //Труды 4-го Конгресса РААКИ «Современные проблемы аллергологии, иммунологии и иммунофармакологии». М., 2001. – Т. 1. – С. 334-348.
23. Порфириадис М.Б., Шулаков В.В. Перспективы применения препарата «Полиоксидоний» в комплексном лечении флегмон челюстно-лицевой области. //Материалы VII Всероссийского научного форума с международным участием «Стоматология 2005». М., 2005. – С. 220-221.

Поступила 15 апреля 2010 г.

УЛЬТРАСОНОГРАФИЯ В ДИАГНОСТИКЕ ОСТРОГО КАЛЬКУЛЕЗНОГО ХОЛЕЦИСТИТА

Боровский В.В.
Казахский национальный медицинский университет им. С.Д.Асфендиярова

Обобщен опыт применения ультразвуковых методик в диагностике острого калькулезного холецистита. Целью нашего исследования послужило улучшение эффективности современных ультразвуковых технологий в диагностике острого калькулезного холецистита, разработка рациональной диагностической тактики при этом заболевании. Обследованы 245 пациентов с острым калькулезным холециститом: в 30,6% случаев наблюдали катаральный, в 69,4% случаев - деструктивный калькулезный холецистит. Дана эхосемиотика форм острого калькулезного холецистита. Показана высокая эффективность эхографии в раннем выявлении острого калькулезного холецистита и его гнойных осложнений.

Ключевые слова: острый калькулезный холецистит, ультразвуковая диагностика.

Острый холецистит – одно из наиболее распространенных заболеваний органов брюшной полости /1, 2/. Воспалительные изменения в стенке желчного пузыря нередко приобретают деструктивный характер /3,4/. Результаты хирургического лечения во многом зависят от сроков выполнения операции и клинической формы заболевания /5-7/.

В настоящее время в связи с широким внедрением в практическую деятельность ультразвукового метода исследования появились новые возможности объективной оценки степени воспалительных изменений стенки желчного пузыря и перивезикального пространства. Применение ультразвуковых методик следует проводить всем без исключения больным с подозрением на острый холецистит вне зависимости от выраженности клинической симптоматики /8/.

Таким образом, в практической хирургии имеется острая необходимость изучения вопросов ультразвуковой диагностики острого калькулезного холецистита, разработки эхосемиотики каждой его формы, определение наличия гнойных осложнений.

Нами было проведено клиническое исследование, **целью** которого явилось улучшение эффективности современных ультразвуковых технологий в диагностике острого калькулезного холецистита, разработка рациональной диагностической тактики при этом заболевании.

Материал и методы

В исследование, в качестве контрольной группы, были включены результаты ультразвукового исследования (УЗИ) желчного пузыря у 378 пациентов в возрасте от 18 до 80 лет. Были отобраны 186 мужчин и 192 женщины, у которых по результатам комплексного клинико-инструментального исследования была исключена патология органов брюшной полости и забрюшинного пространства. УЗИ выполняли сканерами Logic 5 и Voluson 730 Expert фирма GE (США) в реальном масштабе времени.

Проанализированы результаты УЗИ и лечения 245 пациентов, находившихся на стационарном лечении в НЦ хирургии им.А.Н.Сызганова и Центральной городской больнице г.Алматы, имевших в 30,6% случаев катаральный, в 69,4% случаев деструктивный калькулезный холецистит. Половина больных поступила в стационар в первые 4 суток (123, или 50,2%). Отмечалась прямая зависимость между давностью заболевания и формой острого холецистита. Количество деструктивных форм острого холецистита возрастало по мере увеличения времени между первыми клиническими проявлениями заболевания, госпитализацией и оказанием адекватной медицинской помощи. Так, у пациентов, обратившихся за медицинской помощью в первые сутки от начало заболевания количество деструктивных форм не превышало 5,3%. Уже в первые четверо суток, количество поступавших с деструктивными формами выросло в 3 раза (19,6%). Более 97,6% пациентов составляли лица в возрасте старше 40 лет. Всем больным при поступлении в стационар было проведено комплексное общеклиническое обследование. Наличие патологических изменений желчного пузыря и желчных протоков

диагностировали с учетом клинической картины, данных лабораторных, ультразвуковых, эндоскопических методов исследования и верифицировали как интраоперационно, так и по результатам гистологических исследований. В 16,7% наблюдений острый холецистит сопровождался механической желтухой, в 6,1% - распространенным перитонитом, в 7,3% случаев заболевание осложнилось развитием перивезикального абсцесса. В 92,7% случаев холецистит был обтурационным.

Результаты и обсуждение

Внутрипузырная желчная гипертензия проявлялась увеличением размеров желчного пузыря. В качестве диагностических критериев внутрипузырной гипертензии при ультразвуковом исследовании оценивали длину и толщину желчного пузыря, а также площадь продольного среза в плоскости максимального сечения. Причиной внутрипузырной желчной гипертензии служил конкремент в шейке желчного пузыря, который лоцировался практически у всех пациентов.

Изменение линейных размеров желчного пузыря зарегистрировано у 91,4% больных острым калькулезным холециститом. При этом длина желчного пузыря колебалась от 85 до 143 мм, а толщина от 30 до 51 мм, составив в среднем 105 $\pm$ 4 мм и 42 $\pm$ 3 мм соответственно. Площадь максимального продольного сечения варьировала от 15,9 до 27,1 см^2, составив в среднем 19,5 $\pm$ 1,4 см^2.

В контрольной группе линейные размеры желчного пузыря находились в пределах 63-105 мм - длина, до 32 мм - ширина и 14-18,6 см^2 - площадь продольного сечения. Мы отметили наиболее достоверные изменения ширины желчного пузыря при обтурационном холецистите. Кроме того, среди 43 пациентов с острым обтурационным холециститом без достоверного увеличения продольного размера, поперечный не превысил 32 мм только в 7 случаях.

Состояние стенки желчного пузыря и паравезикальных тканей имеет решающее значение в постановке правильного заключения. В норме, в контрольной группе, стенка желчного пузыря была ровная, однородная, толщина ее не превышала 2,8 мм. При катаральной форме острого холецистита наблюдалось утолщение стенки до 5-6 мм без признаков расслоения и симптома “двойного контура”. Абсолютная толщина стенки самостоятельного диагностического значения не имела, в наших наблюдениях она колебалась от 2,8 до 13 мм. Следует отметить, что при утолщении стенки возрастала частота выявления расслоения стенки и симптома “двойного контура”. Так, если при толщине стенки в 3-5 мм симптом “двойного контура” был выявлен лишь у 4,5% пациентов с острым калькулезным холециститом, то при 6-8 мм – у 43,7%, а свыше 9 мм определялся всегда. Выявление симптома “двойного контура” свидетельствует о выходе патологического процесса за пределы пузырной стенки и трактуется как острый деструктивный холецистит. Дальнейшая дифференцировка зависела от состояния паравезикальных тканей.

Перивезикальные абсцессы (18) локализовались, как правило, в зоне ложа желчного пузыря или поблизости от него в виде гипо-анэхогенных участков неправильной округлой формы с нечёткими контурами и зоной перифокального повышения эхогенности.

Перитонит выявлялся в виде эхопризнаков свободной жидкости в виде плащевидных и треугольных эхонегативных структур в подпечёночном пространстве, поддиафрагмальном пространстве и малом тазу, а также пространстве Мориссона.

На четвёртом месте по диагностической значимости стояли ультразвуковые изменения полости желчного пузыря. Появление гиперэхогенной взвеси в его просвете, в сочетании с другими эхопризнаками, достоверно свидетельствовало о наличии воспалительного процесса. Так, при остром холецистите без деструкции стенки гиперэхогенная взвесь в просвете желчного пузыря выявлена нами у 16,7% пациентов, при остром деструктивном холецистите без внепузырных осложнений - в 60,8% наблюдений и в 78,8 % при остром деструктивном осложнённом холецистите.

Симптом “гепатизации” желчного пузыря наблюдался у 11% пациентов с калькулезным холециститом. Просвет желчного пузыря был заполнен взвешенными эхопозитивными линейными структурами средней и умеренно повышенной эхогенности, неотличимыми от печёночной паренхимы. По результатам оперативного вмешательства, такая эхокартина была характерна для эмпиемы желчного пузыря.

У 5 пациентов с гангренозным холециститом мы наблюдали эхографический симптом ”свисания” в полость желчного пузыря участка слизистой. Ультразвуковой симптом Мерфи регистрировался у всех пациентов с острым калькулезным холециститом, позволял идентифицировать зону максимальной болезненности с дном желчного пузыря.

Анализ полученных данных показал, что для катаральных форм острого калькулезного холецистита было характерно, обращение за медицинской помощью в первые сутки от начала заболевания. Ультразвуковая картина: увеличение толщины желчного пузыря более 30 мм, умеренно выраженный эхографический симптом Мерфи, утолщение стенки желчного пузыря свыше 2,8 мм до 5-6 мм, стенка при этом однородная, отсутствие перивезикальных осложнений. Для деструктивного холецистита было свойственно более поздняя госпитализация, появление воспалительной взвеси в просвете желчного пузыря, значительное утолщение (свыше 9 мм) и расслоение его стенки, увеличение всех линейных и квадратичных размеров желчного пузыря, наличие в 7,3% случаев перивезикальных абсцессов, в 6,1% - распространенного перитонита.

Таким образом, УЗИ позволяет наиболее точно установить форму острого калькулезного холецистита, выявить наличие экстравезикальных осложнений и прогнозировать течение воспалительного процесса.

Литература:

1. Митьков В.В., Митькова М.Д., Мумладзе Р.Б. Возможности допплеровских методик исследования в диагностике воспалительных заболеваний желчного пузыря// Ультразвуковая диагностика. – 2000. - № 1. -с.5-14
2. Дадвани С.А., Ветшев П.С., Шулутко А.М., Прудков М.И. Желчнокаменная болезнь. - М., 2000. - 247 с.
3. Гостищев В.К., Евсеев М.А. Обоснование хирургической тактики при остром холецистите у больных старческого возраста //Анналы хирургической гепатологии. - 2004. Т. 9. - № 2. - с.118–119.
4. Мохов Е.М., Сибилев В.Н. Прогнозирование форм острого холецистита
и профилактика послеоперационных гнойных осложнений//Анналы хирургической гепатологии.- 2006. Т. 11. - № 2. - с.72-76.
5. Собиров Б.У., Курбаниязов З.Б., Солиев А.М.и др.Совершенствование тактики хирургического лечения острого холецистита //Анналы хирургической гепатологии. - 2004. Т. 9. - № 2. - с.151–152.
6. Устинов Г.Г., Шойхет Я.Н. , Смирнов А.К., Носов Н.П. Тактика при остром холецистите //Анналы хирургической гепатологии. - 2004. Т. 9. - № 2. - с. 156–157.
7. Шулутко А.М., Агаджанов В.Г. Лечение острого калькулезного холецистита у пожилых и старых больных //Анналы хирургической гепатологии. - 2004. Т. 9. - № 2. - с. 165–166.
8. Савельев В.С. Руководство по неотложной хирургии органов брюшной полости. – М., Издательство «Триада-Х», 2005.- 640 с.

Поступила 14 июля 2010 г.

ОСОБЕННОСТИ ЛИПИДНОГО ОБМЕНА У БЕРЕМЕННЫХ ЖЕНЩИН С ОЖИРЕНИЕМ

Ким Т.В.
Казахсткая академия питания, Алматы
Городской родильный дом №1, Астана

Ожирение является одним из наиболее распространненых хронических рецидивирующих заболеваний и представляе собой быстрорастущую угрозу здоровью населения в большинстве стран мира, в связи с чем оно расматривается как одна из основных медико-социальных проблем [1-3]. Особенно тевожным фактом является значительное увеличение числа женщин репродуктивного возраста с избыточной массой тела, что неблагоприятно сказывается на течении беремености и исходе родов. Наличие или отсутсвие осложнений беремености и родов определяются не только степенью ожирения, формой распределения жира, а также возрастом и длительностью заболевания [4-6]. Несмотря на научно-практическую значимость проблемы ожирения, в республике не прорводились целенаправленные исследования по оценке состояния липидного обменва у беременных женщин с ожирением. Настоящая работа направлена на ут\странение этого пробела.

Материалы и методы. Исследование выполнено на 90 беременных женщинах, разделенных на 3 группы. Первую группу составили 30 беременных женщин с «ожирением, начавшимся во взрослом состоянии» («onset mature obesity»), длительность заболевания составила 3,3±0,5 года на начало данной беремености. Во вторую группу вошли 30 беременных с «ожирением в течение всей жизни» («long life obesity»), развившейся с детства. Третья группа – это беременные женщины с нормальной массой тела (МТ), относящихся к диспансерным группам здоровых или практически здоровых. Критерием деления беременных с ожирением по длительности заболеваниявзхят согласно классификации Алмазова и соавт. (1999) [7,8].

Продили оценку роста, МТ, оценивали индекс МТ, равный МТ (кг)/[рост(м)]^2, отношение окружность талии (см)/окружность бедра (см). Для суждения о состоянии липидного обмена в плазме крови определяли содержание общего холестерина (ОХС), триглициридов (ТГ), ХС липопротеидов высокой плотности (ЛСВП), ХС липопротеидов низкой плотности (ЛПНП), а также уровень гликемии, ряда ферментов и показатели гемостаза.

Результаты и обсуждение. Согасно рекомендациям Института медицины (США), допустимая прибавка массы тела во время беремености для женщин с избыточной массой тела составляет 6,8 - 11,2 кг, при ожирении – не более 6,8 кг [9]. В нашем исследовании прибавка МТ от рекомендуемой нормы у беременных с ожирением в 1 группе составила 11,1±0,7 кг. В данной группе беременность способствовала переходу ожирения в более высокую степень, что характеризует его прогрессивное течение у этой категории обследованных женщин в период гестации.

Повышение уровня липидов у беременных с ожирением характеризовалось гиперлипидемией IIb типа (ВОЗ). При длительно существующем ожирении нарушение липидного обмена были гораздо выраженнее, чем при ожирении, возникшем во взрослом возрасте. ОХС/ЛПНП/ТГ – в 1 группе- 5,58±0,2/ 3,73±0,2/ 2,59±0,1 ммоль/л ($p<0.001$), во 2 группе - 5,76±0,2/ 4,04±0,2/ 2,79±0,1ммоль/л ($p<0.001$), в контрольной - 4,46±0,1/ 2,96±0,13/ 2,07±0,1 ммоль/л ($p<0.001$). Как видим во второй группе беременных содержание в крови общего холестерина превышало условную норму на 32,6%, липопротеидов низкой плотности – на 26,7% и триглицеридов – на 25,8%. Соответствующие показатели у беременных с развившимся ожирением во взрослом возрасте составили 20,0%, 20,7% и 20,0%, т.е. были ниже, в сравнении с первой группой женщин.

Данный тип ожирения большинством исследователей рассматривается как вторичная комбинированная гиперлипидемия, в развитии которой лежит нерациональное питание [10].

Следовательно, по показателю ИМТ наибольшие величины были установлены у беременных с ожирением первой группы, а по уровню липерлипидемии – во второй.

Таким образом, ожирение, частота которого имеет достоверную тенденцию к увеличению, является отрицательным преморбидным фоном для развития беременности и течения родов. Частота и тяжесть акушерских осложнений при прогрессирующей стадии ожирения значительно выше, чем при стабильной. Беременных женщин с ожирением следует относить к группе риска развития осложнений во время беременности, в родах и перинатальной заболеваемости. Необходимо выделять группу риска по развитию и прогрессированию ожирения в период беременности, заниматься своевременной профилактикой заболевания и коррекцией веса, также оптимизировать тактику ведения беременности и родов у женщин с ожирением.

Литература:

1. Г.Е. Чернуха, В.П. Сметник, М.И. Купрашвили. Исследование эффективности орлистата (ксеникала) у женщин с ожирением и другими метаболическими нарушениями в репродуктивном возрасте // Проблемы репродукции. – 2005. - № 5. – С.34-39.
2. Saravanakumar K., Rao S. G., Cooper G. M. // Anaesthesia. — 2006. — V.61. — P.36-48.
3. Тиканова, И.В. Кузнецова. Взаимосвязь и коррекция обменно-эндокринных расстройств у женщин с нарушениями менструального цикла на фоне ожирения // Российский Вестник акушера-гинеколога. – 2006. – Т.6. - № 3. – С.12-17.
4. Cedergren M. I. // Obstetr. and Gynecol. — 2004. — Vol. 103. — P.219—224. 12. Heslehurst N., Ells L. J., Simpson H. et al. // Br. J. Obstetr. Gynaecol. — 2007. — Vol. 114. — P.187—194.
5. Н.А. Крапивина, Н.В. Артымук, О.А. Тачкова. Оптимизация терапии ожирения у женщин репродуктивного возраста / Гинекология. – 2006. – Т.8. - № 9.
6. Ford ES, Giles WH, Dietz WH. Prevalence of the metabolic syndrome among US adults: findings from the third national health and nutrition examination survey // JAMA. – 2002. – V.287. – P.356-359.
7. Алмазов В.А., Благосклонная Я.В., Шляхто Е.В., Красильникова Е.И. Метаболический сердечно-сосудистый синдром. – СПб.: Изд-во СпбГМУ им. акад. И.П. Павлова. – 1999. – 49 с.
8. Седлецкий Ю.И. Современные методы лечения ожирения. Руководство для врачей. - СПб.: «ЭЛБИ Спб», 2007. - С.23.
9. Grossetti E., Beucher G., Rйgeasse A. et al. Obstetrical complications of morbid obesity // J. Gynecol. Obstetr. Biol. Reprod. (Paris). — 2004. — V.33. — P.739—744.
10. Диагностика и коррекция нарушений липидного обмена с целью профилактики и лечения атеросклероза. Всерос. науч. общество кардилогов, Росс. рекомендации. III пересмотр. Москва, 2007.

Поступила 02 июня 2010 г.

ПРОФИЛАКТИКА ПОСЛЕОПЕРАЦИОННОГО ДИСБАКТЕРИОЗА У БОЛЬНЫХ КОЛОРЕКТАЛЬНЫМ РАКОМ С ПОМОЩЬЮ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОДУКТА ДЛЯ РАННЕГО ПИТАНИЯ

Лашкул С.В., Цой И.Г.
Казахская академия питания, Казахский НИИ онкологии и радиологии МЗ РК, г. Алматы

Одним из отрицательным моментов раннего послеоперационного периода является развитие нарушений в состоянии микробиоценоза толстого кишечника, обусловленных операционной травмой, стрессом, наркозом и массивной антибиотикотерапией, выраженность которых во многом определяет тяжесть течения и риск развития осложнений [1,2,3]. Последнее связано с тесной структурно-функциональной взаимосвязанностью микроэкологии кишечника с иммунологической реактивностью, пристеночным пищеварением, обменными процессами и активностью систем детоксикации в организме [4,5,6].

В этой связи в лечебной тактике раннего послеоперационного периода исключительно большое значение имеет нутритивная поддержка и коррекция нарушений микробиоценоза толстого кишечника с помощью специализированных продуктов питания или биологически активных добавок к пище. Особенно это важно при онкологической патологии, когда уже исходно у большинства больных имеют место нарушения питания и вторичная иммунологическая недостаточность, носящая, как правило, комбинированный характер [7,8,9,10].

С учетом выше сказанного, нами для раннего питания больных, оперированных по поводу колоректального рака, была разработана новая смесь с пробиотическими, иммуностимулирующими и антиоксидантными свойствам. На ограниченной группе пациентов была проведена оценка протективного эффекта данного специализированного продукта питания относительного развития послеоперационного дисбактериоза толстого кишечника.

Материалы и методы исследования. Продукт был разработан на основе стандартной полноценной сбалансированной смеси лечебного питания «Унипит» (ЗАО «Компания «Нутритек», РФ), состав которой был усилен селенитом натрия, масляными растворами витаминов А и Е, сухими штаммами молочнокислых бактерий Lactobacillus acidophilus штаммы 97 и 630, Bifidum longum, инулином и пектин. Состав готовой для употребления смеси из расчета на 1,0 л представлял: питательная смесь «Унипит» - 400,0 г, селен – 90 мкг, масляный раствор ретинола – 3,0 мг, масляный раствор α-токоферола – 10,0 мг, цинк – 10,0 мг, инулин – 4,0 мг, пектин – 3,0 г, Lactobacillus acidophilus штаммы 97 и 630 – 10^7 микробных клеток, Bifidum longum – 10^5 микробных клеток.

Как видим, в состав продукта были введены высоко активные штаммы молочнокислых бактерий, растительные пробиотические факторы (топинамбур и пектин), а также витаминно-минеральный антиоксидатный комплекс.

Продукт был испытания на пациентах, оперированных по поводу колоректального рака. Пациенты опытной группы (17 человек) получали через зонд или естественным способом с первых часов после операции, дробно, с постепенным увеличением его объема от 250,0 мл до 2000,0 мл в сутки. Контрольная группа (14 человек) получали стандартный протокол лечения без применения раннего питания с назначением разработанного продукта питания.

Микробиологические исследования выполнялись на 9-11 сутки послеоперационного периода, в соответствии с приказом МЗ СССР от 22.04.85 г. № 535 и руководства «Энтеробактерии» под редакцией Покровского В.И. (1972). Интервал времени от момента забора фекальных проб до посева на питательные среды составлял 3-4 часа. Исследуемый материал в различных разведениях засевался на плотные дифференциально-

диагностические питательные среды для идентификации тех или иных микроорганизмов. При этом использовались рекомендации отечественных ученых [11-13].

Результаты и их обсуждение. Помимо микробиологического контроля, нами перед выпиской фиксировалось наличие у пациентов общепринятых клинических признаков дисбиотических нарушений кишечника, в качестве которых были использованы непосредственно не связанные с операционной травмой и наркозом нарушения перистальтики, боли или дискомфорт в области кишечника, а также изменения в регулярности стула и его характера. Оценку клинической симптоматики дисбактериоза кишечника проводили на 9-11 сутки, когда можно было исключить ведущую роль в выявленных нарушениях операционной травмы, общего наркоза и вынужденного длительного горизонтального положения.

Результаты сопоставления частоты клинических проявлений дисбактериоза кишечника приведен в таблице 1, из которой видно, что примерно у половины больных, не получавших в раннем послеоперационном периоде специализированный продукт питания, отмечались в той или иной степени выраженные клинические признаки наличия дисбактериоза кишечника. При этом на фоне раннего приема разработанного продукта нарушения перистальтики кишечника (урчание, вздутие живота) регистрировались почти в 3 раза реже, чем в сопоставляемой контрольной группе.

Нерегулярный стул то же в 2,4 раза чаще отмечался у больных, не получавших разработанный продукт питания: в 57,1±13,2% и 23,5±10,3% случаев в опытной и контрольной группах соответственно.

По частоте жидкого или неоформленного стула также имело место отличие. В частности, случае раннего приема специализированного продукта нарушения характера стула регистрировались примерно в 2,4 раза реже, чем в контроле, хотя статистически достоверное отличие частотных показателей отсутствовало, что связано с относительно небольшим числом наблюдений.

Таблица 1 - Частота клинических проявлений дисбактериоза кишечника в сравниваемых лечебных группах больных с колоректальным раком на 9-11 сутки послеоперационного периода

Клинические признаки	Опытная группа, получавшие продукт (n=17)	Контрольная группа, не получавшие продукт (n=14)
Нарушения перистальтики кишечника (урчание, взду-тие живота)	3 (17,6±9,2)	7 (50,0±13,4)
Нерегулярный стул (час-тый или запоры)	4 (23,5±10,3)	8 (57,1±13,2)
Жидкий или неоформлен-ный стул	3 (17,6±9,2)	6 (42,9±13,2)
Боли или дискомфорт в области кишечника	2 (11,8±7,8)*	7 (50,0±13,4)*

Примечание: в скобках приведены %, * - различие с контрольной лечебной группой статистически достверно ($p<0,05$).

По частоте белей и дискомфорта между сравниваемыми группами удалось установить статистически значимое отличие. Так, в опытной группе пациетов данный признаки отмечались у меньшего числа наблюдаемых, нежели в контрольной группе: 11,8±7,8% и 50,0±13,4% соответственно.

При этом необходимо отметить, что данные клинические симптомы, как правило, имели место у одних и тех же пациентов, а чаще всего на возможное наличие

дисбиотических нарушений в толстом кишечнике указывал нерегулярный стул в виде, как частого, так и запоров, его жидкий или неоформленный характер.

В целом по данным микробиологического исследования фекальных проб в той или иной степени выраженности нарушения микробиоценоза кишечника определялись в 10 из 17 (58,8±11,9%) проб в опытной группе и в 12 из 14 (85,7±9,3%) - контрольной.

При этом первая степень дисбактериоза кишечника у принимавших специализированный продукт имела место у 7 больных (41,2±11,9%), тогда как в контрольной группе в 5 из 14 проб (35,7±12,8%). Вторая степень дисбактериоза соответственно определялась в 3 случаях (17,6±9,2%) на фоне приема специализированного продукта питания и в 30,0±10,2% - у 7 больныхз, не получавших его (50,0±13,4%) или в 2,8 раза чаще. В последней группе в 1 пробе имела место третья степень дисбактериоза кишечника (7,1±6,9%).

Средние значения высеваемых в фекальных пробах больных микроорганизмов приведены в таблице 2. Как представлено в настоящей таблице, несмотря на операционные травму и стресс, наркоз, массивную антибактериальную терапию, к моменту выписки больных индивидуальные средние показатели общего микробного числа в фекальных пробах в большинстве случаев превышали нормативный показатель, причем по средним величинам в большей степени у пациентов, не получавших специализированный кисломолочный продукт питания.

Таблица 2 - Состав микрофлоры кишечника в сравниваемых лечебных группах пациентов, оперированных по поводу колоректального рака, перед выпиской из стационара

Показатели	Опытная груп-па (n= 17)	Контрольная группа (n=14)	Норма
Общее микробное число (КОЕ/г)	7,92±0,42*	9,64±0,61*	8,56±0,15
Энтеробактерии (КОЕ/г), общее	8,59±0,63*	12,07±1,05*	7,63±0,12
Proteus (КОЕ/г)	3,27±0,08*	7,62±0,55*	-
Гемолитические E. Coli (КОЕ/г)	2,12±0,07*	5,22±0,13*	-
Стафилококки (общее кол-во) (КОЕ/г)	2,95±0,09*	1,83±0,17*	3,51±0,17
Золотистый стафилококк (КОЕ/г)	-	1,15±0,08	-
Энтерококки (КОЕ/г)	3,25±0,17*	2,21±0,16*	3,56±0,12
Дрожжеподобн. грибы (КОЕ/г)	2,13±0,04*	3,09±0,22*	1,13±0,06
Плесневые грибы (КОЕ/г)	-	-	-
Бифидобактерии (КОЕ/г)	7,82±0,53*	5,54±0,22*	9,06±0,07
Латобактерии (КОЕ/г)	8,01±0,37*	6,32±0,41*	8,97±0,13
Клостридии (КОЕ/г)	1,69±0,05*	3,25±0,28*	-

Примечание: * - различие между группами статистически достверно ($p<0,05$).

Протективный эффект примененной смеси в отношение развития дисбиотических изменений в толстом кишечнике проявился в достоверно более низком присутствии в фекальных пробах таких условно патогенных, как гемолитические кишечные палочки, золотистый стафилококк, бактерии рода Proteus и клостридии.

В то же время, средние показатели бифидо- и лактобактерий у принимавших специализированный продукт питания статистически значимо были выше, чем в контрольной группе. Хотя в обоих случаях они оставались статистически достоверно ниже контрольного уровня.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о развитии в раннем послеоперационном периоде у больных с колоректальным раком выраженных дисбиотических нарушений в кишечнике, характеризующихся снижением количества представителей индигенной микрофлоры и активизацией условно-патогенных микроорганизмов. Данные нарушения обусловлены исходным транзиторным иммунодефицитом, на фоне которого активизировалась условно-патогенная микрофлора, массивной антибиотикотерапией, операционными травмой и стрессом, а также наркозом.

Включение в комплексное лечение раннего послеоперационного периода разработанного нами специализированного продукта с эу- и пробиотическими своцствами, усиленного сухими бактериальными штаммами высокоактивных молочнокислых бактерий, инулином, пектином и витаминно-минеральным антиоксидантным комплексом, позволяет эффективно корригировать данные дисбиотические изменения.

Литература:

1. Грачева Н.М., Щербакова Э.Г., Аваков А.А. и др. Дисбактериозы кишечника, причины возникновения, диагностика, применение бактерийных биологических препаратов // Руководство для врачей.- М., 1999.-С 44.
2. Бекбауов С.А. Антибиотикоиндуцированный дисбактериоз кишечника при острых гнойных перитонитах у детей и его коррекция биологически активными добавками к пище: автореф…. дисс. канд. мед. наук.- Алматы, 2001.- 23с.
3. Сариева А.А. Пробиотики в комплексной профилактике послеоперационных инфекционных осложнений у больных острым деструктивным холецистит: автореф. дисс…. канд. мед. наук.- Астана, 2008.- 22с.
4. Ермолов А.С, Дорфман А.Г. и соавт. Состояние иммунной системы и нейрорегуляторной систем у больных и пострадавших с распространенным перитонитом в раннем послеоперационном периоде // Актуальные вопросы неотложной хирургии (перитонит, повреждения живота): сб. научн. тр.- М., 1999.- С. 39-42.
5. Жораев Т.С. Усиление пробиотических свойств кисломолочного продукта с помощью антиоксидантного витаминно-минерального комплекса и пищевых волокон. // Астана медициналык журналы.- 2007.- № 4 (40).- С.73-74.
6. Цой И.Г., Синявский Ю.А., Нарижный В.И. и др. Коррекция послеоперационных нарушений антиоксидантного статуса, иммунологической реактивности и микробиоценоза кишечника с помощью специализированных продуктов питания. // Здоровье и болезнь.- 2007.- № 4 (60).- С.127-130.
7. Тутельян В.А.,, Каганов Б.С., Исакова В.А. и др. Принципы диетического питания онкологических больных // Методические рекомендации.- М., 2006.- 25 с.
8. Шарафетдинов Х.Х., Плотникова О.А., Ввозный Э.К. Лечебное питание онкологических больных: современный взгляд на проблему // Вопросы питания.- 2008.- Т.77.- № 3.- С. 4-14.
9. American Cancer Society. Nutrition for the Person with Cancer // A Guide for Patients and Families.- Atlanta: American Cancer Society, 2000.
10. McCallum P.D., Polysena C/G. The Clinical Guide to Oncology Nutrition.- Chicago: ADA, 2000.- 105 p.
11. Комплексная диагностика, лечение и профилактика дисбактериоза (дисбиоза) кишечника в клинике внутренних болезней. Метод. реком. / Митрохин С. Д., Ардатская М. Д., Никушкин Е. В., Иваников И. О. и др. - М., 1997.–С.45.
12. Шендеров Б.А., Медицинская микробная экология. Микрофлора человека и животных и ее функция.- М.: Издательство ГРАНТ, 1998.– 288 с.
13. Энтеробактерии. Руководство для врачей. Под редакцией В.И. Покровского. М.Медицина.- 1985. -С.237-240.

Поступила 23 июня 2010 г.

ИЗВЕСТИЯ НТО «КАХАК», 2010, № 4 (29)

КОРРЕКЦИЯ ИММУНО- И ГЕМАТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ВАНАДИЯ И ХРОМА ПРИ ПОМОЩИ МХФ-2

Нурмухамбетов А.Н., Балабекова М.К., Ударцева Т.П., Ю В.К., Пралиев К.Д., Сагитова К.В.

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

АО «Институт хтмических наук им.А.Б.Бектурова»

Изучено иммуно- и гематотоксическое действие ванадия и хрома. При интоксикации солями металлов МХФ-2 оказывал заметное иммунокорригирующее действие. Под его воздействием в крови восстанавливалось общее содержание эритроцитов и гемоглобина, относительное содержание лимфоцитов и значительно поднялся абсолютный уровень лимфоцитов.

Антропогенное воздействие человека на окружающую среду его обитания привело в некоторых районах к экологическому бедствию [1-3]. Основными загрязнителями окружающей среды считаются тяжелые металлы, последствия воздействия которых оказывают пагубное влияние на все органы и системы организма человека и животных [4-8], в том числе на иммунную систему и кровь.

Целью настоящего исследования явилось изучение иммуно- и гематотоксического действия ванадия и хрома и патогенетическая коррекция выявленных нарушений с помощью препарата МХФ-2, синтезированного в АО «Институт химических наук им.А.Б. Бектурова».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проведены на 78 белых крысах-самцах массой тела 180-230 г, содержавшихся в стандартных условиях вивария. Животные подвергались затравке ванадатом аммония (ВА) и бихроматом калия (БК) в течение двух недель из расчета по 5 мг/кг массы тела перорально при помощи металлического зонда. Проведены 3 серии опытов: 1 – контрольные животные, получавшие равный объем физиологического раствора NaCl; 2 – животные, получавшие ванадат аммония и бихромат калия; 3 серия - животные, получавшие ВА и БК на фоне введения МХФ-2. В каждой серии было по 26 крыс. Коррекцию препаратом МХФ-2 начинали в начале второй недели из расчета 50 мг/кг массы тела. Исследуемый препарат вводили на физиологическом растворе подкожно в объеме 0,5 мл в течение недели. Контрольные животные, также как и опытные, наблюдались в течение двух недель и получали равный объем физиологического раствора NaCl. Контроль за состоянием животных проводили визуально (по состоянию кожных покровов, активности, массе тела, сохранению инстинктов и т.д.), оценку иммунного статуса проводили с помощью методик по определению в крови:

1. общего количества эритроцитов, гемоглобина, цветового показателя (ЦП);
2. общего количества лейкоцитов, лейкоформулы (по общепринятой методике);
3. спонтанного и индуцированного НСТ теста (тест восстановления нитросинего тетразолия), спонтанного и индуцированного фагоцитоза [9];
4. теста ППН (по методике В.А. Фрадкина, 1985 г.) [10];
5. с помощью неконъюгированных моноклональных антител фирмы CALTAG Laboratories рецепторов к CD3+, CD4+, CD8+ лимфоцитам крыс:
6. концентрации ЦИК с помощью набора реагентов «Микроанализ ЦИК» производства А/О «НПО СИНТЭКО»

В результате полученных данных был произведен расчет индексов, где

ИИР – индекс иммунореактивности;

ЛИ – лимфоцитарный индекс;

ИРИ – иммунорегуляторный индекс

Оценка первого уровня иммунного статуса проводилась в медицинском центре «Иммунодиагностика». Полученные цифровые данные математически обработаны по t-критерию Стъюдента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных исследований представлены в табл.1-4.

У животных, затравленных ВА и БК наблюдались: снижение массы тела на 15-20%, снижение двигательной активности, диарея, гематурия, шерсть тускнела. Летальность животных составляла 20%.

Результаты определения общего количества эритроцитов, гемоглобина и ЦП представлены в таблице 1.

У животных, подвергавшихся влиянию ВА и БК, общее количество эритроцитов и гемоглобина снижалось на 25% и 12% соответственно. При этом цветовой показатель оставался в пределах контрольных величин. Лечение МХФ-2 животных, затравленных ВА и БК, на 19% и 6% повысило общее содержание эритроцитов и гемоглобина, заметно приближая к контрольному уровню.

Таблица 1. Общее количество эритроцитов, гемоглобина и ЦП

Показатели	**Эритроциты**	**Нв**	**ЦП**
Контроль	8,1+0,099	14,1+0,081	0,62+0,01
Металлы	6,1+0,089*	12,4+0,302*	0,6+0,019
М+МХФ-2	7,5+0,1**	13,2+0,21**	0,53+0,012

Примечание: * - р ≥0,05 по отношению к контролю
** - р ≥0,05 по отношению к опыту

Результаты подсчета содержания общего количества лейкоцитов в периферической крови и лейкограмма представлены в таблице 2

Таблица 2. Общее количество лейкоцитов в периферической крови

	общ.лейк.	**лимф.**	**п/я**	**с/я**	**эозиноф.**	**моноц.**	**лимф.абс.**
Контроль	9,7+0,29	78,9+0,93	1,7+0,16	14,7+0,86	1,0+0,18	3,7+0,2	7,6+0,25
Соли металлов (М)	5,8+0,64*	59,7+2,22*	2,5+0,48	31,1+2,3	1,8+0,38	4,2+0,48	3,4+0,37*
М+МХФ-2	6,5+0,439	76+2,48**	1,6+0,28	17,4+2,21	0,9+0,25	3,6+0,3	5+0,44**

Примечание: * - р ≥0,05 по отношению к контролю
** - р ≥0,05 по отношению к опыту

В результате введения ВА и БК у животных отмечалось снижение общего числа лейкоцитов, преимущественно за счет абсолютного и относительного числа лимфоцитов. Изменения со стороны гранулоцитов не носили достоверного характера. Лечение МХФ-2 животных, получавших ВА и БК, привело к возврату до исходных величин относительного количества лимфоцитов и достоверному увеличению абсолютного их числа в 1,1 раза.

Данные исследования иммунологических показателей крыс, подвергавшихся воздействию ВА и БК и леченных МХФ-2 приведены в таблице 3.

Под влиянием металлов как спонтанная, так и индуцированная пирогеналом активность нейтрофилов в НСТ-тесте существенно не изменялись, что свидетельствовало об отсутствии поглотительной активности нейтрофилов. Также фагоцитарная активность,

как спонтанная, так и индуцированная латексом, под влиянием ВА и БК достоверно не отличались от контроля. Тогда как ИИР и ЛИ соответственно снижались на 32,4% и 63% по сравнению с контролем.

Под влиянием ванадия и хрома происходило резкое снижение как абсолютного, так и процентного содержания СД3+, СД4+, СД8+ лимфоцитов. Так, процентное содержание указанных лимфоцитов было снижено приблизительно в 1,3 раза, тогда как абсолютное содержание СД3+, СД4+ и СД8+ лимфоцитов - более чем в 3 раза. ИРИ на 18% отставал от контрольного уровня. Лечение МХФ-2 заметно улучшало показатели иммунологического статуса крыс. Так, спонтанный и индуцированный НСТ-тест, также как и фагоцитоз, достоверно превышали показатели нелеченных животных, а ИИР и ЛИ значительно превышали контрольные данные (табл.3). Под влиянием МХФ-2 в 1,6 и 1,1 раза возрастало абсолютное и относительное содержание СД3+ лимфоцитов соответственно. Аналогично возрастали абсолютное и относительное содержание А[1:i] и *B[1:j]* на 47% и 23%. Процентное содержание СД8+ лимфоцитов не изменялось, тогда как абсолютное число увеличивалось на 37%. ИРИ в 1,5 раза превышал данные нелеченных животных.

Таблица 3. Иммунологические показатели крыс

Показатель	**Контроль**	**Соли металлов**	**М+МХФ-2**
НСТ (%) спонт.	16,6±0,526	18±1,625	21,04±0,68**
НСТ (%) индуц.	36,3±0,953	39,6+2,178	44,4±1,06**
%ФГ спонт	15,3±0,54	17±2,021	19,9±0,85**
%ФГ индуц	35,3±1,07	38,3±2,013	42,8±1,35**
ИИР	21,6	14,6*	25,5±3,41**
ЛИ	4,81	1,78*	6,27±1,34**
CD3+ абс. %	5,5±0,2 72,2±0,73	1,9±0,18 56,6±0,49	3,1±0,32** 61,8±0,98**
CD4+ абс. %	2,24±0,08 40,8±0,56	0,64±0,06 33,3±0,54	1,2±0,14** 38,3±0,97**
CD8+ абс. %	1,73±0,09 31,3±0,59	0,5±0,04 24,1±0,46	0,8±0,09** 23,9±0,72**
ИРИ	1,31±0,03	1,08±0,05	1,6±0,07**

Примечание: * - р ≥0,05 по отношению к контролю
** - р ≥0,05 по отношению к опыту

В таблице 4 представлены значения теста ППН и циркулирующих иммунных комплексов.

Таблица 4. Значения теста ППН и циркулирующих иммунных комплексов

	Контроль	**хром**	**индекс ППН**	**ванадий**	**индекс ППН**	**ЦИК у.е.**
Контроль	5,5	8,1	0,026	9	0,035	18,83±1,58
Соли металлов (М)	8,5*	21*	0,125	18,8*	0,103	6,46±1,76*
М+МХФ-2	6,9**	16,3**	0,094	14,9**	0,08	16,2±1,7**

Примечание: * - р ≥0,05 по отношению к контролю
** - р ≥0,05 по отношению к опыту

Результаты исследований показали, что в контрольных пробах имело место спонтанное разрушение клеток, число которых составляло 5,5%, что не превысило допустимые 10%. Добавление in vitro к контрольным пробам ВА и БК не вызвало дополнительных повреждений и также не превысило допустимых норм. В то же время в опытной серии эксперимента (животные в течение двух недель получавшие ВА и БК) добавление ванадия и хрома вызывало, превышавшее контрольные значения более чем в 2 раза, повреждение лейкоцитов и снижение уровня ЦИК в 3 раза. Коррекция МХФ-2 нарушений, вызванных солями металлов, значительно ослабила разрушительное действие последних, оказав заметное мембраностабилизирующее воздействие. Так, разрушение мембран от воздействия хрома и ванадия было приблизительно на 30% менее выраженным, чем у опытных животных. У животных на фоне затравки металлами получавших МХФ-2 уровень ЦИК практически приближался контрольному уровню.

Таким образом, при интоксикации солями металлов МХФ-2 оказывал заметное иммунокорригирующее действие. Под воздействием МХФ-2 в крови восстанавливалось общее содержание эритроцитов и гемоглобина, относительное содержание лимфоцитов и значительно поднялся абсолютный уровень лимфоцитов.

Литература:

1. Эрдынеева К.Г. Ценностное отношение к здоровью как элемент экологической компетентности // Вестн. ЧитГУ. - 2008. - № 5. - С. 68-71.
2. Большой Д.В., Пыхтеева Е.Г., Шафран Л.М. О биологической роли токсичных тяжелых металлов в организме// 3 Съезд токсикологов России, Москва, 2_ц5 дек., 2008 : Тезисы докладов. - М., 2008. - С. 67-69..
3. Аксенова О.В. Использование технических средств в экологии // Аграрное и земельное право. - 2009. - № 1. - С. 139-140.
4. Мамырбаев А.А., Засорин Б.В., Малышкина С.В. Влияние производственного контакта с соединениями хрома на клеточный имунитет работающих// Гигиена труда и мед. экол.- 2005, № 3.- С. 42-48.
5. Бекешова Г.У., Сакебаева Л.Д., Малышкина С.В., Картжанов О.А., Сатыбалдиева У.А. Оценка адаптационных возможностей рабочих Актюбинского завода хромовых соединений // Нефть и здоровье: Сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 75-летию Башкирской нефти, Уфа, 22-23 мая, 2007.- 2007.- С. 217-219.
6. Ivankoviž Siniља, Musiž Svetozar, Gotiž Marijan, Ljubeљiž Nikola. Cytotoxicity of nanosize V_2O_5 particles to selected fibroblast and tumor cells// Toxicol. in Vitro [ЭИ] .- 2006.- 20, № 3.- С. 286-294.
7. Лусс Л.В., Ерохина С.М., Успенская К.С. Новые возможности диагностики аллергического контактного дерматита// Рос. аллерг. ж.- 2008, № 2.- С. 65-68,70-72.
8. Curtis Angela, Morton Jackie, Balafa Chariklia, MacNeil Sheila, Gawkrodger David J., Warren Nicholas D., Evans Gareth S. The effects of nickel and chromium on human keratinocytes: Differences in viability, cell associated metal and IL-1 release// Toxicol. in Vitro [ЭИ] .- 2007.- 21, № 5.- С. 809-829.
9. Информативность тестов оценки иммунного статуса при инфекционных и аллергических заболеваниях // Методические рекомендации. НИИ эпидемиологии, микробиологии и инфекционных болезней Минздрава Казахской ССР. - Алма-Ата, 1989. – 25 с.
10. Фрадкин В.А. Диагностика аллергии реакциями нейтрофилов крови. – М.: Медицина. - 1985. – 170 с.

Поступила 20 мая 2010 г.

СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ В ТЕМНО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВАХ

Саржанов С.Б., Усманов С.У., [1]Жунусов С.М.
АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»
Казахский национальный технический
университет им. К.И.Сатпаева

Изучены превращения полифосфатных удобрений в условиях темно-каштановой почвы в сравнении с ортофосфатом. Установлено, что изучаемые продукты в основном превращаются в фосфаты кальция и магния и в незначительной степени в фосфаты железа и алюминия.

При попадании полифосфатных удобрений в почву происходит сложное взаимодействие их с почвенными компонентами в связи со специфическими физико-химическими свойствами полифосфатного аниона. Способность к гидролитическому разложению полифосфатного аниона, а также разный (в сравнении с ортоформой) характер его поглощения почвенными компонентами является наиболее важными особенностями полифосфатов, от которых зависит их превращение в почве. Превращение полифосфатных удобрений на разных почвах происходит по разному [1–4]. С целью изучения процесса превращения фосфора различных видов конденсированных фосфатов в условиях темно-каштановой почвы был проведен лабораторный опыт.

Объектами исследований опыта являлись следующие полифосфаты, которые содержат различные количества пятиокиси фосфора и обладают разной растворимостью основных компонентов (табл. 1). Для изучения процессов превращения фосфора испытуемых полифосфатов в почве нами определялся фракционный состав минеральных фосфатов по методу Чанга–Джексона в модификации Гинзбург–Лебедевой с разделением всех фракций на орто- и полиформу.

В результате проведенных исследований (табл. 2) установлено, что внесенные фосфаты в темно-каштановой почве превращаются, главным образом, в высокоосновные фосфаты кальция. Содержание фосфатов железа весьма незначительно, несколько больше фосфатов алюминия.

Внесение различных конденсированных фосфатов способствовало увеличению содержания всех определяемых фракций в сравнении с фоном. Количество фосфатов I группы (P-I), являющихся подвижными формами фосфора, в начале опыта достигло наибольших величин по вариантам с ортофосфорными удобрениями. По вариантам с полифосфатами содержание этой фракции значительно уступало суперфосфату и монофосфату калия. В остальных фракциях в начале опыта по всем формам фосфорных удобрений резких различий не наблюдалось. Для учета содержания полиформы экстракты подвергались гидролизу кипячением с хлорной кислотой.

Таблица 1.Содержание и растворимость основных компонентов изучаемых фосфорных удобрений

№ п.п.	Название продукта	Общая	P_2O_5, % в том числе		K_6O,%	%
			цитратно-растворимая	водорас-творимая		
1.	Плавленый полифосфат Са-ППФСа	45	43	12	-	-
2.	Низкотемпературный полифосфат - НПФСА	51,1	49,5	40	-	-
3.	Калий-кальциевый ультра- и метафосфат - УМФКСа	65	65	62 – 63	30	-
4.	Калий-кальциевый полифосфат - ПФКСа	62 – 63	62 – 63	62 – 63	25 – 26	-
5.	Кальций-аммониевый триметафосфат – ТФСаNH_4	76	65	63	-	4
6.	Калий-кальциевый триметафосфат - ТФКСа	49,1	49	20	8,89	-
7.	Кислый пирофосфат кальция – ПФСа	63,022	63	60,5	-	-

Как показали исследования, внесенная полиформа очень быстро взаимодействовала с компонентами почвы и через сутки в разных количествах обнаруживалась во всех фракциях, однако на долю фторидной и щелочной вытяжек проходилась меньшая часть извлеченной полиформы. Остальные вытяжки экстрагировали значительные количества полиформы, то есть полиформа в большей степени связывалась с соединениями Са и Mg.

После 120 суток компостирования отмечалось увеличение количества подвижных ортофосфатов по всем конденсированным формам за счет их постепенного гидролиза. По вариантам с ортофосфатами происходило снижение содержания ортоформы. Непрогидролизовавшаяся за 120 суток инкубации полиформа оставалась в почве, главным образом, в виде соединений Са и Mg, по-видимому, полиформа связывала фиксирующие фосфор компоненты почвы и тем самым способствовала большей подвижности ортоформы.

К концу опыта различия между цитрато- и водорастворимыми полифосфатами сглаживались.

В таблице 3 представлены результаты рассчитанного периода полигидролиза для плавленого полифосфата кальция. В ППФСа из 45% общего фосфора 17,1% приходилось на долю ортоформы и 27,9% на долю полиформы. При внесении 200 мг P_2O_5 в виде ППФСа было внесено: полиформы 124 мг/кг, ортоформы – 76 мг/кг почвы.

Таблица 3. Динамика подвижных ортофосфатов в темно-каштановой почве

	Содержание P_2O_5 мг/1000 г при компостировании					Измене-ние за 120 сут. компо-стир.	Гидро-лиз по-лифор-мы за 120 сут., %	Период полу-гидро-лиза, сутки
	1 сутки	30 суток	60 суток	90 суток	120 суток			
Фон + Рс	83,60	79,20	69,00	57,84	50,16	-33,4	-	-
Фон + ППФСа	44,84	50,16	53,10	59,80	62,84	+18,0	40,5	151

Таблица 2. Фракционный состав минеральных фосфатов в зависимости от времени компостирования изучаемых фосфатов с темно-каштановой почвой (P_2O_5, мг/100 г почвы)

Варианты на фоне NK	$Ca\text{-}P_I$		$Ca\text{-}P_{II}$		Al-P		Fe-P		$Ca\text{-}P_{III}$	
	в начале опыта	в конце опыта	в начале опыта	в конце опыта	в начале опыта	в конце опыта	в начале опыта	в конце опыта	в начале опыта	в конце опыта
NK – фон	5,4	4,9	4,2	3,8	1,3	0,9	1,87	2,6	34,6	29,8
Фон + Рс	15,2	7,9	6,8	4,5	4,2	2,3	2,64	3,4	37,1	29,9
Фон + ППФСа	5,5 / 15,5	6,8 / 7,0	6,8 / 15,1	8,5 / 11,7	5,4 / 3,6	1,8 / -	2,36 / 5,84	3,8 / 0,9	36,8 / 9,7	31,4 / 0,9
Фон + КМФКСА	9,5 / 11,0	11,05 / 9,8	8,5 / 12,9	9,5 / 7,1	3,6 / 4,6	1,1 / 0,8	3,08 / 4,82	2,6 / 0,5	36,8 / 10,3	33,7 / 5,4
Фон +PKH_2PO_4	17,9	9,9	6,8	5,5	2,8	1,1	2,36	2,7	39,6	32,1
Фон + ПФКСа	6,8 / 11,1	8,4 / 9,7	7,9 / 11,6	9,5 / 6,2	2,3 / 8,7	1,3 / 1,1	2,64 / 7,26	2,1 / -	42,3 / 9,95	35,1 / 1,9
Фон + ТФСаNH_4	7,4 / 12,0	8,5 / 8,5	7,9 / 11,2	8,7 / 9,4	2,7 / 6,4	0,8 / -	3,19 / 9,91	2,4 / 1,2	39,4 / 6,4	36,9 / 2,6
Фон + ТФКСа	5,5 / 14,5	8,0 / 10,9	7,4 / 14,1	10,5 / 10,9	3,2 / 4,7	0,8 / -	2,64 / 6,06	2,4 / 1,1	36,8 / 10,4	29,3 / 3,8
Фон + ПФСа	5,5 / 17,5	7,9 / 10,8	9,6 / 10,1	11,1 / 8,4	4,8 / 8,3	1,1 / 0,9	2,64 / 5,26	2,6 / -	35,1 / 10,4	27,1 / 5,1

В числителе – ортоформа
В знаменателе – полиформа

Расчет скорости гидролиза полиформы ППФСа по приведенным результатам является условным, но представляет интерес для приблизительной оценки способности темно-каштановой почвы гидролизовать внесенную полиформу.

Таким образом, в оптимальных условиях инкубации все испытуемые конденсированные формы фосфорных удобрений при взаимодействии с темно-каштановыми почвами юга Казахстана, подвергаясь постепенному гидролизу до ортоформы, способствуют меньшему закреплению P_2O_5 и обеспечивают более постоянный уровень подвижных форм фосфора в почве в сравнении с ортофосфатами.

Литература:

1. Вольфкович С.И. Об использовании нерастворимых в воде фосфорсодержащих удобрений. Вестник с/х науки. 1976. № 11. С. 22 – 26.
2. Гинзбург К.Е., Лебедева Л.С. Методика определения минеральных форм фосфора почвы. Агрохимия. 1971. № 1. С. 125 – 135.
3. Прокешева М.А., Янишевский Ф.В. О превращении полифосфатов в дерново-подзолистой почве. Вестник с/х науки. 1971. № 12.
4. Янишевский Ф.В., Кожемячко В.А. Эффективность конденсированных фосфатов и их превращения в основных типах почв СССР. Проблемы почвоведения. М.: Наука. 1978. С. 120 – 126.

Поступила 20 мая 2010 г.

ЭКОЛОГИЯ

ЗАСОЛЕНИЕ ПОЧВ СТОЧНЫМИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫМИ ВОДАМИ

Нурабаев Б. К., Абайылданов Б.К.
АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г. Алматы

В работе приведены результаты химико-аналитических исследований засоления почв сточными нефтепромысловыми водами.

Засоление почв сточными нефтепромысловыми водами отмечается на площади всех действующих нефтепромыслов. Отсутствие на предприятиях нефтедобычи эффективной системы утилизации сточных вод приводит к образованию на полях испарения безжизненных водоемов, содержащих рассольные воды и токсичные химические вещества [1].

Сточные воды являются полиингредиентным полютантом, обладающим высокой геохимической активностью и токсичностью. В их составе присутствуют нефтепродукты, разнообразные минеральные соли и механические примеси, которые поглощаясь почвой изменяют их химические и физико-химические свойства – солевой состав, щелочность, реакцию суспензии почвенно-поглощающий комплекс, нарушают водно-воздушный режим и углеродно-азотный баланс, изменяют почвенную структуру. В составе сточных вод повсеместно отмечается достаточно высокое содержание брома, бария, бора, кремния, йода и других солей, как следствие, литолого-геохимических особенностей пластовых вод (таблица 1).

Таблица 1. Содержание химических элементов
в нефтепромысловых сточных водах, мг/л

Месторож-дение	Минерали-зация, г/л	Br	I	B	Si	Al	Ba	Ni	Mn	Cu	Co
Тенге	20,4	30,6	2,5	7,8	12,0	0,2	10,0	0,05	0,2	0,9	0,003
Жетыбай	43	65,3	2,5	27,2	22,0	0,9	1,9	-	1,3	13,0	-

Содержание химических элементов в сточных водах возрастает по мере увеличения степени их минерализации. На всех месторождениях сточные воды характеризуются высокой минерализацией [2]. Сумма солей достигает 150-300 г/л, содержание хлор-иона – 60-100, сульфатов 3-16 и общей щелочности – 0,02-0,6 (таблица 2). Вода карбонатная, преимущественно нейтральной и слабокислой реакции.

Минерализованные сточные воды вызывают глубокую трансформацию морфолого-генетического профиля почвы. Под их влиянием формируются своеобразные техногенные луговые солончаки и солончаковые почвы с измененными морфологическими, химическими и физико-химическими свойствами по отношению к исходной почве.

Таблица 2 .Химический состав сточных пластовых вод, мг/л

Месторождение, №№ скважины	HCO_3	Cl	SO_4	Ca	Mg	Na+K	Сумма солей	CO_2,%	pH
Жетыбай, 15	109,8	76183,0	45,3	7600	1680	37460,0	123078,0	31,7	5,3
-//-, 944	170,8	99038,0	53,9	9400	2400	48845,0	159907,0	168,9	4,0
-//-, 256 (юж.)	207,4	10666,0	6,6	830	90	5864,0	17663,2	41,6	5,4
-//-, 267 (юж.)	244,0	14094,0	13,2	1080	126	7746,0	23303,5	34,6	6,0
-//-, 2 (зап.)	652,7	24538,0	1378,0	1200	240	14964,0	42972,0	86,6	7,3
Тенге, 119	134,0	38092,0	36,2	330,0	840	19343,0	61745,0	6,9	3,4
-//-, 126	268,0	63803,0	9,6	5600,0	1260	32589,0	103529,0	69,3	5,6

Данные химических анализов свидетельствуют о высокой степени засоления техногенного лугового солончака (таблица 3).

Таблица 3. Химический состав техногенного лугового солончака, %

№ раз-реза	Глубина образца, см	Сумма солей	Щелочность		Cl	SO_4	Ca	Mg	Na+K по разности	Содержание частиц, мм		
			HCO_3	CO_3						<0,001	<0,01	CO_2
9	0-7	5,157	0,041	0,014	2,180	1,164	0,310	0,198	1,250	8,5	17,0	11,0
	7-17	1,155	0,026	следы	0,406	0,324	0,070	0,021	0,308	13,6	55,6	11,8
	30-40	1,020	0,019	-//-	0,267	0,396	0,090	0,021	0,227	14,9	48,7	11,8

Сумма солей в верхнем горизонте превышает 5%, тип засоления сульфатно-хлоридный кальциево-натриевый с содой, в значительной степени соответствует исходному засолению сточных промысловых вод. Почвы бедны гумусом, элементами минерального питания растений, характеризуются высокой карбонатностью, наличием иллювиального глинистого горизонта.

При подсыхании водоема сточных вод продукты соле-пылевого выноса становятся токсичными ядами для жителей нефтепромыслов. По мере рассоления и выноса воднорастворимых солей из профиля солончака происходит вторичное их подщелачивание, возрастает реакция почвенного раствора и содержание поглощенного натрия, увеличиваются процессы осолонцевания почв.

Восстановление продуктивности почв засоленных сточными нефтепромысловыми водами потребует проведения сложных мелиораций, связанных с дренажом и отводом минерализованных вод, промывкой, внесением химмелиорантов, органических и минеральных удобрений. Поэтому попутные пластовые воды, извлекаемые при разведке и добыче нефти, необходимо надежно изолировать или использовать в замкнутом цикле для поддержания пластового давления.

Литература

1. Давидович Г.М. Характеристика загрязнения Юго-Восточной части Атырауской области по данным геолого-экологических исследований. //Эколого - гигиенические аспекты охраны окружающей среды и здоровья человека. Материалы научно-практической конференции. Октябрь 1994г. Алматы. Казахстан. МЭ и биоресурсов РК.-1994. С. 163-165.
2. Асанбаев И.К., Ауэзова О.Н., Фаизов К.Ш. Нефтехимическое загрязнение почв Западного Казахстана и перспективы их очистки. //Известия НАН РК. Серия биологическая. – 1995. - №6(192). – С.3-8.

Поступила 01 июня 2010 г.

РЕФЕРАТЫ

МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Matkarimov B. T.
ALIGNMENT OF TIME SERIES

In this article we review various aspects of time series alignment and propose new kind of DTW algorithm with restricted alignment window size.

Маткәрімов Б.Т.
УАҚЫТТЫ ҚАТАРЛАРДЫ ТЕГІСТЕУ

Бұл мақалада уақытты қатарлардың тегістеуі әртүрлі жағдайлары зерттеледі және жаңа DTW сияқты алгоритм ұсынады.

***

Matkarimov B. T.
EMBEDDED SYSTEMS WITH RECONFIGURABLE ARCHITECTURE

In this article we discuss various aspects of the embedded systems with reconfigurable architecture using OpenSPARC microprocessor, and National Instruments Single-Board RIO solutions.

Маткәрімов Б.Т.
РЕКОНФИГУРАЛЫК АРХИТЕКТУРАНЫҢ ІШКІ ЖҮЙЕСІ

Бұл мақалада реконфигуралык архитектураның ішкі жүйелерінің әртүрлі жағдайлары зерттеледі, мысалы OpenSPARC микропроцессормен ішкі жүйе және National Instruments Single-Board RIO жұмсалған.

***

Yunicheva N.R.
CONDITIONS FOR ASYMPTOTIC STABILITY OF FUZZY CLOSED-LOOP CONTROL SYSTEM

In this article it is presented a investigating procedure of properties of asymptotic stability of fuzzy closed-loop system control based on inequalities Brauer.

Юничева Н.Р.
ИНТЕРВАЛДЫ ТҰЙЫҚТАЛҒАН БАСҚАРУ ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ ДИНАМИКАСЫН АНАЛИЗДЕУ

Бұл мақалада интервалды тұйықталған басқару жүйелерінің асимптотикалық тұрақтылық қасиеттерін зертеу процедурасы және жергіліктендіру әдісі мен интервалді сараптау аппаратына негізделген интервалдық критериалды матрицалар құру ұсынылады.

ХИМИЯ

Dzhumadilov, J. W. Bekniyazov, E.A. Bekturov, M.A. Asaubekov
THE INFLUENCE OF THE MICROSTRUCTURE OF THE POLYMER GEL ON THE DISPERSION AND STABILITY OF NANOPARTICLES OF IRON ATOMS

Key words: Polymer-metal nanostructures. The polymer matrix on the basis polikrilovoy acid and urea resins. Nanoparticles of nickel and iron. Microstructure, nanostructure and the topology and composition of the polymer-metal nanostructures. Parameters of the surface morphology: frequency, height, width and angles of mutual orientation of nanostructures.

The objects of study are cross-linked polymer structure on the basis of polyacrylic acid and urea-formaldehyde resin, polymer-metal nanocomposites with the atoms of nickel and iron. The aim of the work is to study the effect of the original structure of the polymer matrix on the formation of polymer-metal nanostructures on the basis of cross-linked polymer gel of polyacrylic acid-urea-formaldehyde resin, and salts of nickel and iron. Determination of the composition, morphology and structure nanocompositions.

The novelty of the research is as follows:

Polymer matrixhad been obtained on the basis of polyacrylic acid of different molecular weight and urea resin (PAA-gel IFS). By recovery of nickel and iron salts sodium borohydride in water at room temperature and 80oS the polymer matrix synthesized polymer-metal nanocompositions containing in its composition the atomic clusters of nickel and iron. Electron paramagnetic resonance, scanning and atomic force microscopy to study the composition, structure and topology of polymer-metal systems.

Electron paramagnetic resonance found in the gel-polyacrylic acid-urea resin - atoms of iron and nickel occur effects of ferromagnetic resonance. These results indicate the possibility of using synthesized systems for recording, storing and processing information. The method of scanning electron microscopy showed that in the PAA-gel ISF depending on the concentration of iron introduced by the metal microstructure of the system changes significantly. When the content of iron atoms 1,1 wt.% Of the polymer-metal form a star-shaped structure with the centers of formation. Of these centers are distributed elongated structure. Micrographs of the scale of 8 mm indicates that these structures resemble the petals. Has a thickness of 0.34 microns or 340 nm, the width of the petals are 3.8 microns, length-4, 3 microns. ie These petals are slightly oval remotely flat. Increased content of iron atoms to 1.87 wt% in the polymer matrix leads to a significant change in microstructure. Dimensions starlike structures increases several times. Instead of petals oval-shaped structure formed by lengthening the length of which is much larger than the transverse dimensions. Tapping method on the atomic force microscope is considered the topology of the synthesized polymer-metal systems. The parameters of the surface topology of the polymer matrix and polymer-metal nanocomposites, such as the distance between wavy and comb-shaped structures, the height at the base of the ellipsoids, the frequency of different structures, angles lattices.

Жұмаділов Т. Қ., Бекниязов Ж. У., Бектұров Е. А., Асаубеков М. Ә.

ПОЛИМЕР ГЕЛІ МИКРОСТРУКТУРАСЫНЫН ТЕМІР АТОМЫНЫҢ ДИСПЕРСТІЛІГІНЕ ЖӘНЕ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫНА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Полимер-металл наноструктурасы. Полиакрил қышқылы және мочевина формальдегид шайыры негізіндегі полимерлік матрица. Темір және никель нанобөлшектері. Микроструктура, наноструктура, тополгия және полимер-металл наноструктурасының құрамы. Морфологиялық параметрлер: периодтылығы, биіктігі, ені және наноструктурасының бұрыштық өз-ара ориентациясы.

Зеріттеу нысандарына полиакрил қышқылы және мочевина-формальдегид шайыры негізіндегі полимерлік құрылымдар, никель мен темір атомдары бар полимер-металлды нанокомпозиттер жатады.

Жұмысың мақсаты берілген ПАҚ мен МФШ негізіндегі полимерлік матрица, никель және темір тұздары структурасының полимер-металлдық наноструктураға қалыптасу процесінің әсерін зерттеу. Нанокомпозиттердің құрамын, морфологиясын және структурасын анықтау.

Жасалған зерттеу жұмыстарының жаңашылдығы мыналардан тұрады: бұл қаралған жұмыста химиялық синтез әдісімен әр түрлі молекулярлық массасы бар полиакрил қышқылымен мочевино-формальдегид шайыры негізіндегі полимерлік матрица алынды (гель-ПАҚ-МФШ); Полимерлік матрицада құрамында темір, никель атомдық кластері бар полимер-металдық нанокомпозициялар синтезделді.

Құрамында темір, никель атомдық кластері бар нанокомпозициялар полимерлік матрицада темір, никель тұздарын сулы ортада қалыпты үй температурасында және 80°С боргидрид натрий арқылы қайта қалыптастыру жолымен (восстановление) синтезделді; Электронды парамагнит резонансы, сканирлеуші және атомдық күштік микроскопия әдістерімен полимер-металл жүйелерінің құрамы, структурасы, топологиясы зерттелді.

Электронды парамагнит резонансы арқылы гель-ПАҚ-МФШ, темір, никель атомдары жүйесінде ферромагниттік резонанс эффекті бар екені анықталды. Бұл нәтижелер синтезделген жүйелердің информацияны жазу, сақтау, өндеуде қолдануға сілтеме береді. Гель-ПАҚ-МФШ жүйесінде кірітілген металл – темірдің концентрациясына тәуелді микроструктурасының өзгеретінін сканирлеуші электрондық микроскопия әдісімен көрсетілді. Құрамында темір атомы бар 1,1 салмақтық пайызда (%), полимер-металл жүйесі жұлдызша тәрізді, қалыптасу ортасы бар структура құрайды. Осы қалыптасу ортасынан ұзыннан-ұза структуралар таралады.

Масштабы 8 мкм-дық микрофотография бұл структураның жапырақ іспеттес келетінін көрсетеді. Бұл жапыраққа ұқсас овальді формалары алыстатылған жазық формаға ие. Құрамында темір атомның салмақтық пайзын 1,87 дейін арттырған кезде полимерлік матрицаның микроструктурасыда көп өзгереді, жұлдыз іспеттес құрылым біраз есе өседі және жапыраққа ұқсас овальді формалар ұзынырақ структураларды құрайды.

Жартылай контактілік әдісімен атомды-күштік микроскопта синтезделген полимер-металлды системаның топологиясы қаралды. Полимерлік матрица мен полимер-металлдық нанокомпозиттердің топологиясының параметрлері анықталды, оған мыналар жатады: әр түрлі толқын тәрізді, гребнеобразды структуралардың ара қашықтығы, эллипсоид негізінің биіктігі, структураның периодтылығы және решеткілердің ішкі бұрышының орналасуы.

***

Zhilkibayev O.T.

STEREOCHEMISTRY OF ETHYNYLATION OF SUBSTITUTED DECAHYDROQUINOLONES (review)

The modern datarelated to influence of various factors on orientation of ethynylation of decahydroquinolones derivatives. On a base of conformational analysis it is established correlation between spatial structure of *trans*- and *cis*-isomers of decahydroquinolones and spatial orientation of ethynylation of keto group.

Жылқыбаев О.Т.

ОРЫНБАСҚАН ДЕКАГИДРОХИНОЛОНДАРДЫ ЭТИНИЛДЕУДІҢ СТЕРЕОХИМИЯСЫ (шолу)

Бұл шолудада декагидрохинолон туындыларын этинилдеу бағытына әсер ететін түрлі факторлар туралы қазіргі кездегі әдеби деректер жинақталған. Конформациялық анализ негізінде декагидрохинолондардың *цис*- және *транс*-изомерлерінің кеңістік құрылымы мен бұл қосылыстардың кетон топтарын этинилдеудің кеңістікте бағытталуының арасындағы байланыс анықталған.

***

Ibraeva Zh. E.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE HYDROGELS

Composite polymeric materials on the basis of ПААГ and micro- and nanoparticles of inorganic nature by an one-phasic method "in situ" are synthesised. The degree and kinetics of swellings of composite hydrogels in water, the water-organic environment are defined. The mechanism of diffusion of a liquid in volume of hydrogels is defined.

Ыбыраева Ж.Е.

ОРГАНИКАЛЫҚ-БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ГИДРОГЕЛЬДЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

ПААГ және бейорганикалық заттардың микро- және нанобөлшектері негізінде in situ бір кезеңдік әдісімен композициялық полимер материалдары синтезделінді. Судағы, су-органикалық ортадағы композициялық гидрогельдердің ісіну дәрежесі мен кинетикасы анықталды. Гидрогель көлемі ішіне сұйықтықтың диффузия механизмі анықталды.

****

Kadirbekov K.A.

DEGIDROGENATION Of LIGHT ALKANES IN OLEFINS ON THE CATALYTICS PLATINUM METAL / NATURAL ZEOLITE

A method for degidrogenation of light alkanes mixtere in olefins catalytic system platinum metal / natural zeolite in the presence of hydrogen and water vapor. SEM, TEM and XPS BP morphological characteristics of Rh/HKL and the state of rhodium on the surface of clinoptilolite.

Қадырбеков Қ.А.

ЖЕҢІЛ АЛКАНДАР ҚОСПАСЫН ПЛАТИНАЛЫҚ МЕТАЛЛ/ТАБИҒИ ЦЕОЛИТ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ТӨМЕНГІ ОЛЕФИНДЕРГЕ ДЕГИДРЛЕУ

Жеңіл алкандар қоспасын бағалы мономерлерге өңдеудің әдісі платиналық металл/ табиғи цеолит каталитикалық жүйесі және сутегі мен су буы қатысуы негізінде ұсынылды. СЭМ, ПЭМ ВР и

РФЭС әдістері көмегімен активтілігі ең жоғары Rh/НКл катализаторының морфологиялық сипаттамалары мен клиноптилолит бетіндегі родийдің химиялық күйі зерттелді.

***

Chrustalev D.P., Issabayeva M.B., Ibataev Zh.A., Ibrayev M.K., Gazaliev A.M.

ANALYSIS OF THE MECHANISM OF FORMATION 1,3,5- TRIAZINE-5-THION

The quantum-chemical calculations of synthesis 1,3,5-triazine-5-thion on a basis of thiourea, formaldehyde and initial amine are given. The most probable direction is shown from several possible ones.

Хрусталёв Д.П., Исабаева М.Б., Ибатаев Ж.Ә., Ибраев М.К., Ғазалиев А.М.

1,3,5-ТРИАЗИН-5-ТИОН ТҮЗІЛУІ МЕХАНИЗМІНІҢ АНАЛИЗІ

Мақалада тиомочевина, формальдегид және біріншілік амин негізінде 1,3,5-триазин-5-тион синтезінің квантты-механикалық есептеулері жүргізілген. Мүмкін болатын бірнеше бағыттың ең ықтимал жолы көрсетілген.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Zakarin E.A., Mirkarimova B.M., Tusseyeva N.B.

THE MAPPING OF SEA COMMUNITY SENSITIVITY OF NORTHERN CASPIAN SEA

The mapping technique of the region sensitivity based on the data of remote sensing and the cartographical information is considered. For creation of the sensitivity map following components are considered:

• the Higher vegetation covering waters of a shelf (a reed, a lotus Caspian, a water-lily white, etc.);

• the Lowest vegetation which great bulk in Northern Caspian sea is made by a phytoplankton - monocelled algae (diatoma, green and blue-green);

• Fish in spawning and migration in a reed zone, on shoal and in deltas;

• Birds in reproduction and nesting, a moult in reeds, bogs and gulfs;

• Seals in reproduction, a moult on islands and ice floes.

Maps of sensitivity for the listed components are constructed. The integrated sensitivity maps of the water environment of Northern Caspian Sea is calculated.

Закарин Э.А., Миркаримова Б.М., Тусеева Н.Б.

СОЛТҮСТІК КАСПИЙДІҢ ТЕҢІЗ ҚОҒАМДАСТЫҚТАРЫНЫҢ СЕЗІМТАЛДЫҚ КАРТАЛАРЫН ҚҰРАСТЫРУ

Қашықтық барлау мәліметтері және картографиялық ақпараттарға негізделіп құрастырылған аумақтың сезімталдық каратларды жасаудың әдістемесі қарастырылады. Сезімталдық картасын жасау үшін келесідей компоненттер ескеріледі:

• Қайраң суының жоғарғы бетіндегі өсімдіктер (қамыс, каспий лотосы, ақ кувшинка және т.б.);

• Негізгі массасын фитопланктон құрайтын Солтүстік Каспийдің төменгі қабат өсімдіктері – бірклеткалы балдырлар (диатондық, жасыл, көк-жасыл);

• Қамысты зоналар, таяз су және атыраулардағы уылдырық шашу және миграция кезіндегі балықтар;

• Қамыстарда, саз батпақтарда және шығанақтарда көбею және ұя салу кезіндегі құстар;

• Аралдар мен мұздақтардағы төлдеу және қабығын тастау кезіндегі ит балықтар.

Аталмыш компоненттер үшін сезімталдық карталары құрастырылды. Солтүстік Каспийдің сулы ортасының сезімталдылығының интегралды картасы есептелді.

***

Kornev V.A., Abejanova A.S., Makenov A.A.

FORECASTING AND TRAFFIC CONTROL UNDER CONDITIONS OF TRAFFIC JAMS

The article is focused on the issues of traffic control and forecasting of traffic jams on the street and road network. To increase the efficiency of traffic control the issues of use of fuzzy-set theory and fuzzy logics and generalized Harrington’s desirability function are examined.

Корнев В.А., Әбеджанова А.С., Мәкенов А.А.

БӨГЕЛІСТІҢ ПАЙДА БОЛУ ЖАҒДАЙЫНДА КӨЛІК АҒЫНЫН БАСҚАРУ ЖӘНЕ БОЛЖАУ

Мақала қалалардың көше-жол желісінде бөгеліс жағдайының пайда болуын болжау және көлік ағынын басқару мәселесіне арналған. Жол жүрісін басқару тиімділігін және арттыру үшін қажетті Харрингтон жинауқтау функциясы және көптеген аңық және аңық емес қорытынды мәселері қарастырылған.

***

Makhmotov E. S.

CURRENT STATE AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF OIL PIPELINE TRANSPORT OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

The information on the current state and prospects of development of oil pipeline transport of the Republic of Kazakhstan is presented.

Махмотов Е.С.

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Представлены информаций о текущем состоянии и перспективах развития нефтепроводного транспорта Республики Казахстан.

***

Hakaev R.M., Mirzahkmetov M.

RESEARCH ON DEHYDRATION OF SEWAGE SEDIMENTS WITH CENTRIFUGE USE

Research on dehydration of sewage sediments with centrifuge use had been carried out. Experimentally it is established that sediment of mixture of chamotte and clay is dried better.

Чекаев Р.М.,Мырзахметов М.

АЙНАЛДЫРҒЫШТЫ КОЛДАНУ АРҚЫЛЫ АҒЫНДЫ СУЛАРДЫҢ КӨТЕРІЛУНІ ЫЛҒАЛСЫЗДАНДЫРУ БОЙЫНША ЗЕРРТЕУ ЖҰМЫСТАРЫН

Айналдырғышты қолдану арқылы ағынды судың қалдықтарын тазарту зерттеулері жүргізілді. тәжірибе арқылы дәлелденген, егер тұнба шамот және саздан түзілген қоспа болса, жақсырақ сусызданады деп анықталды.

МЕДИЦИНА

Balabekova M.K.

EXPERIMENTAL STUDY OF SYNTHESIZED AND NATURAL IMMUNOMODULATORS

Recently, much attention is devoted to the role and mechanisms of immune alterations in the pathogenesis of acute and chronic intoxication by chemicals. Therefore, many scientists are searching for new ways of pathogenetic correction of immune disorders in the body caused by chemicals. Despite the intensive development of studies aimed at creating new modern immunomodulating agent, in general clinical practice, the number used in modern immunomodulators small. This requires the development of new drugs for disturbed regulation of the immune system, studying the mechanisms of action and improve their individual and combined use of. Immunomodulatory drugs are characterized by a normalizing effect on the immune system and have the ability to correct its specific violations - to increase the discounted rates and to suppress higher. Such products may be of the immunomodulatory drugs or immunomodulators. In this paper, an analysis of published data on the study immunomodulatory properties of the synthetic immunomodulator new generation - the PO, and herbal products.

Балабекова М.Қ.

СИНТЕЗДЕЛГЕН ЖӘНЕ ТАБИҒИ ИММУНОМОДУЛЯТОРЛАРДЫ ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУ

Соңғы кезде химиялық заттар шақырған жедел және созылмалы улануларында иммундық бұзылыстар тетіктеріне және аса үлкен көніл аударады. Осыған байланысты ғалымдар организмдегі химиялық заттар шақырған иммунндық бұзылыстарды түзетудің жаңа патогенездік жолдарын іздеуде. Жаңа иммуномодуляциялық заттарды зерттеулері дамуына қарамастан, клиникада қолданылатын иммуномодуляторлардың сана көп емес. Иммундық жүйе қызметтері бұзылыстарын реттеу үшін, әсер етудің даму жолдарын және олардың жеке және бірегей қолдануларын зерттеуге жаңа препараттарды ашуға тура келіп тұр. Иммуномодуляциялық препараттар иммундық жүйені қалыптастырушы және арнайы бұзылыстарды қалыптастырушы – төмендеген көрсеткіштерді жоғарылату және жоғарылағанды тежеуші әсерлерімен сипатталады. Бұндай препараттар иммуномодуляциялық препараттар немесе иммунокорректорлар қатегориясына жатқызады. Бұл жұмыста синтезделген иммуномодулятор полиоксидоний және табиғи препараттардың иммуномодуляциялық қасиеттерін әдебиетте зерттеген анализі жүргізілді.

***

Borovskiy V.V.

ULTRASONOGRAPHY IN DIAGNOSTICS OF ACUTE CALCULOUS CHOLECYSTITIS

The experience of ultrasound methodic is generalized in diagnostics of acute calculous cholecystitis. The objective of our research was improving efficiency of modern ultrasound technologies in diagnostics of acute calculous cholecystitis, developing of a rational diagnostic tactics in case of such disease. 245 patients with acute calculous cholecystitis were examined: catarrhal calculous cholecystitis was detected in 36,6% patients, and destructive calculous cholecystitis was detected in 69,4% patients. The echosemiotics of types of acute calculous cholecystitis was presented. High efficiency of echography was shown in an early detection of acute calculous cholecystitis and its suppurative complications.

Key words: acute calculous cholecystitis, ultrasound diagnostics.

Боровский В.В.

ЖЕДЕЛ КАЛЬКУЛЕЗДІ ХОЛЕЦИСТИТ ДИАГНОСТИКАСЫНДАҒЫ УЛЬТРАСОНОГРАФИЯ

Жедел калькулезді холецистит диагностикасында ультрадыбыстық әдістемелерді пайдалану тәжірибесі жалпыланған. Біздің зерттеу жұмысымыздың мақсаты – жедел калькулезді холецистит диагностикасындағы заманауи ультрадыбыстық технологиялардың тиімділігін арттыру, аурудың бұл түрінде қолданыла алатын ұтымды диагностикалық тактиканы әзірлеу. Жедел калькулезді холециститке шалдыққа 245 емделуші тексеруден өтті: 30,6% жағдайда катаральді, 69,4% жағдайда – деструктивті калькулезді холецистит бақыланды. Жедел калькулезді холецистит түрлерінің эхосемиотикасы берілді. Жедел калькулезді холецистит пен оның ірінді асқынулары ерте анықталған жағдайда эхографияның тиімділігі байқалған.

Маңызды сөздер: жедел калькулезді холецистит, ультрадыбыстық диагностика.

***

Kim T.V.

THE PARTICULAR PROPERTIES OF LIPID EXCHANGE OF PREGNANT WOMEN WITH OF THE OBESITY

The progression of obesity in pregnancy was noted in onset mature obesity. However, the greatest blood level of total cholesterol, triglycerides, cholesterol LNVP are detected in pregnant women with «long life obesity». The frequency and severity of obstetric complications were more pronounced in pregnant women with obesity.

Ким Т.В.

СЕМІЗДІГІ БАР ЖЇКТІ JЙЕЛДЕРДIS МАЙЛАР АЛМАСТЫРЫЛУЫНЫS ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Жїктілік кезінде семіздіктis дамуы ересек жаста басталєан семіздік кезінде болатыны байќалды («onset mature obesity»). Біраќ ќандаєы жалпы холестерин, ЛНВП холестерині мен триглицеридтердis жоєары мґлшері ґмір бойєы семіздігі («long life obesity») бар жїкті jйелдерде кездесетіні аныќталды. Акушерлік асќынулардыs жиілігі мен ауырлыєы айќын артыќ салмаєы бар жїкті jйелдерде айќын болды.

***

Lashkul S.V., Tsoy I.G.

PREVENTION OF POSTOPERATIVE DYSBACTERIOSIS WITH COLORECTAL CANCER PATIENTS USING SPECIALIZED FOODS

On the basis of a mixture of clinical nutrition "Unipit" developed a product for the prevention of postoperative dysbiosis in patients of colorectal cancer, enriched highly active strains of lacto-and bifidobacteria, inulin, pectin and antioxidant vitamin-mineral complex.

Лашкул С.В., Цой И.Г.

КОЛОРЕКТАЛДІК ҚАТЕРЛІ ІСІГІ БАР НАУҚАСТАРДЫҢ ОПЕРАЦИЯДАН КЕЙІНГІ ДИСБАКТЕРИОЗДЫ АЛДЫН АЛУ ҮШІН АРНАЙЫ ТАҒАМ ӨНІМІН ҚОЛДАНУ

Колоректалдік қатерлі ісігі бар науқастардың операциядан кейінгі дисбактериозды алдын алу үшін «Унипит» емдік қоректік қоспа негізінде лакто - және бифидобактериялардың жоғары активті штамдармен, пектинмен және антиоксиданттық дәрумені- минералды кешенмен байытылған жаңа тағам өнімі өңделді.

***

Nurmuhambetov A.N., Balabekova M.K., Udartseva T.P., Yu V.K., Praliyev K.D., Sagitova K.V.

CORRECTION OF TOXIC EFFECT OF VANADIUM AND CHROMIUM ON THE IMMUNE SYSTEM AND BLOOD BY MHF-2

A immune and hematotoxic effect of vanadium and chromium salts was studied. Pathogenetic correction of violations carried out by MHF-2. When intoxication with metals studied drugs provided a significant immunomodulating effect. Under the influence of MHF-2 in the blood of recovered total hemoglobin, the relative content of lymphocytes and considerably increase the absolute level of lymphocytes.

Нурмухамбетов А.Н., Балабекова М.К., Ударцева Т.П., Ю В.К., Пралиев К.Д., Сагитова К.В.

ВАНАДИЙ МЕН ХРОМНЫҢ ИММУНДЫҚ ЖӘНЕ ГЕМАТОТОКСИКАЛЫҚ ӘСЕРІН МХФ-2 АРҚЫЛЫ ЕМДЕУ

Ванадий мен хромның иммундық және гематотоксикалық әсері зерттелді. Анықталған бұзылыстардың патогенездік түзетілуі МХФ-2 препараты арқылы жүргізілді. Метал тұздарымен улану кезінде зерттелген препарат көрнекті иммунокоррекциялық әсерін тигізді. Қанда МХФ-2 әсерінен эритроциттер мен гемоглобиннің жалпы саны, лимфоциттердің салыстырмалы мөлшері қалпына келді және лимфоциттердің шынайы мөлшері жоғарылады.

СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

Sarzhanov S.B., Usmanov S.U., Zhunusov S.M.

PECULIARITIES OF TRANSFORMATION OF POLYPHOSPHATE FERTILIZERS IN THE CONDITIONS OF DARK CHESTNUT SOIL

Transformations of polyphosphate fertilizers in the conditions of dark chestnut soil in comparison with orthophosphate are studied. It is established that studying products basically transform in to the calcium and magnesium phosphates and insignificantly in to the ferrous and aluminium phosphates.

Саржанов С.Б., Усманов С.У., Жүнісов С. М.

ҚАРА ҚОҢЫР ТОПЫРАҚҚА ПОЛИФОСФАТ ТЫҢАЙТҚЫШТАРЫН ҚОЛДАНҒАНДА ӨЗГЕРІСКЕ ҰШЫРАУЫНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Полифосфат тыңайтқыштарын қара қоңыр топыраққа қолданғанда олардың өзгерістерге ұшырауы ортофосфатпен салыстырмалы түрде зерттелген. Зерттелген заттар үлкен мөлшерде кальций мен магний фосфаттарына және аз ғана көлемде темір және алюминий фосфаттарына ауысқан.

ЭКОЛОГИЯ

Nurabaev B.K., Abajyldanov B.K.

SALTING GROUND WASTE OIL-FIELD WATERS

In work results of chemic-analytical researches засоления почв are resulted *by waste oil-field waters.*

Нұрабаев Б.Қ., Абайылданов Б.К.

ТОПЫРАҚТЫҢ МҰНАЙ ӨНДІРІСІНІҢ АҒЫНДЫ СУЛАРЫМЕН ЛАСТАНУЫ

Бұл жұмыста топырақтың мұнай өндірісінің ағынды суларымен ластануын анықтаудың химика-аналитикалық зерттеулер нәтижесі келтірілген.

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 (Cyr) 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

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., Дәулетьярова А.С., Қанатбаев 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 01.08.2010 г.
Печать трафаретная. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Тираж 500 экз.