

ISSN 2224-5227

2012•1

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

БАЯНДАМАЛАРЫ

ДОКЛАДЫ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



REPORTS OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Бас редактор
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Редакция алқасы:

ҚР ҰҒА-ның академиктері: **У.Қ. Бішімбаев, З.Д. Дүйсенбеков, Т.И. Есполов, Б.Т. Жұмағұлов, С.З. Зиманов, Т.Ә. Қожамқұлов, Т.Ә. Момынов, С.С. Сартаев, Д.Қ. Сүлеев, И.В. Северский**; ҚР ҰҒА-ның шетелдік мүшелері: Әзірбайжан ҰҒА-ның академигі **Керимов М.К.**, Украина ҰҒА-ның академигі **Гончарук В.В.**, РҒА-ның корреспондент мүшесі **Величкин В.И.**; экономика ғылымдарының докторы, проф. **Ж.М. Әділов**, медицина ғылымдарының докторы, проф. **А.А. Ақанов**, экономика ғылымдарының докторы, проф. **И.Қ. Бейсембетов**, заң ғылымдарының докторы, проф. **Е.А. Оңғарбаев**, химия ғылымдарының докторы **А.Т. Масенова** (жауапты хатшы)

МАЗМҰНЫ

Математика

<i>Уәлиев Г., Жомартов А. А.</i> Электр қозғалтқышының тоғы тұрақты машина-автоматтардың қозғалысының орнықтылығын зерттеу.....	5
<i>Жомартов А. А., Уәлиев Г.</i> Машина-автоматтың циклограммасы және механизмдер қозғалысының теңдеулерімен параметрлердің арасындағы байланыс.....	11
<i>Байжанов Б.С., Күлпешов Б.Ш.</i> О-ең төменгі анықтау саласы бойынша толыққанды деректер базасына сұрақ салу туралы.....	19
<i>Есенбаев Ж., Қарабалаева М., Шәріпбаев А.</i> Қазақ дауысты дыбыстарының геометриясын математикалық модельдеу.....	24

Химия

<i>Жұмаділлаева С.А., Баешов Ә.Б., Сайдахметова Д.С.</i> Бензой қышқылының гетерогенді катализатор қатысында гидразиолиз реакциясының кинетикасын зерттеу.....	33
<i>Нүркенов О.А., Фазылов С.Д., Молдахметов З.М., Жұрынов М.Ж.</i> Ацетиленқұрамды алкалоид цитизиннің туындылары.....	38
<i>Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Ақұрпекова А.К.</i> HCeY-цеолитімен түрлердірілген Pd/AlNaHMM-катализаторындағы n-гексан изомеризациясы.....	45
<i>Дүзбаева Н.А., Қаршағұлова А.Т., Насиров Р.</i> Құрамында әртүрлі ядролары бар элементорганикалық радикалдардың ЭПР-спектріндегі аса нәзік әсерлесуі (оқу-ғылыми тәжірибе).....	49

Жер туралы ғылымдар

<i>Ниценко А.В., Храпунов В.Е., Требухов С.А., Шендяпин А.С., Қасымжанова А.Қ.</i> Никель диорсенидін (NiAs ₂) сульфидтендіру үрдісіндегі оның термиялық ыдырауы.....	54
---	----

Биология

<i>Жолдыбаева Б., Алтыбаева Н.А., Айымбетов Р.С., Смайылов Б., Мұхитдинов Н.М., Бисенбаев А.Қ.</i> Қазақстанның Іле-Балқаш аймағындағы <i>Berberis iliensis</i> популяциясының генетикалық полиморфизмін бағалау.....	59
---	----

«Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан» I ISSN 2224-5227

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан (г. Алматы)
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5540-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 218-220, тел. 261-06-33, 272-13-19, 272-13-18

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Главный редактор
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

академики НАН РК: **В.К. Бишимбаев, З.Д. Дюсенбеков, Т.И. Есполов, Б.Т. Жумагулов, С.З. Зиманов, Т.А. Кожамкулов, Т.А. Муминов, С.С. Сартаев, Д.К. Сулеев, И.В. Северский**; иностранные члены НАН РК: академик НАН Азербайджана **Керимов М. К.**, академик НАН Украины **Гончарук В.В.**, член-корреспондент РАН **Величкин В. И.**; доктор экономических наук, проф. **Ж.М. Адилов**, доктор медицинских наук, проф. **А.А. Аканов**, доктор экономических наук, проф. **И.К. Бейсембетов**, доктор юридических наук, проф. **Е.А. Онгарбаев**, доктор химических наук **А.Т. Масенова** (ответственный секретарь)

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

<i>Уалиев Г., Джомартов А.А.</i> Исследование устойчивости движения машины-автомата с электродвигателем постоянного тока.....	5
<i>Джомартов А. А., Уалиев Г.</i> Связь между параметрами циклограммы машины-автомата и уравнениями движения механизмов.....	11
<i>Байжанов Б.С., Кулпешов Б.Ш.</i> О запросах баз данных над вполне о-минимальной областью определения.....	19
<i>Есенбаев Ж., Карабалаева М., Шарипбаев А.</i> Математическое моделирование. Геометрия казахских гласных.....	24

Химия

<i>Жумадиллаева С.А., Баешов А.Б., Сайдахметова Д.С.</i> Исследование кинетики реакции гидролиза бензойной кислоты в присутствии гетерогенного катализа.....	33
<i>Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Мулдахметов З.М., Журинов М.Ж.</i> Ацетиленсодержащие производные алкалоида цитизина.....	38
<i>Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Акурпекова А.К.</i> Изомеризация н-гексана на Pd/AlNaHMM-композитном катализаторе, модифицированном hcey-цеолитом.....	45
<i>Дузбаева Н.А., Қаршағұлова А.Т., Насиров Р.</i> Сверхтонкое взаимодействие в элементоорганических радикалах.....	49

Науки о земле

<i>Ниценко А.В., Храпунов В.Е., Требухов С.А., Шендяпин А.С., Касымжанова А.К.</i> Термическое разложение диарсенида никеля (nias ₂) в процессе его сульфидирования.....	54
--	----

Биология

<i>Джолдыбаева Б.С., Алтыбаева Н.А., Аимбетов Р.С., Смайлов Б.Б., Мухитдинов Н.М., Бисенбаев А.К.</i> Оценка генетического полиморфизма популяции <i>Berberis iliensis</i> Или-Балхашского региона Казахстана.....	59
--	----

Editor-in-chief

academician of NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

Editorial staff:

academicians of NAS of the RK: **V.K. Bishimbaev, Z.D. Duisenbekov, T.I. Espolov, B.T. Zhumagulov, S.Z. Zimanov, T.A. Kozhamkulov, T.A. Muminov, S.S. Sartayev, D.K. Suleev, I.V. Seversky**; foreign members of the NAS of RK: academician of the NAS of Azerbaijan **Kerimov M. K.**, academician of the NAS of Ukraine **Goncharuk V.V.**, corresponding member of the RAS **Velichkin V.I.**; doctor of economic sciences, prof. **Zh.M. Adilov**, doctor of medical sciences, prof. **A.A. Akanov**, doctor of economic sciences, prof. **I.K. Beisembetov**, doctor of juridical sciences, prof. **E.A. Ongarbaev**, doctor of chemistry sciences **A.T. Masenovs** (secretary)

CONTENTS

Mathematics

<i>Ualiyev G., Dzhomartov A.A.</i> Research of stability of movement of the car-automatic device with the electric motor of a direct current.....	5
<i>Dzhomartov A.A., Ualiyev G.</i> Communication between parameters ciclogrammas of cars-automatic devices and the equations of movement of mechanisms.....	11
<i>Baizhanov B.S., Kulpeshov B.Sh.</i> About inquiries of databases above quite about-minimal a range of definition.....	19
<i>Esenbayev Zh., Karabalayeva M., Sharipbayev A.</i> Geometry of the Kazakh vowels.....	24

Chemistry

<i>Zhumadillayeva S.A., Bayeshov A.B., Saidakhmetova D.S.</i> Research of kinetics reactions of hydrazinolysis benzoic acids at presence of the heterogeneous catalyst.....	33
<i>Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Muldahmetov Z.M., Zhurinov M.Zh.</i> Acetylene derivatives of Cytisus laburnum.....	38
<i>Volkova L.D., Zakarina N.A., Akurpekova A.K.</i> Isomerization of n-hexane on the Pd/AlNaHMM-composit catalyst modified by hcey-zeolite.....	45
<i>Duzbayeva N.A., Karshagulova A.T., Nasirov R.</i> Superthin interoperability in elementorganic radicals.....	49

Earth science

<i>Nitsenko A.V., Hrapunov V.E., Trebuhov S.A., Shendiapin A.S., Kasymzhanova A.K.</i> Thermal decomposition diarsenid nickeline (nias2) during it sulfide.....	54
---	----

Biology

<i>Dzholdybaeva B.S., Altybaeva N.A., Ayimbetov R.S., Smailov B.B., Mukhitdinov N.M., Bisenbayev A.K.</i> Assessment of genetic polymorphism of a population berberis iliensis or-balkhash region of Kazakhstan.....	59
--	----

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ДВИЖЕНИЯ МАШИНЫ-АВТОМАТА С ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

ИММаш им. У.А. Джолдасбекова МОН РК, Алматы

Движение машины-автомата описывается сложными системами нелинейных дифференциальных уравнений. В связи с тем, что нелинейные методы управления, разработанные для многомерных систем, часто оказываются несостоятельными в задачах управления машин-автоматов, ввиду сложности получения математической модели, описывающей ее динамику, которая очень точно воспроизводит динамику машины-автомата. Поскольку разработка точной математической модели сопряжена с большими трудностями, то исследование устойчивости возмущенного движения машины-автомата позволяет получить стабилизирующие управления.

В работе рассмотрена задача устойчивости и стабилизации движения машины-автомата с электрическим двигателем постоянного тока с постоянным возбуждением и малой индуктивностью якоря. Рассмотрена задача устойчивости и стабилизации движения машины-автомата с электрическим двигателем постоянного тока с независимым возбуждением. Исследования на устойчивость относительно положения равновесия проведены на основе второго метода Ляпунова. Получено управляющее воздействие для стабилизации движения относительно положения равновесия.

Будем рассматривать динамическую модель машины-автомата (МА), представляющей собой систему, состоящую из звеньев, которые обладают определенными массовыми и инерционными характеристиками. Для описания такой системы могут быть использованы различные методы, в том числе второй закон Ньютона, принцип Даламбера, принцип наименьшего принуждения Гаусса, принцип стационарного действия Гамильтона. Мы будем пользоваться уравнениями Лагранжа второго рода, которые наиболее удобны при описании динамики подобного типа объектов.

Математические модели МА обычно представляют собой очень сложные системы нелинейных дифференциальных уравнений. Поэтому современные модели управления, основанные на теории линейных систем, не могут быть эффективно использованы для управления МА. Нелинейные методы управления, разработанные для многомерных систем, часто оказываются несостоятельными в задачах управления МА, так как для их применения необходимо располагать математической моделью, которая очень точно воспроизводит динамику МА. Поскольку разработка точной математической модели сопряжена с большими трудностями, то исследование устойчивости возмущенного уравнения представляется важной задачей.

Уравнения Лагранжа второго рода, как известно, имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial E}{\partial q_k} = Q_k, \quad k = \overline{1, n} \quad (1)$$

где $E = T - \Pi$ – функция Лагранжа системы, T – кинетическая энергия системы, Π – потенциальная энергия системы, q_k – обобщенные координаты, \dot{q}_k – обобщенные скорости, Q_k – обобщенные силы.

В частности, кинетическая энергия T имеет вид: $T = \frac{1}{2} \dot{\bar{q}}^* J(\bar{q}) \dot{\bar{q}}$

где $\bar{q} = (q_1, \dots, q_n)^T$, $\dot{\bar{q}}^* = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)^T$, $J(\bar{q})$ – симметрическая положительно-определенная матрица моментов инерции.

Потенциальная энергия $\Pi = \Pi(\bar{q})$, и $\frac{\partial \Pi(\bar{q})}{\partial \dot{q}_k} = 0$, $k = \bar{1}, n$

Введем следующие векторы:

$$\bar{G}(\bar{q}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Pi}{\partial q_1} \\ \dots \\ \frac{\partial \Pi}{\partial q_n} \end{pmatrix}, \quad \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial q_1} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial q_n} \end{pmatrix}, \quad \bar{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ \dots \\ \bar{Q}_n \end{pmatrix},$$

Тогда уравнение движения (1) в векторной форме примет следующий вид:

$$J(\bar{q})\ddot{\bar{q}} + \dot{J}(\bar{q})\dot{\bar{q}} - \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} + \bar{G}(\bar{q}) = \bar{Q} \quad (2)$$

Электрические двигатели постоянного тока широко применяются в различных отраслях промышленности. Значительное распространение электродвигателей постоянного тока объясняется их ценными качествами: высокими пусковым, тормозным и перегрузочным моментами, сравнительно высоким быстродействием, что важно при реверсировании и торможении, возможностью широкого и плавного регулирования частоты вращения. Электродвигатели постоянного тока используют для регулируемых приводов, например, для приводов различных станков и механизмов. Мощности этих электродвигателей достигают сотен киловатт. В связи с автоматизацией управления производственными процессами и механизмами расширяется область применения маломощных двигателей постоянного тока общего применения мощностью от единиц до сотен ватт.

Случай 1. Рассмотрим динамику МА в предположении, что в качестве приводов используются электрические двигатели постоянного тока с постоянным возбуждением и малой индуктивностью якоря. Тогда уравнения (2) могут быть записаны в виде:

$$(J_0 + J(\bar{q}))\ddot{\bar{q}} + (\dot{J}(\bar{q}) + B_0)\dot{\bar{q}} - \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} + \bar{G}(\bar{q}) = T_0 \bar{u}, \quad (3)$$

где J_0, B_0, T_0 – постоянные диагональные матрицы:

$$J_0 = \begin{pmatrix} J_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & J_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & J_{nn} \end{pmatrix}, \quad B_0 = \begin{pmatrix} B_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & B_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & B_{nn} \end{pmatrix}, \quad T_0 = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & T_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & T_{nn} \end{pmatrix}$$

\bar{u} – вектор входных напряжений.

Для решения задачи стабилизации движения относительно положения равновесия $(\bar{q}^0, \dot{\bar{q}}^0)$ можно использовать управляющее воздействие $\bar{u}(t)$ вида:

$$\bar{u}(t) = T_0^{-1} \bar{G}(\bar{q}(t)) - \bar{A}(\bar{q}(t) - \bar{q}^0) - \bar{B}\dot{\bar{q}}(t) \quad (4)$$

Управление такого вида легко применить на практике, так как A и B матрицы могут быть выбраны диагональными. Величину слагаемого $T_0^{-1} \bar{G}(\bar{q}(t))$ – компенсирующего влияние гравитационных сил, легко вычислить в реальном времени, поскольку каждая компонента вектора $\bar{G}(\bar{q}(t))$ является элементарной арифметической комбинацией тригонометрических функций от обобщенных координат, которые характеризуют вращательные движения звеньев МА и линейных функций от обобщенных координат, характеризующих поступательные движения звеньев.

Уравнение замкнутого контура управления, который возникает при использовании управления (4), получается подстановкой (4) в (3) и имеет вид

$$\left. \begin{aligned} (J_0 + J(\bar{q}))\ddot{\bar{q}} + (J(\bar{q}) + B)\dot{\bar{q}} - \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} + A(\bar{q} - \bar{q}^0) &= 0 \\ B = B_0 + T_0 \bar{B}, \quad A = T_0 \bar{A} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Для доказательства устойчивости положения равновесия $(\bar{q}^0, \dot{\bar{q}}^0 = 0)$ рассмотрим функцию Ляпунова вида:

$$V(\bar{q}, \dot{\bar{q}}) = \frac{1}{2} \dot{\bar{q}}^T (J_0 + J(\bar{q})) \dot{\bar{q}} + \frac{1}{2} (\bar{q} - \bar{q}^0)^T A (\bar{q} - \bar{q}^0) = 0, \quad (6)$$

для которой оказывается справедливым неравенство

$$\dot{V} = -\dot{\bar{q}}^T B \dot{\bar{q}} \leq 0$$

Причем $\dot{V} \equiv 0$ только лишь при $\bar{q}^0, \dot{\bar{q}}^0 = 0$. Следовательно, все условия теоремы Ляпунова об устойчивости и все условия теоремы Барбашина-Красовского об устойчивости в целом выполнены. Первым слагаемым функции Ляпунова (6) является кинетическая энергия системы (5), второе слагаемое отражает влияние на систему (5) вектора обратной связи по положению $A(\bar{q} - \bar{q}^0)$, который был искусственно введен в систему и занял место вектора потенциальных сил $\bar{G}(\bar{q})$.

Случай 2. Рассмотрим в качестве приводов электрические двигатели постоянного тока с независимым возбуждением и получаем их уравнения движения с помощью функции Лагранжа-Максвелла. Приведенный момент инерции J_{nk} и приведенный момент сил M_{nk} - заданные функции угла поворота якоря (ротора) электродвигателя. Обозначим индуктивность обмоток возбуждения и якоря через $\Lambda_{\text{ек}}, \Lambda_{\text{як}}$, взаимную индуктивность через M_k , токи в обмотках возбуждения и якоря соответственно через $i_{\text{ек}}, i_{\text{як}}$. Тогда функция Лагранжа-Максвелла получает вид:

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_k (\Lambda_{\text{ек}} i_{\text{ек}}^2 + \Lambda_{\text{як}} i_{\text{як}}^2 + 2M_k i_{\text{ек}} i_{\text{як}} + J_{nk} \dot{q}_k^2) \quad (7)$$

Пусть $i_{\text{ек}} = \text{const}$, тогда относительно обобщенных координат $\tilde{q}_k, i_{\text{як}}$ уравнения Лагранжа-Максвелла примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{\tilde{q}}_k} \right) - \frac{\partial \Lambda}{\partial \tilde{q}_k} &= -M_{nk} \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial i_{\text{як}}} \right) &= u_k - i_{\text{як}} R_{\text{як}}, \quad k = \overline{1, n} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где u_k - напряжение, приложенное к обмотке якоря, $R_{\text{як}}$ - сопротивление этой обмотки.

Введем передаточное число редуктора

$$m_k = \frac{\dot{q}_k}{\dot{\tilde{q}}_k}, \quad k = \overline{1, n}$$

Тогда по закону сохранения количества энергии

$$Q_k \cdot \dot{q}_k = M_{nk} \dot{\tilde{q}}_k, \quad k = \overline{1, n}, \quad \dot{\tilde{q}}_k = \frac{\dot{q}_k}{m_k}, \quad Q_k = \frac{M_{nk}}{m_k}, \quad k = \overline{1, n} \quad (9)$$

Для существующих конструкций электродвигателей постоянного тока можно полагать

$$\frac{dM_k}{dq_k} = N_k = \text{const}, \quad k = \overline{1, n} \quad (10)$$

Тогда с учетом (9), (10) функцию Лагранжа-Максвелла можно представить в виде

$$\tilde{\Lambda} = \frac{1}{2} \left(\bar{i}^T \Lambda_1 \bar{i} + \bar{l}^T(q) \bar{i} + \dot{\bar{q}}^T \Lambda_2(\bar{q}) \dot{\bar{q}} \right),$$

где

$$\Lambda_1 = \text{diag} \{ \Lambda_{s1}, \dots, \Lambda_{sn} \}, \Lambda_2 = \text{diag} \left\{ \frac{J_{n1}}{m_1}, \dots, \frac{J_{nn}}{m_n} \right\}$$

$$l(\bar{q}) = (M_1 \cdot i_{e1}, \dots, M_n \cdot i_{en})^T, i_k = i_{sk}, k = \overline{1, n}, \bar{i} = (i_1, \dots, i_n)$$

Тогда уравнение Лагранжа-Максвелла (8) можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \tilde{\Lambda}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \tilde{\Lambda}}{\partial q_k} &= -M_{nk} \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \tilde{\Lambda}}{\partial i_k} \right) &= u_k - i_k R_k, k = \overline{1, n} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Рассматривая совместно уравнения (2) и (11), получим систему:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial E}{\partial q_k} &= -\frac{1}{m_k} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \tilde{\Lambda}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \tilde{\Lambda}}{\partial q_k} \right] \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \tilde{\Lambda}}{\partial i_k} \right) &= u_k - i_k R_k, k = \overline{1, n} \end{aligned} \right\}$$

или

$$\left. \begin{aligned} (J(\bar{q}) + \tilde{\Lambda}_2(\bar{q}))\ddot{\bar{q}} + (\dot{J}(\bar{q}) + \dot{\tilde{\Lambda}}_2(\bar{q}))\dot{\bar{q}} - \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} - \frac{\partial \tilde{l}(\bar{q})}{\partial \bar{q}} \bar{i} - \frac{1}{2} \tilde{\Lambda}_2(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \bar{G}(\bar{q}) &= 0 \\ \tilde{\Lambda}_1 \frac{\partial \bar{i}}{\partial t} + \tilde{l}(\bar{q}) &= b\bar{u} - \tilde{R}\bar{i} \end{aligned} \right\}$$

где

$$\tilde{\Lambda}_2(\bar{q}) = \text{diag} \left\{ \frac{J_{n1}}{m_1^2}, \dots, \frac{J_{nn}}{m_n^2} \right\}, \tilde{\Lambda}_1 = \text{diag} \left\{ \frac{\Lambda_{21}}{m_1}, \dots, \frac{\Lambda_{nn}}{m_n} \right\},$$

$$\tilde{l}(\bar{q}) = \left(\frac{M_1 \cdot i_{e1}}{m_1}, \dots, \frac{M_n \cdot i_{en}}{m_n} \right)^T, b = \text{diag} \left\{ \frac{1}{m_1}, \dots, \frac{1}{m_n} \right\}$$

$$\tilde{R} = \text{diag} \left\{ \frac{R_1}{m_1}, \dots, \frac{R_n}{m_n} \right\}$$

Положим $K = \frac{\partial \tilde{l}(\bar{q})}{\partial \bar{q}}$, $\bar{J}(\bar{q}) = J(\bar{q}) + \tilde{\Lambda}_2(\bar{q})$

Тогда окончательно получим уравнение движения МА в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \bar{J}(\bar{q})\ddot{\bar{q}} + \dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} - \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} - K\bar{i} - \frac{1}{2} \dot{\tilde{\Lambda}}_2(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \bar{G}(\bar{q}) &= 0 \\ \tilde{\Lambda}_1 \frac{d\bar{i}}{dt} + K\dot{\bar{q}} &= b\bar{u} - \tilde{R}\bar{i} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Рассмотрим условия устойчивости положения равновесия $(\bar{q}_0, \dot{\bar{q}}^0 = 0, \bar{i}^0 = 0)$ системы (12).

Из системы (12) имеем:

$$\bar{J}(\bar{q})\ddot{\bar{q}} + \dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} - \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} - K\tilde{R}^{-1}(b\bar{u} - \tilde{\Lambda}_1 \frac{d\bar{i}}{dt} - K\dot{\bar{q}}) - \frac{1}{2} \dot{\tilde{\Lambda}}_2(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \bar{G}(\bar{q}) = 0$$

Стабилизирующее управление \bar{u} выберем в виде:

$$\bar{u} = b^{-1} \left[\tilde{\Lambda}_1 \frac{d\bar{i}}{dt} - \tilde{R} K^{-1} C(\bar{q} - \bar{q}^0) + \tilde{R} K^{-1} \bar{G}(\bar{q}) \right]$$

где C, \tilde{R} – симметрические положительно-определенные матрицы. Тогда замкнутая система примет вид:

$$\bar{J}(\bar{q})\ddot{\bar{q}} + \dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} - \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} + K\tilde{R}^{-1}K\dot{\bar{q}} + C(\bar{q} - \bar{q}^0) - \frac{1}{2}\dot{\tilde{\Lambda}}_2(\bar{q})\dot{\bar{q}} = 0 \left. \vphantom{\frac{\partial T}{\partial \bar{q}}} \right\}$$

В качестве функции Ляпунова возьмем функцию:

$$V = \frac{1}{2}\dot{\bar{q}}^T \bar{J}(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \frac{1}{2}(\bar{q} - \bar{q}^0)^T C(\bar{q} - \bar{q}^0)$$

Полная производная от V по t в силу системы (12) будет равна:

$$\begin{aligned} \dot{V} &= \dot{\bar{q}}^T \bar{J}(\bar{q})\ddot{\bar{q}} + \frac{1}{2}\dot{\bar{q}}^T \dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \dot{\bar{q}}^T C(\bar{q} - \bar{q}^0) = \\ &= \dot{\bar{q}}^T \left[-\dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} - K\tilde{R}^{-1}K\dot{\bar{q}} - C(\bar{q} - \bar{q}^0) + \frac{1}{2}\dot{\tilde{\Lambda}}_2(\bar{q})\dot{\bar{q}} \right] + \\ &+ \frac{1}{2}\dot{\bar{q}}^T \dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \dot{\bar{q}}^T C(\bar{q} - \bar{q}^0) = -\dot{\bar{q}}^T K\tilde{R}^{-1}K\dot{\bar{q}} \leq 0 \end{aligned}$$

Нетрудно показать, что $\dot{V} \equiv 0$ только лишь при $\bar{q} = \bar{q}^0$.

Частный случай. Рассмотрим частный случай, когда в системе (12) потенциальная энергия Π имеет вид:

$$\Pi = \frac{1}{2}(\bar{q} - \bar{q}^0)^T \cdot \Pi_0(\bar{q} - \bar{q}^0)$$

где Π_0 – симметрическая положительно-определенная постоянная пхп матрица и $G(\bar{q}) = \Pi_0(\bar{q} - \bar{q}^0)$.

Управление \bar{u} выберем в виде $\bar{u} = -R_0\bar{i}$, где $R_0 = \text{diag}\{R_{01}, \dots, R_{0n}\} \succ 0$.

В качестве функции Ляпунова возьмем функцию

$$V = \frac{1}{2}\dot{\bar{q}}^T \bar{J}(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \frac{1}{2}\bar{i}^T \tilde{\Lambda}_1 \bar{i} + \frac{1}{2}(\bar{q} - \bar{q}^0)^T \Pi_0(\bar{q} - \bar{q}^0)$$

Полная производная от V по t в силу системы (12) будет равна:

$$\begin{aligned} \dot{V} &= \dot{\bar{q}}^T \bar{J}(\bar{q})\ddot{\bar{q}} + \frac{1}{2}\dot{\bar{q}}^T \dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \bar{i}^T \tilde{\Lambda}_1 \frac{\partial \bar{i}}{\partial t} + \dot{\bar{q}}^T \Pi_0(\bar{q} - \bar{q}^0) = \\ &= \dot{\bar{q}}^T \left[\bar{J}(\bar{q})\ddot{\bar{q}} + \frac{\partial T}{\partial \bar{q}} + K\bar{i} + \frac{1}{2}\dot{\tilde{\Lambda}}_1(\bar{q})\dot{\bar{q}} - G_0(\bar{q} - \bar{q}^0) \right] + \\ &+ \frac{1}{2}\dot{\bar{q}}^T \dot{\bar{J}}(\bar{q})\dot{\bar{q}} + \bar{i}^T \left[-K\dot{\bar{q}} - R_0\bar{i} - R\bar{i} \right] + \dot{\bar{q}}^T \Pi_0(\bar{q} - \bar{q}^0) = \bar{i}^T (R_0 + R)\bar{i} < 0 \end{aligned}$$

Отсюда получим также устойчивость положения равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляпунов А.М. Общая задача устойчивости движения. М.- Л., Гостехиздат, 1950, 472 с.
2. Liapunov A.M. Obshchaya zadacha ustoichivosti dvizhenia. M.- L., Gostekhizdat, 1950, 472 s. (in Russ.)

Уалиев Г., Жомартов А. А.

ЭЛЕКТР ҚОЗҒАЛТҚЫШЫНЫҢ ТОҒЫ ТҰРАҚТЫ МАШИНА- АВТОМАТТАРДЫҢ
ҚОЗҒАЛЫСЫНЫҢ ОРНЫҚТЫЛЫҒЫН ЗЕРТТЕУ

Академик Ө.А.Жолдасбеков атындағы механика және машинатану Институты, Алматы

Машина-автоматтардың қозғалысы сызықты емес дифференциалдық теңдеулердің күрделі жүйесімен суреттеледі. Машина-автоматтардың динамикасын дәл шығаратын математикалық модельдер алудың қиын болуына байланысты машина-автоматтарды басқаруға, көп өлшемді жүйелер үшін жасалған басқарудың сызықты емес әдістерінің шамасы жиі келмей жатады. Нақты математикалық модельді жасау қаншалықты қиын болғанымен де, зерттеу жұмысы машина-автоматтар қозғалысының орнықтылығын тұрақты түрде басқаруға мүмкіндік туғызады.

Бұл жұмыста аз индуктивті якордың үнемі өршітіп тұратын тоғы тұрақты электр қозғалтқышы бар машина-автоматтардың қозғалысын орнықтыру мен тұрақтандыру есептері қарастырылды.

Өршуі тәуелсіз электр қозғалтқышының тоғы тұрақты машина-автоматтардың қозғалысын тұрақтандыру мен орнықтыру есептері қарастырылды. Тепе-теңдік жағдайына салыстырмалы түрде орнығуды зерттеу Ляпуновтың 2-ші әдісі негізінде жасалды. Тепе-теңдік жағдайына салыстырмалы қозғалысын тұрақтандыру үшін басқарушы әсерлер алынды.

Ualiev G., Jomartov A.A.

INVESTIGATION OF THE STABILITY OF MOTION
OF MACHINE-AUTOMATON WITH DC MOTOR

IMME named U.A Dzholdasbekov MES, Almaty

Movement of the machine, the machine is described by complex systems of nonlinear differential equations. Due to the fact that the nonlinear control methods developed for multidimensional systems often fall short in control of machine-automaton, given the difficulty of obtaining a mathematical model describing its dynamics, which very accurately reproduces the dynamics of the machine-gun. Since the development of an accurate mathematical model involves great difficulties, the study of the stability of the perturbed motion machine, the machine provides a stabilizing control.

In this paper we consider the problem of stability and stabilization of the machine-automaton with an electric DC motor with constant excitation and low-inductance armature. The problem of stability and stabilization of the machine-machine with an electric DC motor with independent excitation is researched. Studies on the stability of relative equilibrium position had been based on Lyapunov's second method. Received the control action to stabilize the motion with respect to the equilibrium position.

А. А. ДЖОМАРТОВ, Г. УАЛИЕВ

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ЦИКЛОГРАММЫ МАШИНЫ-АВТОМАТА И УРАВНЕНИЯМИ ДВИЖЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ

Институт механики и машиноведения им. У. А. Джолдасбекова, г. Алматы

Разработана векторная модель циклограммы машины-автомата на основе представления циклограммы в виде векторных многоугольников, сохранив при этом наглядность существующих линейных циклограмм, которая позволяет решать различные динамические задачи за счет изменения параметров циклограммы его механизмов.

Установлена связь между уравнениями, описывающими совместную работу механизмов машины-автомата и уравнениями динамики через функции положения и передаточные функции механизмов.

Циклограмма машины выражает последовательность операций, выполняемых механизмами в зависимости от углового перемещения главного вала. Циклограмма дает возможность определить состояние покоя или движения каждого исполнительного органа при любом положении главного вала. От правильного синтеза циклограммы зависит производительность и надежность машины-автомата [2]. Поэтому вопросам проектирования циклограмм посвящено много научных работ. Подробный анализ работ по теории циклограммирования, выполненных до 1965 года, приведен в работе [1]. Циклограммирование современных машин-автоматов [1] требует учета физических свойств обрабатываемых материалов, температурных условий, упругости звеньев, точности изготовления и монтажа деталей, накопления и использования информации в процессе обработки при наличии обратных связей.

Различаются круговые, прямоугольные, линейные, синхронные, синангулярные в зависимости от способа графического изображения [1].

Л. В. Петрокас [1] выполнил динамический анализ циклограмм наборных полуавтоматов, причем совмещение экспериментальных динамограмм с циклограммами позволило определить производственные сопротивления, зависящие от технологических факторов.

Ограниченность всех указанных графических способов изображения циклограмм заключается в том, что они не несут достаточной информации, необходимой для перестройки циклограммы. Указанные циклограммы могут использоваться только при наладке машин, но не позволяют построить алгоритм перестройки циклограмм, пригодный для реализации на ЭВМ.

Наиболее современными методами моделирования циклограмм являются два метода: сетевой [3] и представление циклограмм в виде *связанного ориентированного графа* [4].

Для выявления взаимосвязей между движениями исполнительных органов сложных машин-автоматов и синтеза рациональной циклограммы, строят безмасштабную модель машинного технологического процесса [4] по типу систем сетевого планирования и управления. Недостатками сетевого метода являются плохая наглядность, непригодность алгоритма оптимизации, основанного на системах сетевого планирования и управления для циклически работающих механизмов, не отражаются необходимые взаимоотношения для перестройки циклограмм.

Указанные недостатки устранены в работе [4], где циклограмму машины представляют в виде связанного ориентированного *графа*, сохранив при этом наглядность существующих линейных циклограмм и главное достоинство графов – использование ЭВМ для их обработки. Недостатками данного метода являются отсутствие учета связей по перемещениям исполнительных органов механизмов, учета точности изготовления и работы механизмов при синтезе циклограммы. За критерий оптимизации циклограммы выбирается только цикловая производительность машины-автомата.

Анализ приведенных методов синтеза и анализа циклограммы механизмов машины-автомата показал необходимость дальнейшего развития методов оптимизации циклограммы с учетом точности изготовления и работы механизмов машины-автомата, связей по перемещениям исполнительных органов механизмов, динамики механизмов машины-автомата.

Векторная модель циклограммы механизмов машины-автомата.

Циклограмму машины-автомата можно представить в виде векторных многоугольников [5], сохранив при этом наглядность существующих линейных циклограмм и возможности использования ЭВМ для оптимизации циклограмм механизмов машин с учетом точности их изготовления и работы, а также взаимодействия механизмов друг с другом. Для получения математической модели о взаимодействии механизмов машины-автомата друг с другом введем вместо отрезков линейной циклограммы вектора (рис.1), последовательно соединенные между собой, причем вектора направлены последовательно от одного положения к другому – обозначим вектора буквой $\vec{\ell}_{ij}$, n – число механизмов, i – номер механизма, j – номер положения i -го механизма, m_j – число положений i – го механизма.

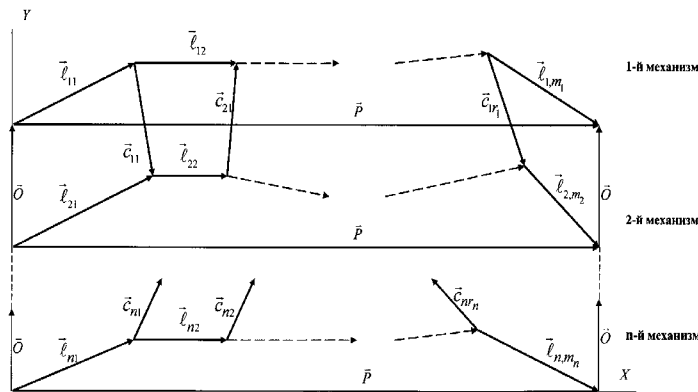


Рис. 1. Векторная модель циклограммы машины-автомата

Причем проекция векторов $\vec{\ell}_{ij}$ на ось X характеризует α_{ij} – фазовые углы срабатывания механизмов, а проекция на ось Y указывает величину хода δ_{ij} j -го положения i – го механизма, которую вводим как безразмерную величину

$$\delta_{ij} = \frac{S_{ij}}{S_{\max}}, \quad S_{\max} = \max S_{ij}, \quad i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m_i,$$

где S_{ij} – ход j – го положения i – го механизма (размерная величина); Введем вектор \vec{P} , соединяющий точки начала и конца цикла. Проекция вектора \vec{P} на ось X равна 2π , на ось Y равна нулю. При исследовании циклограммы машины-автомата необходимо учитывать технологические и конструктивные ограничения, т.е. точность изготовления и работы механизмов, а также взаимосвязь работы механизмов между собой. Взаимодействие механизмов друг с другом отразим в виде векторов связи \vec{c}_{ik} , где $k = 1, \dots, r_i$, r_i - число векторов связи i – го механизма, выходящих из какого-либо j – го положения. Направление векторов связи, которые указывают на последовательность срабатывания механизмов. Проекция векторов связи на ось X характеризует величину запаздывания срабатывания механизма, а проекция на ось Y – разность между максимальными перемещениями механизмов.

Наложим циклограммы механизмов друг на друга при помощи нулевых векторов O (рис.1), соединяющих граничные точки циклограммы механизмов по оси Y.

Составим систему векторных уравнений, описывающих работу механизмов машины-автомата в соответствии (рис. 1).

$$\sum_{j=1}^{m_i} \vec{\ell}_{ij} = \vec{P}, i = 1, \dots, n, \quad \vec{c}_{ik} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} b_{ij} \cdot \vec{\ell}_{ij}$$

где
$$b_{ij} \in \{0, \pm 1\}. \quad (1)$$

Векторные уравнения (1) описывают совместную работу механизмов машины-автомата. Спроецируем векторные уравнения (1) на оси X и Y.

$$\sum_{j=1}^{m_i} \alpha_{ij} = 2\pi, \quad \sum_{j=1}^{m_i} \delta_{ij} = 0, \quad c_{ik}^x = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} b_{ij} \alpha_{ij}, \quad c_{ik}^y = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} b_{ij} \delta_{ij}, \quad (2)$$

На фазовые углы срабатывания механизмов α_{ij} и хода δ_{ij} механизмов накладываем ограничения

$$\alpha_{ij} \geq \alpha_{ij}^m, \quad \delta_{ij}^g \geq \delta_{ij} \geq \delta_{ij}^h, \quad (3)$$

где α_{ij}^m – минимально допустимые фазовые углы срабатывания, определяемые из условия работоспособности механизмов, $\delta_{ij}^g, \delta_{ij}^h$ – верхний и нижний пределы назначаемые конструктором.

На проекции векторов связи накладываем ограничения

$$c_{ik}^{xg} \geq c_{ik}^x \geq c_{ik}^{xh}, \quad c_{ik}^{yg} \geq c_{ik}^y \geq c_{ik}^{yh}, \quad (4)$$

где $c_{ik}^{xh} = e_{ik}^x + \Delta c_{ik}^x$, $c_{ik}^{yh} = e_{ik}^y + \Delta c_{ik}^y$; e_{ik}^x, e_{ik}^y – минимально допустимые проекции векторов связи, определяемые из технологических условий, $\Delta c_{ik}^x, \Delta c_{ik}^y$ – погрешность проекции векторов связи, c_{ik}^{xg}, c_{ik}^{yg} – верхние ограничения, накладываемые конструктором.

Уравнения (2) и ограничения (3,4) описывают совместную работу механизмов (циклограмму) машины-автомата.

При установившемся движении машины-автомата с централизованной системой управления распределительный вал вращается с постоянной скоростью $\omega = const$, тогда возможен переход к временам срабатывания механизмов t_{ij} по формуле $t_{ij} = \alpha_{ij} / \omega$, а период цикла $T = 2\pi / \omega$.

Математическая модель движения машины-автомата с учетом циклограммы механизмов.

Машина-автомат содержит большое число механизмов, совместная согласованная работа которых определяет работоспособность машины. Циклограмма машины-автомата является достаточно сложной и от ее правильного построения, как показали исследования, существенно зависит ее динамика. Для того, чтобы было возможным влиять на динамику машины-автомата за счет перестройки ее циклограммы, необходимо выявить связь между дифференциальными уравнениями движения машины-автомата и уравнениями, описывающих ее циклограмму.

Рассмотрим данную связь на примере машины-автомата, состоящей из двигателя, от которого приводятся в движение через главный вал n -механизмов, динамическая модель которой представлена в виде параллельно-последовательной колебательной системы с n -механизмами с нелинейными функциями положения ведомых звеньев. Эти механизмы изображены в виде цепочки соответствующих дискретных упругих C_i , коэффициентов сопротивления β_i , инерционных J_i, I_i , момента двигателя $M_{об}$, моментов сопротивления M_i и кинематических элементов Π_i , $i = 1, \dots, n$, (рис. 2).

Для составления уравнения движения механизмов машины-автомата по динамической модели (рис. 2) воспользуемся уравнениями Лагранжа 2 рода с «лишними» координатами [6]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}_j} \right) - \frac{\partial T}{\partial \varphi_j} + \frac{\partial V}{\partial \varphi_j} = Q_j + \sum_{i=1}^m \lambda_i h_{ij}, \quad \sum_{j=1}^{m+n} h_{ij} \dot{\varphi}_j + h_i = 0, \quad (5)$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ n – обобщенных координат, λ_i – множители Лагранжа, h_{ij}, h_i – некоторые функции. T – кинетическая энергия голономной системы V – потенциальная энергия системы, Q_j – обобщенные силы,

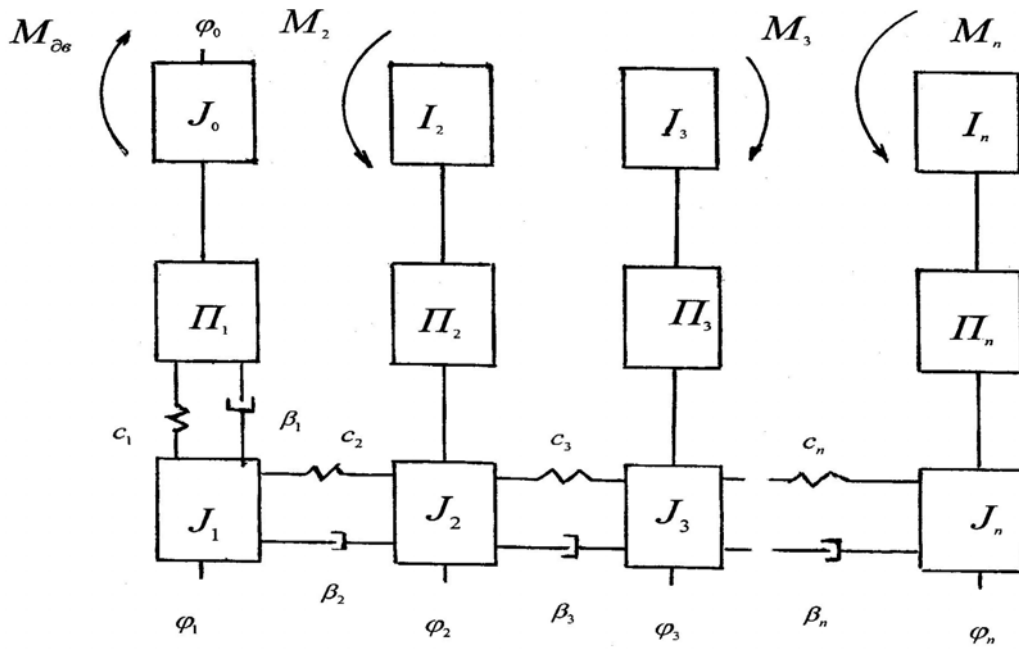


Рис.2. Динамическая модель машины-автомата

Для установления связи между уравнениями, описывающих совместную работу механизмов машины-автомата (2-4) и уравнениями динамики (5), запишем функции положения и передаточные функции механизмов машины-автомата в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \Pi_i &= \Pi_{i1} \cdot [1 - L(\varphi_i - \alpha_{i1})] + \sum_{j=2}^m \Pi_{ij} \left[1 - L\left(\varphi_i - \sum_{r=1}^j \alpha_{ir}\right) \right] \cdot L\left(\varphi_i - \sum_{r=1}^{j-1} \alpha_{ir}\right) \\ \Pi'_i &= \Pi'_{i1} [1 - L(\varphi_i - \alpha_{i1})] + \sum_{j=2}^m \Pi'_{ij} \left[1 - L\left(\varphi_i - \sum_{r=1}^j \alpha_{ir}\right) \right] \cdot L\left(\varphi_i - \sum_{r=1}^{j-1} \alpha_{ir}\right) \\ \Pi''_i &= \Pi''_{i1} [1 - L(\varphi_i - \alpha_{i1})] + \sum_{j=2}^m \Pi''_{ij} \left[1 - L\left(\varphi_i - \sum_{r=1}^j \alpha_{ir}\right) \right] \cdot L\left(\varphi_i - \sum_{r=1}^{j-1} \alpha_{ir}\right) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где $i = 1, \dots, n$, $L(x)$ – ступенчатая функция вида

$$L(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x \geq 0. \end{cases}$$

$\Pi_{ij}, \Pi'_{ij}, \Pi''_{ij}$ – функции положения, первая передаточная функция, вторая передаточная функция на участках фазовых углов срабатывания механизмов α_{ij} .

Выражение (6) устанавливает связь между уравнениями (5), описывающими динамику машины-автомата и уравнениями (2-4) циклограммы работы машины-автомата. Данный метод позволяет решать различные оптимизационные задачи, где в качестве варьируемых параметров используются фазовые углы α_{ij} и δ_{ij} хода циклограммы машины-автомата, что дает возможность улучшить их динамику только за счет изменения циклограммы механизмов.

В машиностроении широко используются машины-автоматы [7], в составе которых содержатся механизмы переменной структуры (МПС) с геометрическими связями. Перестройка МПС с геометрическими связями происходит при достижении некоторыми функциями от обобщенных коор-

динат определенных значений. Использование методов динамического анализа МПС предусматривает, как правило, проведение поинтервального анализа, при котором уравнения движения составляются между моментами изменения структуры механизма, при которых происходят скачки параметров МПС. В момент скачка процесс численного интегрирования останавливается, записываются новые начальные условия для параметров и после этого процесс возобновляется при новых условиях. Для одного МПС данный процесс осуществляется просто, однако, для машины-автомата, содержащего большое количество взаимосвязанных и совместно работающих по определенной программе МПС представляет собой большую сложность. В некоторых случаях порядок чередования интервалов не известен до начала анализа. Таким образом, приходится записывать уравнения и составлять программы вычислений для различных вариантов чередования интервала.

Связь между циклограммой машины-автомата с МПС и ее динамикой работы будем определять по формуле (6). Будем считать, что передаточные функции Π'_{ij}, Π''_{ij} непрерывны на фазовых углах срабатывания α_{ij} МПС, разрыв происходит в некоторых точках сопряжения Π'_{ij}, Π''_{ij} по циклограмме. В этих точках вместо ступенчатой функции $L(x)$ можно использовать ее представление в виде симметричной функции Хевисайда

$$L(x) = \begin{cases} 0, & x < 0. \\ 1/2, & x = 0. \\ 1, & x > 0 \end{cases}$$

и для применения стандартных программ численного интегрирования используем следующее представление функции $L(x)$

$$L(x) = \frac{1}{2} \frac{|x|^{2n+1} + x^{2n+1}}{|x|^{2n+1} + \frac{1}{2} [|x-\varepsilon|^{2n+1} - (x-\varepsilon)^{2n+1}]} = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ 1/2, & x = \varepsilon/2, \\ 1, & x \geq \varepsilon \end{cases}$$

где $\varepsilon > 0$ есть точная ширина перехода, n – выбирается из условия непрерывности производной.

Пример.

Покажем более подробно связь между циклограммой МА и динамикой ее механизмов на примере машины-автомата с двумя кулачковыми механизмами. Динамическая модель приведена на рис.3, где I_1, J_0, J_1, J_2 – приведенные моменты инерции механизмов, c_0, c_1 – жесткости валов, $\Pi_i(\varphi_i)$ – функции положения кулачковых механизмов, $\Pi'_i(\varphi_i)$ – первая передаточная функция кулачковых механизмов, $\Pi''_i(\varphi_i)$ вторая передаточная функция кулачковых механизмов.

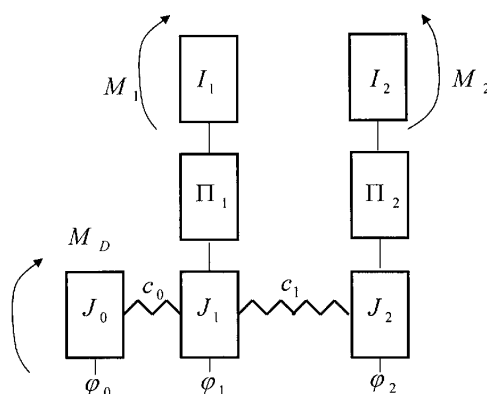


Рис. 3. Динамическая модель машины-автомата с двумя кулачковыми механизмами

Данная динамическая модель описывается следующими уравнениями

$$\left. \begin{aligned} J_0 \ddot{\varphi}_0 + c_1(\varphi_0 - \varphi_1) &= M_D, \\ (J_1 + I_1 \Pi_1'^2(\varphi_1)) \ddot{\varphi}_1 + I_1 \Pi_1'(\varphi_1) \Pi_1''(\varphi_1) \dot{\varphi}_1^2 + c_0(\varphi_1 - \varphi_0) + c_1(\varphi_1 - \varphi_2) &= -M_1 \Pi_1'(\varphi_1), \\ (J_2 + I_2 \Pi_2'^2(\varphi_2)) \ddot{\varphi}_2 + I_2 \Pi_2'(\varphi_2) \Pi_2''(\varphi_2) \dot{\varphi}_2^2 + c_2(\varphi_2 - \varphi_2) &= -M_2 \Pi_2'(\varphi_2) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где

$$\Pi_i'(\varphi_i) = \frac{d\Pi_i(\varphi_i)}{d\varphi_i}; \quad \Pi_i''(\varphi_i) = \frac{d^2\Pi_i(\varphi_i)}{d\varphi_i^2}; \quad i = 1, 2$$

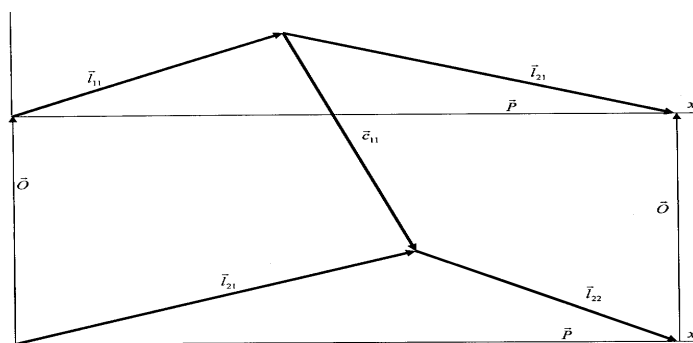


Рис.4. Векторная циклограмма машины-автомата с двумя кулачковыми механизмами

На рис.4 изображена векторная циклограмма машины-автомата, которая описывается следующими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \vec{l}_{11} + \vec{l}_{12} &= \vec{P} \\ \vec{l}_{21} + \vec{l}_{22} &= \vec{P} \\ \vec{c}_{21} &= \vec{l}_{21} - \vec{l}_{11} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Спроектируем (8) на оси x, y

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{11} + \alpha_{12} &= 2\pi \\ \alpha_{21} + \alpha_{22} &= 2\pi \\ c_{11}^x &= \alpha_{21} - \alpha_{11} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} \delta_{11} - \delta_{12} &= 0 \\ \delta_{21} - \delta_{22} &= 0 \\ c_{11}^y &= \delta_{21} - \delta_{11} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Накладываем ограничения на фазовые углы, ход механизмов и проекции векторов-связи

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ij} &\geq \alpha_{ij}^{\min} \\ \delta_{ij}^{\max} &\geq \delta_{ij} \geq \delta_{ij}^{\min} \\ c_{11}^{x\max} &\geq c_{11}^x \geq c_{11}^{x\min} \\ c_{11}^{y\max} &\geq c_{11}^y \geq c_{11}^{y\min} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Полученные выражения (9-11) позволяют варьировать фазовыми углами и ходами механизмов машины-автомата, не нарушая их нормальной работы.

Для установления связи между уравнениями, описывающих совместную работу механизмов машины-автомата (9-11) и уравнениями динамики (7), запишем функции положения и передаточные функции механизмов машины-автомата рис.5 в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \Pi_i &= \Pi_{i1} \cdot [1 - L(\varphi_i - \alpha_{i1})] + \Pi_{i2} [1 - L(\varphi_i - (\alpha_{i1} + \alpha_{i2}))] \cdot L(\varphi_i - \alpha_{i1}) \\ \Pi'_i &= \Pi'_{i1} \cdot [1 - L(\varphi_i - \alpha_{i1})] + \Pi'_{i2} [1 - L(\varphi_i - (\alpha_{i1} + \alpha_{i2}))] \cdot L(\varphi_i - \alpha_{i1}) \\ \Pi''_i &= \Pi''_{i1} \cdot [1 - L(\varphi_i - \alpha_{i1})] + \Pi''_{i2} [1 - L(\varphi_i - (\alpha_{i1} + \alpha_{i2}))] \cdot L(\varphi_i - \alpha_{i1}) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$i = 1, 2$

где

$$L(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x \geq 0. \end{cases}$$

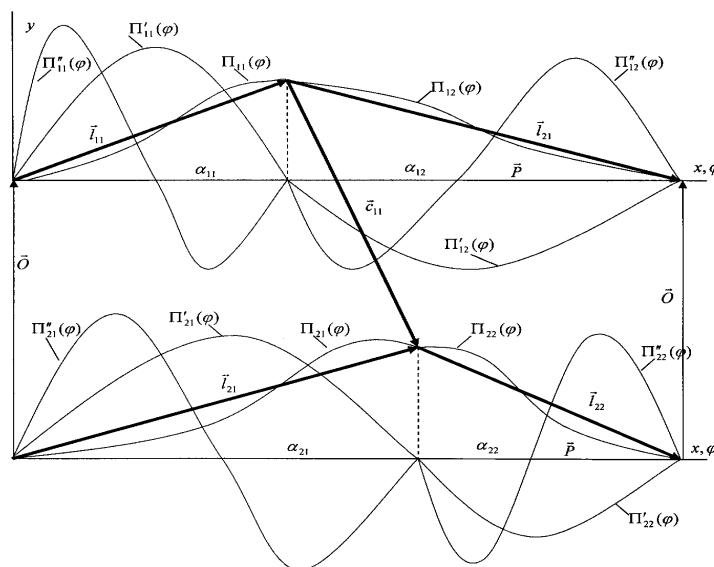


Рис.5

Представим обобщенные координаты φ_1 и φ_2 через безразмерные коэффициенты k_1, k_2

$$\varphi_1 = 2\pi k_1; \quad \varphi_2 = 2\pi k_2; \quad \text{где } k_1, k_2 \in [0, 1]$$

$$\Pi_{ij} = a_{ij}(k_i)\delta_{ij}, \quad \Pi'_{ij} = b_{ij}(k_i)\frac{\delta_{ij}}{\alpha_{ij}}, \quad \Pi''_{ij} = d_{ij}(k_i)\frac{\delta_{ij}}{\alpha_{ij}}, \quad i = 1, 2; \quad j = 1, 2; \quad (13)$$

$a_{ij}(k_i), b_{ij}(k_i), d_{ij}(k_i); i = 1, 2; j = 1, 2;$ – коэффициенты перемещения, скорости, ускорения i -го механизма в j -м положении.

Выражения (12,13) устанавливают связь между фазовыми углами срабатывания механизмов α_{ij} и величиной хода δ_{ij} механизмов с их функциями положения и передаточными функциями, которые явно входят в уравнения движения машины-автомата (7). Теперь в зависимости от выбранного критерия оптимизации, путем варьирования параметрами циклограммы α_{ij} и δ_{ij} , можно улучшить динамику машины-автомата.

Выводы

1. Разработана векторная модель циклограммы на основе представления циклограммы машины-автомата в виде векторных многоугольников, сохранив при этом наглядность существующих линейных циклограмм и возможности использования ЭВМ для оптимизации циклограмм механизмов машин с учетом точности их изготовления и работы, а также взаимодействия механизмов друг с другом.

2. Получена математическая модель машины-автомата с упругими звеньями и с учетом циклограммы ее механизмов. Получены уравнения связи между уравнениями, описывающих совместную работу механизмов машины-автомата и уравнениями динамики через функции положения и передаточные функции механизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрокас Л.В. Вопросы теории циклограммирования производственных машин и автоматических линий// Теория машин-автоматов и пневмоприводов.- М.: Машиностроение, 1970.- С.22-36.
2. Артоболевский И.И. Задачи теории машин и механизмов в развитии методов расчета и проектирования машин автоматического действия // Сессия АН СССР по научным проблемам автоматизации производства. Том VI, изд-во АН СССР, 1957. – С.345-350.
3. Цейтлин Г.В. Циклограммирование сложных технологических машин-автоматов// Машиноведение. – 1975. – №3. – С.49-53.
4. Новгородцев В.А. Представление цикловой диаграммы машины в виде графы// Теория механизмов и машин. – Харьков, 1982. – вып. 33. – С. 57-60.
5. Джомартов А.А., Ермолов А.А. Оптимизация циклограммы механизмов машины-автомата. Машиноведение. М. №6,1987. С. 42-45.
6. Вульфсон И.И. Динамические расчеты цикловых механизмов.-Л.: Машиностроение, 1976. – 328 с.
7. Уалиев Г, Джомартов А.А. Динамика механизмов ткацких станков-автоматов СТБ. -Алматы.- Тауар . 2003г. – 377с.

REFERENCES

1. Petrokas L.V. *Voprosy teorii ciklogrammirovaniya proizvodstvennyh mashin i avtomaticheskikh linij. Teorija mashin-avtomatov i pnevmoprivodov. M.: Mashinostroenie, 1970.- S.22-36.* (in Russ.)
2. Artobolevskij I.I. *Zadachi teorii mashin i mehanizmov v razvitii metodov rascheta i proektirovaniya mashin avtomaticheskogo dejstvija. Sessija AN SSSR po nauchnym problemam avtomatizacii proizvodstva. Tom VI, izd-vo AN SSSR, 1957. S.345-350.* (in Russ.)
3. Cejtin G.V. *Ciklogrammirovanie slozhnyh tehnologicheskikh mashin-avtomatov// Mashinovedenie. 1975. №3. S.49-53.* (in Russ.)
4. Novgorodcev V.A. *Predstavlenie ciklovoj diagrammy mashiny v vide grafa. Teorija mehanizmov i mashin. Har'kov, 1982. vyp. 33. S. 57-60.* (in Russ.)
5. Dzhomartov A.A., Ermolov A.A. *Optimizacija ciklogrammy mehanizmov mashiny-avtomata. Mashinovedenie. M. №6, 1987. S. 42-45.* (in Russ.)
6. Vul'fson I.I. *Dinamicheskie raschety ciklovyh mehanizmov. L.: Mashinostroenie, 1976. 328 s.* (in Russ.)
7. Ualiev G, Dzhomartov A.A. *Dinamika mehanizmov tkackih stankov-avtomatov STB. Almaty. Tauar . 2003g. – 377s.* (in Russ.)

Жомартов А. А., Уалиев Г.

МАШИНА-АВТОМАТТЫҢ ЦИКЛОГРАММАСЫ ЖӘНЕ МЕХАНИЗМДЕР ҚОЗҒАЛЫСЫНЫҢ ТЕНДЕУЛЕРІМЕН ПАРАМЕТРЛЕРДІҢ АРАСЫНДАҒЫ БАЙЛАНЫС

(Механика және машинатану институты, Алматы)

Механизмдердің циклограммасының параметрлерін әртүрлі динамикалық мәселелер өзгеріс есебінен шешуге мүмкіндік берген бұл көрнекілікте қазіргі сызықты циклограммаларды сақтап, векторлық көпбұрыштардың түріндегі циклограмма ұсынысының негізінде машинаның циклограммасының векторлық үлгісі зерттелген. Машина механизмдерінің бірлескен жұмыстары мен динамика тендеулерінің арасындағы жағдайдың функциясы және механизмдердің беріліс функциялары арқылы байланыс орнатылған.

Jomartov A. A., Ualiev G.

CONNECTION BETWEEN PARAMETERS CYCLOGRAM OF MACHINE –AUTOMATON AND EQUATIONS OF MOVEMENT OF MECHANISMS

(Institute of Mechanics & Mechanical Engineering, Almaty)

The vector model cyclogram mechanisms machine-automaton is developed on the basis of representation cyclogram as vector polygons, having saved thus presentation existing linear cyclogram, which allows to solve various dynamic tasks at the expense of change of parameters cyclogram of its mechanisms.

The connection between the equations of mechanisms, describing joint work, of the machine-automaton and equations of dynamics through functions of position and transfer functions of mechanisms is established.

Б.С. БАЙЖАНОВ*, Б.Ш. КУЛПЕШОВ**

О ЗАПРОСАХ БАЗ ДАННЫХ НАД ВПОЛНЕ О-МИНИМАЛЬНОЙ ОБЛАСТЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Институт проблем информатики и управления КН МОН РК,
*Институт математики, информатики и механики КН МОН РК,
**Международный университет информационных технологий

В настоящей работе доказана сводимость расширенных запросов к ограниченным над вполне о-минимальной областью определения баз данных, имеющей конечный ранг выпуклости.

В реляционной модели баз данных состояние базы данных понимается как конечная совокупность отношений между элементами. Имена отношений и их арности фиксируются и называются *схемой базы данных*. Отдельная информация, хранимая в отношениях данной схемы, называется *состоянием базы данных*. Хотя реляционные базы данных были придуманы для конечных совокупностей данных, часто удобно предполагать, что существует бесконечная *область определения* – например, целые или рациональные числа – так что элементы данных выбираются из этой области. Функции и отношения, определенные на всей области определения (например, $<$ и $+$), могут быть также использованы при запрашивании. Например, если в качестве языка запросов используется язык логики предикатов первого порядка, то запросы могут использовать как отношения базы данных, так и отношения области определения, при этом переменные изменяются на всей области определения.

Сигнатура реляционной структуры L есть непустое множество с отображением, присваивающим каждому реляционному символу в L отношение той же арности над этим множеством. Пусть M – бесконечная структура сигнатуры L . Здесь мы рассматриваем упорядоченные структуры. Это означает, что L включает бинарный реляционный символ $<$, интерпретация которого в M удовлетворяет аксиомам линейного порядка. Мы фиксируем схему базы данных SC и вводим следующие обозначения:

$$L_0 = \{<\}, L' = L_0 \cup SC, L'' = L \cup SC.$$

Запрос базы данных может быть формально определен как отображение, которое принимает состояние базы данных и производит новое отношение фиксированной арности над M . Мы рассматриваем два языка для запрашивания. Запросы первого языка есть формулы сигнатуры L' – мы называем их *ограниченными*. Запросы второго языка есть формулы сигнатуры L'' – мы называем их *расширенными*.

Определение 1. k -арный запрос Θ называется *локально генерическим над конечными состояниями*, если $\bar{a} \in \Theta$ тогда и только тогда, когда $\varphi(\bar{a}) \in \Theta(\varphi(s))$ для любого частичного $<$ -изоморфизма $\varphi : X \rightarrow M$, где $X \subseteq M$, для любого конечного состояния s над X и для любого k -кортежа \bar{a} в X .

Определение 2. Будем говорить, что полная теория T имеет *Свойство Изоляции*, если существует кардинал λ такой, что для любого псевдо-конечного множества A и для любого элемента a модели теории T существует $A_0 \subseteq A$ такое, что $|A_0| < \lambda$ и $\text{tp}(a / A_0)$ изолирует $\text{tp}(a / A)$.

Для произвольных подмножеств A, B структуры M пишут $A < B$, если $a < b$ всякий раз, когда $a \in A$ и $b \in B$. Если $A \subset M$ и $x \in M$, то пишут $A < x$, если $A < \{x\}$. Для произвольного полного 1-типа p через $p(M)$ обозначают множество реализаций типа p в M .

Открытым интервалом I в структуре M называется параметрически определенное подмножество структуры M вида $I = \{c \in M : M \models a < c < b\}$ для некоторых $a, b \in M \cup \{-\infty, \infty\}$, где $a < b$. Аналогично можно определить *замкнутые, полуоткрытые-полузамкнутые* и т.п. интервалы в M , так, что, произвольная точка структуры M является сама (тривиальным) замкнутым интервалом.

Подмножество A структуры M называется *выпуклым*, если для любых $a, b \in A$ и $c \in M$ всякий раз, когда $a < c < b$ следует, что $c \in A$. Очевидно, что любой интервал является выпуклым множеством, в то время как обратное в общем случае неверно.

Данная статья касается понятия *слабой о-минимальности*, впервые введенного М. Дикманном

в [1]. Слабо o -минимальная структура есть линейно упорядоченная структура $M = \langle M, =, <, \dots \rangle$ такая, что любое определимое (с параметрами) подмножество структуры M является объединением конечного числа выпуклых множеств в M . Такая структура M называется o -минимальной, если каждое определимое (с параметрами) подмножество структуры M является объединением конечного числа интервалов в M . Таким образом, слабая o -минимальность является обобщением o -минимальности. Ранг выпуклости формулы с одной свободной переменной введен в [2]. В частности, теория имеет ранг выпуклости 1, если не существует определимого (с параметрами) отношения эквивалентности с бесконечным числом выпуклых бесконечных классов. Очевидно, что o -минимальная теория имеет ранг выпуклости 1. А. Пиллэй и Ч. Стейнхорн доказали для o -минимальной теории как выполнимость Принципа Замены для алгебраического замыкания, так и плотность изолированных типов [3]. Для слабой o -минимальной теории как первое свойство, так и второе не имеют места в общем. В работе [4] введены вполне o -минимальные теории, являющиеся надклассом класса o -минимальных теорий, но наследующие многие их свойства. Отметим, что в работе [5] были полностью описаны счетно-категоричные вполне o -минимальные теории. В настоящей работе доказывается, что вполне o -минимальная теория конечного ранга выпуклости имеет Принцип Замены для алгебраического замыкания, а также представляются некоторые замечания по плотности изолированных типов. В качестве следствия мы получаем сводимость расширенных запросов к ограниченным над вполне o -минимальной областью определения, имеющей конечный ранг выпуклости.

Определение 3. [2] Пусть M – линейно упорядоченная структура, $\phi(x)$ – M -определимая формула с одной свободной переменной.

Ранг выпуклости формулы $\phi(x)$ ($RC(\phi(x))$) определяется следующим образом:

1) $RC(\phi(x)) = -1$, если $M \models \neg \exists x \phi(x)$

2) $RC(\phi(x)) \geq 0$, если $M \models \exists x \phi(x)$

3) $RC(\phi(x)) \geq 1$, если $\phi(M)$ бесконечно

4) $RC(\phi(x)) \geq \alpha + 1$, если существует параметрически определимое отношение эквивалентности

$E(x, y)$, такое, что существуют $b_i, i \in \omega$, которые удовлетворяют следующим условиям:

– Для любых $i, j \in \omega$, всякий раз, когда $i \neq j$, тогда $M \models \neg E(b_i, b_j)$

– Для любого $i \in \omega$ $RC(E(x, b_i)) \geq \alpha$

– Для любого $i \in \omega$ $E(M, b_i)$ выпукло и $E(M, b_i) \subset \phi(M)$

5) $RC(\phi(x)) \geq \delta$, если $RC(\phi(x)) \geq \alpha$ для всех $\alpha \leq \delta$ (δ предельный ординал). Если $RC(\phi(x)) = \alpha$ для некоторого α , мы говорим, что $RC(\phi(x))$ определяется. В противном случае (т.е. если $RC(\phi(x)) \geq \alpha$ для всех α) мы полагаем $RC(\phi(x)) = \infty$.

В следующих определениях M – слабо o -минимальная структура, $A, B \subseteq M$, $M - |A|^+$ -насыщенна, $p, q \in S_1(A)$ – неалгебраические.

Определение 4. [6] Будем говорить, что тип p не является слабо ортогональным типу q , если существуют A -определимая формула $H(x, y)$, элементы $\alpha \in p(M)$ и $\beta_1, \beta_2 \in q(M)$ такие, что $\beta_1 \in H(M, \alpha)$ и $\beta_2 \notin H(M, \alpha)$.

Лемма 5. ([6], Следствие 34 (iii)) Отношение не слабой ортогональности является отношением эквивалентности на $S_1(A)$.

Определение 6. [7] Будем говорить, что тип p не является почти ортогональным типу q , если существуют A -определимая формула $H(x, y)$, элементы $\alpha \in p(M)$ и $\beta_1, \beta_2 \in q(M)$ такие, что $H(M, \alpha) \neq \emptyset$ и $\beta_1 < H(M, \alpha) < \beta_2$.

Факт 7. Не почти ортогональность 1-типов влечет их не слабую ортогональность.

Определение 8. [7] Будем говорить, что слабо o -минимальная теория T является почти o -минимальной, если понятия слабой и почти ортогональности 1-типов совпадают.

Факт 9. Любая o -минимальная теория является почти o -минимальной.

Пример 10. Пусть $M = \langle M, =, <, U_1^1, U_2^1, R^2 \rangle$, где $\langle M, < \rangle$ имеет порядковый тип Q . Универсум M есть непересекающееся объединение U_1 и U_2 с условием $a < b$ всякий раз, когда $a \in U_1, b \in U_2$, и каждый предикат U_i не имеет концевых точек в M . Чтобы определить R , отождествим U_i с Q для каждого $i \leq 2$, и для любых $a \in U_1$ и $b \in U_2$, мы имеем $R(a, b) \Leftrightarrow b < a + \sqrt{2}$.

Можно доказать, что $\text{Th}(M)$ – слабо o -минимальная теория. Пусть $p := \{U_1\}, q := \{U_2\}$. Нетрудно

понять, что $p, q \in S_1(\emptyset)$, тип p почти ортогонален типу q , но тип p не слабо ортогонален типу q , т.е. $\text{Th}(M)$ не является почти о-минимальной.

Определение 11. [4] Будем говорить, что тип p не является *вполне ортогональным* типу q , если существует A -определимая биекция $f: p(M) \rightarrow q(M)$.

Определение 12. [4] Будем говорить, что слабо о-минимальная теория является *вполне о-минимальной*, если понятия слабой и вполне ортогональности 1-типов совпадают.

Факт 13. Любая о-минимальная теория является вполне о-минимальной.

Факт 14. Любая вполне о-минимальная теория является почти о-минимальной.

Факт 15. Отношение не вполне ортогональности является отношением эквивалентности на $S_1(A)$.

Пример 16. [8] Пусть $M = \langle M, =, <, P^1, f^1 \rangle$. Здесь P есть унарный предикат и f – унарная функция с $\text{Dom}(f) = \neg P$, $\text{Ran}(f) = P$ (поэтому формально M является 2-сортовой). Универсум структуры M есть непересекающееся объединение P и $\neg P$, где $x < y$ всякий раз, когда $x \in P$ и $y \in \neg P$. Для того, чтобы определить f , отождествим P с \mathbb{Q} (где \mathbb{Q} есть порядок рациональных чисел) и $\neg P$ с $\mathbb{Q} \times \mathbb{Q}$ (которое упорядочено лексикографически), и для любых $m, n \in \mathbb{Q}$ пусть $f(m, n) = n$.

Нетрудно доказать, что $\text{Th}(M)$ – почти о-минимальная теория. Пусть $p := \{\neg P\}$, $q := \{P\}$. Можно понять, что $p, q \in S_1(\emptyset)$, тип p не является почти ортогональным типу q , но в то же время тип p вполне ортогонален типу q , т.е. $\text{Th}(M)$ не является вполне о-минимальной. Очевидно, что Принцип Замены для алгебраического замыкания не имеет места в M .

Пример 17. Пусть $M = \langle M, =, <, U_1^1, U_2^1, E^2, R^2 \rangle$, где $\langle M, < \rangle$ имеет порядковый тип \mathbb{Q} . Универсум M есть непересекающееся объединение U_1 и U_2 такое, что $a < b$ всякий раз, когда $a \in U_1$, $b \in U_2$, и каждый предикат U_i не имеет концевых точек в M . Чтобы определить E и R , отождествим U_i с $\mathbb{Q} \times \mathbb{Q}$ (которое упорядочено лексикографически) для каждого $i \leq 2$, так, что для любых $(a_1, c_1), (a_2, c_2) \in U_1$ мы имеем $E((a_1, c_1), (a_2, c_2)) \Leftrightarrow a_1 = a_2$ и для любых $(a, c) \in U_1$ и $(b, d) \in U_2$ мы имеем

$$R((a, c), (b, d)) \Leftrightarrow b < a \vee [b = a \wedge d < c + \sqrt{2}].$$

Нетрудно доказать, что $\text{Th}(M)$ также является почти о-минимальной. Пусть $p := \{U_1\}$, $q := \{U_2\}$. Легко понять, что тип p не является почти ортогональным типу q , но в то же время тип p вполне ортогонален типу q , т.е. данная теория также не является вполне о-минимальной. Заметим, что данная теория имеет тривиальное алгебраическое замыкание и поэтому Принцип Замены для алгебраического замыкания имеет место в любой модели данной теории.

Лемма 18. Пусть M – линейно упорядоченная структура, $\text{Th}(M)$ – счетно-категоричная, $A \subseteq M$, $a, b \in M$, $a \neq b$. Тогда если $a \in \text{dcl}(A \cup \{b\}) \setminus \text{dcl}(A)$, то $\text{tp}(a/A) \neq \text{tp}(b/A)$.

Доказательство Леммы 18.

Так как $a \in \text{dcl}(A \cup \{b\})$, то существует формула $\phi(x, y, \bar{c})$, $\bar{c} \in A$, такая что $M \models \phi(b, a, \bar{c}) \wedge \exists! y \phi(b, y, \bar{c})$. Если предположить, что $\text{tp}(a/A) = \text{tp}(b/A)$, то тогда получаем, что $\text{dcl}(b, \bar{c})$ бесконечно, противоречая счетной категоричности $\text{Th}(M)$. \square

Лемма 19. Пусть M – линейно упорядоченная структура, $\text{Th}(M)$ – счетно-категоричная, $a, b, \bar{c} \in M$, $a \in \text{dcl}(b, \bar{c}) \setminus \text{dcl}(c)$. Тогда $b \in \text{dcl}(a, \bar{c})$, если и только если $\text{tp}(a/\bar{c})$ не является вполне ортогональным $\text{tp}(b/\bar{c})$.

Доказательство Леммы 19.

(\Leftarrow) Пусть $p = \text{tp}(b/\bar{c})$, $q = \text{tp}(a/\bar{c})$. Так как тип p не является вполне ортогональным типу q , то существует \bar{c} -определимая биекция $f: p(M) \rightarrow q(M)$. Утверждаем что $f(b) = a$, откуда будем иметь, что $b \in \text{dcl}(a, \bar{c})$. Допустим противное: $f(b) \neq a$, т.е. существует $a' \in q(M)$ такой что $a' \neq a$ и $f(b) = a'$. Тогда получаем, что $a \in \text{dcl}(a', \bar{c})$, противоречая Лемме 18. \square

Следствие 20. Пусть T – счетно-категоричная вполне о-минимальная теория. Тогда в любой модели теории T имеет место Принцип Замены для алгебраического замыкания.

Предложение 21. Пусть T – слабо о-минимальная теория, $M \models T$, $A \subseteq M$, $p \in S_1(A)$ – неалгебраический. Предположим, что существуют $a, b \in p(M)$, такие, что $a \neq b$ и $a \in \text{dcl}(A \cup \{b\})$. Тогда если $b \notin \text{dcl}(A \cup \{a\})$, то T имеет бесконечный ранг выпуклости.

Доказательство Предложения 21.

Так как $a \in \text{dcl}(A \cup \{b\})$, то существует A -определимая формула $\phi(x, y)$, такая, что $M \models \phi(b, a)$

$\wedge \exists! y \phi(b, y)$. Поскольку $b \notin \text{dcl}(A \cup \{a\})$, то $\phi(M, a)$ бесконечно и в силу слабой o -минимальности T можем считать, что $\phi(M, a)$ выпукло. Рассмотрим следующую формулу:

$$E_1(x_1, x_2) := \exists y [\phi(x_1, y) \wedge \phi(x_2, y)].$$

Очевидно, что E_1 является отношением эквивалентности, разбивающим $p(M)$ на бесконечное число бесконечных выпуклых классов.

Далее, для каждого натурального числа $n \geq 2$ рассмотрим следующую формулу:

$$E_n(x_1, x_2) := \exists y_1 \exists y_2 [\phi(x_1, y_1) \wedge \phi(x_2, y_2) \wedge E_{n-1}(y_1, y_2)].$$

Также нетрудно понять, что для каждого натурального числа $n \geq 2$ E_n является отношением эквивалентности, разбивающим каждый класс эквивалентности по отношению E_{n-1} на бесконечное число классов, причем каждый класс является выпуклым и открытым. Таким образом, получаем, что данная теория имеет бесконечный ранг выпуклости. \square

Замечание 22. Данный результат аналогичен известному результату из теории стабильности: если T – ω -стабильная теория, то при остальных условиях Предложения 20 T имеет бесконечный ранг Морли.

Теорема 23. Пусть T – вполне o -минимальная теория конечного ранга выпуклости. Тогда в любой модели теории T имеет место Принцип Замены для алгебраического замыкания.

Доказательство Теоремы 23.

Допустим противное: существует модель M теории T , в которой Принцип Замены для алгебраического замыкания не имеет места. Тогда существуют $a, b, \bar{c} \in M$ такие, что $a \in \text{dcl}(b, \bar{c}) \setminus \text{dcl}(\bar{c})$, но $b \notin \text{dcl}(a, \bar{c})$.

Пусть $p := \text{tp}(a/\bar{c})$, $q := \text{tp}(b/\bar{c})$. Если $p = q$, то по Предложению 20 теория T имеет бесконечный ранг выпуклости. Следовательно, $p \neq q$. Так как $a \in \text{dcl}(b, \bar{c})$, то тип p не является слабо ортогональным типу q , и в силу вполне o -минимальности T тип p не является вполне ортогональным типу q . Следовательно, существует \bar{c} -определимая биекция $f : q(M) \rightarrow p(M)$. Если $f(b) = a$, то $b \in \text{dcl}(a, \bar{c})$, противоречия нашему допущению. Если $f(b) = a' \neq a$, то $a \in \text{dcl}(a', \bar{c})$, причем $\text{tp}(a'/\bar{c}) = \text{tp}(a/\bar{c})$. Если $a' \notin \text{dcl}(a, \bar{c})$, то T имеет бесконечный ранг выпуклости. Следовательно, $a' \in \text{dcl}(a, \bar{c})$, откуда $b \in \text{dcl}(a, \bar{c})$, опять противоречия нашему допущению. \square

Определение 24. Формула $\psi(\bar{x})$ называется *полной над A* , если для любой формулы $\theta(\bar{x})$ с параметрами из A либо $M \models \forall \bar{x} [\psi(\bar{x}) \rightarrow \theta(\bar{x})]$, либо $M \models \forall \bar{x} [\psi(\bar{x}) \rightarrow \neg \theta(\bar{x})]$.

Факт 25. Пусть M – произвольная структура первого порядка, $A \subseteq M$, $\phi(x)$, $\psi(x)$ – M -определимые формулы, причем $\psi(M) \subseteq \phi(M)$. Тогда, если $\phi(x)$ полная над A , то $\psi(x)$ также полная над A .

Лемма 26. Пусть T – вполне o -минимальная теория, $M \models T$, $A, B \subseteq M$, $\phi(x)$ полная над A . Предположим, что $\phi(M) \cap \text{dcl}(A \cup B) = \emptyset$. Тогда $\phi(x)$ полная над $A \cup B$.

Доказательство Леммы 26.

Так как $\phi(x)$ полная над A , то существует тип $p \in S_1(A)$ так что $p(M) = \phi(M)$. Допустим противное: формула $\phi(x)$ не является полной над $A \cup B$. Тогда существует формула $\psi(x, \bar{a}, \bar{b})$, $\bar{a} \in A$, $\bar{b} = \langle b_1, b_2, \dots, b_m \rangle \in B$, так что

$$M \models \exists x [\phi(x) \wedge \psi(x, \bar{a}, \bar{b})] \wedge \exists x [\phi(x) \wedge \neg \psi(x, \bar{a}, \bar{b})]$$

Следовательно, существует наименьший номер i : $1 \leq i \leq m$ такой, что $\phi(x)$ полная над $A \cup \{b_1, \dots, b_{i-1}\}$ и не является полной над $A \cup \{b_1, \dots, b_{i-1}, b_i\}$. Очевидно, что $b_i \notin \text{dcl}(A \cup \{b_1, \dots, b_{i-1}\})$. Поэтому существует неалгебраический тип $q \in S_1(A \cup \{b_1, \dots, b_{i-1}\})$ такой, что $b_i \in q(M)$. Так как формула $\phi(x)$ является полной над $A \cup \{b_1, \dots, b_{i-1}\}$, то $p \in S_1(A \cup \{b_1, \dots, b_{i-1}\})$. Поскольку $\phi(M) \cap \text{dcl}(A \cup B) = \emptyset$, то $q \neq p$. Таким образом, имеем, что тип q не является слабо-ортогональным типу p и, следовательно, в силу вполне o -минимальности T существует определимая над $A \cup \{b_1, \dots, b_{i-1}\}$ биекция $f : q(M) \rightarrow p(M)$. Но тогда $f(b_i) \in \phi(M)$, противоречия условию леммы. \square

Определение 27. Будем говорить, что модель M является *1-атомной*, если для любого элемента $a \in M$ тип $\text{tp}(a/\emptyset)$ изолированный.

Предложение 28. Пусть T – вполне o -минимальная теория, $M \models T$. Предположим, что M является 1-атомной. Тогда для любого подмножества $A \subseteq M$ изолированные типы теории $\text{Th}(M, a)_{a \in A}$

образуют плотное множество.

Доказательство Предложения 28.

Согласно Лемме 3.1 из [3] достаточно доказать для одноместных формул. Пусть $A \subseteq M$. Рассмотрим произвольную формулу $\phi(x, \bar{a})$, $\bar{a} \in A$. Если $\phi(x, \bar{a})$ полная над A , то доказывать нечего. Если $\phi(M, \bar{a}) \cap \text{dcl}(A) \neq \emptyset$, тогда определение любого элемента из этого пересечения дает полную над A формулу. Поэтому предположим, что $\phi(M, \bar{a}) \cap \text{dcl}(A) = \emptyset$. В силу слабой o -минимальности T можем считать, что $\phi(M, \bar{a})$ выпукло. Так как M является 1-атомной, то существует \emptyset -определимая формула $U(x)$ такая, что $U(x)$ является полной над \emptyset и $\phi(M, \bar{a}) \cap U(M) \neq \emptyset$. Рассмотрим формулу $\theta(x, \bar{a}) := \phi(x, \bar{a}) \wedge U(x)$. Согласно Факту 25 $\theta(x, \bar{a})$ является полной над \emptyset . Тогда согласно Лемме 26 $\theta(x, \bar{a})$ является полной над A . \square

Следствие 29. Пусть T – счетно-категоричная вполне o -минимальная теория. Тогда для любого подмножества $A \subseteq M$ произвольной модели M теории T изолированные типы теории $\text{Th}(M, a)_{a \in A}$ образуют плотное множество.

Теорема 30. [9] Предположим, что теория первого порядка структуры M имеет Свойство Изоляции. Пусть расширенный запрос ϕ является локально генерическим над конечными состояниями. Тогда ϕ эквивалентен над конечными состояниями ограниченному запросу.

Теорема 31. [9] Пусть T – квази o -минимальная теория. Тогда T имеет Свойство Изоляции.

Теорема 32. Пусть T – вполне o -минимальная теория конечного ранга выпуклости. Тогда T имеет Свойство Изоляции.

Следствие 33. Пусть T – вполне o -минимальная теория конечного ранга выпуклости. Тогда любой расширенный запрос, являющийся локально генерическим над конечными состояниями, эквивалентен ограниченному запросу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dickmann M.A. Elimination of quantifiers for ordered valuation rings, Proceedings of the 3rd Easter Model Theory Conference at Gross Koris, Berlin, 1985, pp. 76-95.
2. Kulpeshov B.Sh. Weakly o -minimal structures and some of their properties, The Journal of Symbolic Logic, 63 (1998), pp. 1511–1528.
3. A. Pillay, Ch. Steinhorn. Definable sets in ordered structures I, Transactions of the American Mathematical Society, 295 (1986), pp. 565–592.
4. Кулпешов Б.Ш. Ранг выпуклости и ортогональность в слабо o -минимальных теориях // Известия НАН РК, серия физико-математическая. — 2003. — № 227. — С. 26–31.
5. Кулпешов Б.Ш. Счетно-категоричные вполне o -минимальные теории, Вестник НГУ. Серия: Математика, механика, информатика, 2011, том 11, выпуск 1, С. 45-57.
6. Baizhanov B.S. Expansion of a model of a weakly o -minimal theory by a family of unary predicates, The Journal of Symbolic Logic, 66 (2001), pp. 1382–1414.
7. Baizhanov B.S. Orthogonality of one-types in weakly o -minimal theories, Algebra and Model Theory II, (A.G. Pinus and K.N. Ponomaryov, editors), Novosibirsk State Technical University, 1999, pp. 3–28.
8. Macpherson H.D., Marker D., Steinhorn Ch. Weakly o -minimal structures and real closed fields, Transactions of the American Mathematical Society, 352 (2000), pp. 5435–5483.
9. Belegradek O.V., Stolboushkin A.P. and Taitslin M.A., Extended order-generic queries, Annals of Pure and Applied Logic, 97 (1999), pp. 85-125.

Байжанов Б.С., Кулпешов Б.Ш.

О-ЕҢ ТӨМЕНГІ АНЫҚТАУ САЛАСЫ БОЙЫНША ТОЛЫҚҚАНДЫ ДЕРЕКТЕР БАЗАСЫНА СҰРАҚ САЛУ ТУРАЛЫ

Бұл жұмыста дөңестіктің түпкі дәрежесіне ие шектелген o -ең төменгі анықтау саласы бойынша толыққанды деректер базасының кеңейтілген сауалға сай екені дәлелденген.

Ж. ЕСЕНБАЕВ, М. КАРАБАЛАЕВА, А. ШАРИПБАЕВ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЯ КАЗАХСКИХ ГЛАСНЫХ

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева

В данной работе был проведен формантный анализ казахских гласных. В результате данного анализа была предложена новая классификация гласных, которая более точна в их описании. Предложенная классификация подтверждена математически функцией принадлежности и геометрической интерпретацией, полученной из построенного пространства гласных. Далее, из определенных моделей выведены некоторые лингвистические утверждения, относящиеся к реальным фонологическим процессам.

Ключевые слова: геометрическая модель гласных, формантный анализ, казахская фонетика, классификация гласных, функция принадлежности.

Введение

Одна из важных областей исследования в компьютерных науках – это распознавание и синтез речи, которая является попыткой улучшить взаимодействие человека с машиной. Способность компьютера понимать речь и действовать соответственно во многом сократило бы человеческий труд и риски в человеко-зависимых приложениях. Очевидно также, что моделирование и разработка систем, ориентированных на речь, сильно зависят от фонетической структуры и математического описания основополагающего языка.

Однако, если говорить о казахском языке, то на текущий момент нет общих стандартов и мнения касательно его фонетики. Современные учения о фонетике казахского языка унаследованы из русского и не отражают точно характеристик первого, что было показано в [1, 2]. Более того, в стране с двуязычным статусом люди зачастую используют слова обоих языков в своей повседневной речи, что добавляет трудности в обработке казахской речи. Другой проблемой является отсутствие акустических баз данных, которые включали бы произношения казахской речи дикторов разных полов, возрастов и регионов. Существование таких баз данных помогло бы раскрыть физические особенности казахских звуков и проверить различные гипотезы лингвистов. Конечно, все это только замедляет процесс разработки систем, ориентированных на речь.

Поэтому, чтобы поддержать исследования в области распознавания и синтеза казахской речи, мы сфокусировались на казахской фонетике, и, в частности, на казахских гласных. Причина, по которой мы выбрали гласные, заключается в том, что существует много неясностей и длинных дискуссий вокруг гласных. Хотя проблемы касательно согласных имеются, все же среди лингвистов есть определенный консенсус относительно них. Но с гласными ситуация иная: классификация гласных не ясна, не до конца понятно как быть с русскими гласными и каковы исконно казахские гласные; нет общего мнения касательно звука [y] – является ли он гласным или согласным; не ясно является ли звук [и] отдельной фонемой или это дифтонг и пр.

В данной работе сделана попытка получить ответы на эти и другие вопросы, связанные с гласными. Мы проанализировали гласные в спектральной области, чтобы определить их формантную структуру, чего не было сделано до сих пор. В процессе анализа мы столкнулись с интересными фактами и даже прояснили некоторые несоответствия в традиционном учении о фонетике казахского языка. Также, опираясь на наши результаты, мы предложили математические модели, которые есть алгебраическое и геометрическое представления системы казахских гласных и которые более точно разделяют гласные в естественные классы.

Результаты работы могут быть полезны широкому кругу читателей, которые проводят исследования касательно казахской речи.

Казахские гласные и их классификация

Казахский язык из тюркского семейства языков и пишется на кириллице в Казахстане, хотя казахи в других странах адаптировали арабский и латинские вариации алфавита. Современный казахский кириллический алфавит содержит 42 буквы, 15 из которых номинально относят к гласным. Однако точное количество исконно казахских гласных и их классификация до сих пор

являются предметом дискуссий. Следует отметить, что государственный стандарт по фонетике казахского языка отсутствует, а авторы современных учебников и учебных пособий по казахскому языку не выработали единого мнения по этому вопросу [1]. Поэтому в наших исследованиях мы будем опираться на систему звуков, предложенную основоположником казахского языкознания А. Байтурсыновым в начале XX века [3].

В предложенной им системе имеется 9 гласных звуков, которые в то же время являются общими во всех классификациях, предложенных различными лингвистами [3-6]. Их обозначения, транскрипция согласно МФА (Международный фонетический алфавит [7]) и артикуляционные признаки приведены в табл. 1.

Основная проблема в данной классификации заключается в том, что артикуляционные признаки гласных [e] и [ə] совпадают. Это означает, что традиционная классификация не способна различить эти два звука. Действительно, для корректного описания 9 гласных звуков трех бинарных признаков не достаточно (по принципу Дирихле). Следовательно, должен быть проведен более тщательный анализ артикуляционных и акустических характеристик системы гласных. Одна из таких попыток сделана в следующих главах.

Таблица 1. Традиционная классификация казахских гласных

Гласная	Символ IPA	Положение языка		Округленность губ		Положение челюсти	
		твердые (задние)	мягкие (передние)	неокругленные	округленные	открытые	закрытые
[a]	ɑ	+	-	+	-	+	-
[ə]	æ	-	+	+	-	+	-
[ы]	ə, ɣ	+	-	+	-	-	+
[і]	ə, ə	-	+	+	-	-	+
[ү]	o	+	-	-	+	-	+
[ү]	ø, ɣ	-	+	-	+	-	+
[o]	ɔ	+	-	-	+	+	-
[ө]	œ, ø	-	+	-	+	+	-
[e]	e	-	+	+	-	+	-

Следует также отдельно остановиться на звуках, не вошедших в нашу систему, но имеющих графическое обозначение в современном казахском кириллическом алфавите: [и], [у], [ё], [э], [ю], [я].

Звук [и] отсутствовал в исконной казахской речи, однако изредка встречается в современном языке. В большинстве случаев буква **И** обозначает дифтонг [ый] или [ий].

Звук [у] – сонорный полугласный звук (сродни английскому [w]) – обладая признаками гласного, он все же не является слогообразующим. Помимо этого, на письме буква **У** может также обозначать дифтонги [үу], [уу], [ыу], [іу].

Звук [э] используется только в заимствованных из русского или через русский язык словах, которые пишутся в соответствии с правилами русской орфографии. Является чуждым исконной казахской речи.

Буквы **Ё**, **Ю**, **Я** также используются в заимствованных из русского или через русский язык словах, обозначая дифтонги [йо], [юу], [яа], соответственно.

Помимо этого, на письме буква **Ю** может встречаться в инфинитивах после гласного (напр., *күю*, *көбею*), в этом случае она обозначает звукосочетания [йүу] или [йүү].

Аналогично, буква **Я** может встречаться после гласных (*уя, аяулы*) или в начале слова (*ягни*), в обоих случаях она обозначает дифтонги **[йа]** или **[йә]**.

Формантный анализ казахских гласных

Анализ речевых звуков может быть проведен путем изучения их физиологических (артикуляционных) или акустических характеристик. Первый подход был применен в традиционном учении для классификации гласных. Однако это дает не много вклада в разработку математических моделей для систем, ориентированных на речь, чем акустический подход. Данная работа использует второй подход.

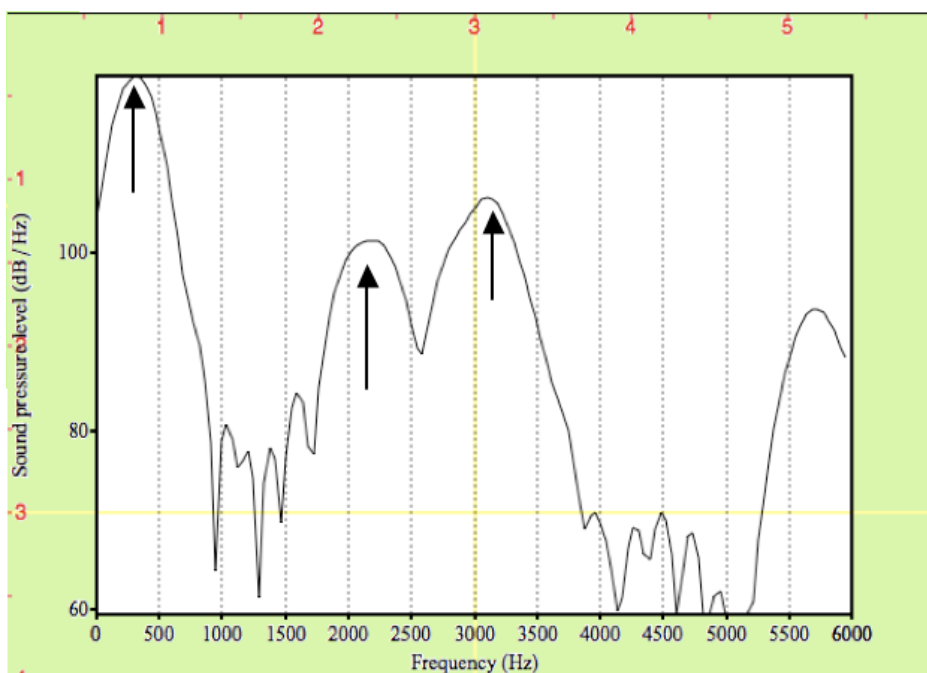


Рис. 1. Спектр речевого сигнала в данный момент времени (пики соответствуют формантам)

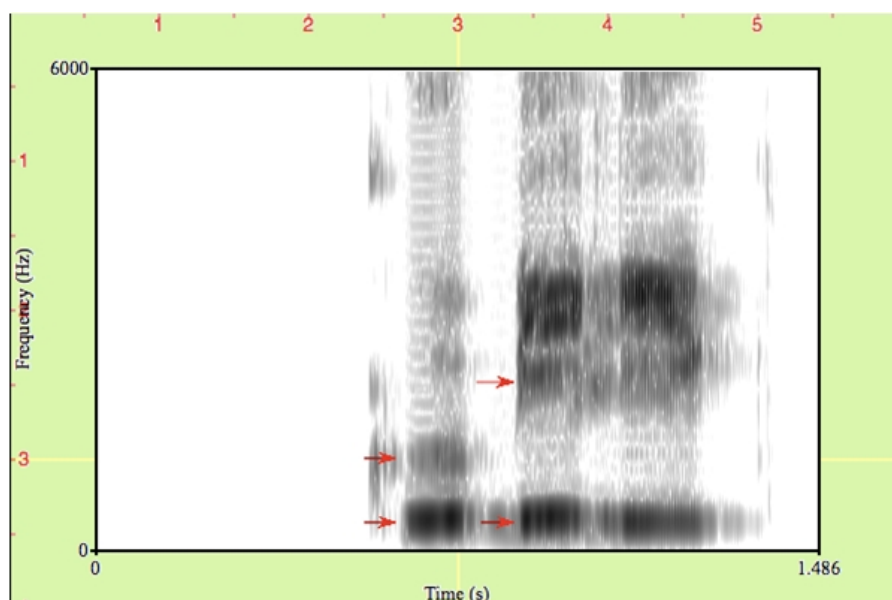


Рис. 2. Спектрограмма речевого сигнала и первые две форманты гласных

Общепринятым способом акустического исследования качества гласных является формантный анализ. Данный анализ нацелен на выявление определенных формант в спектрограмме речевого

сигнала и, основываясь на их положении в частотной области, решает о качестве гласных. Форманты – это резонансные частоты речевого тракта в процессе производства речи. Количественно форманты соответствуют максимумам в речевом спектре [рис. 1] и на спектрограммах обычно появляются в виде темных горизонтальных полос [рис. 2].

Обычно первые две форманты несут достаточно информации о гласных, в частности, первая форманта F1 отражает положение языка в вертикальном направлении, а вторая форманта F2 отражает положение языка в горизонтальном [8-10]. В наших экспериментах мы определяем первые три форманты, но при анализе используем только первые две. Наш подход основан на работе, проделанной в [8] только применительно к казахскому языку.

В эксперименте участвовало 7 субъектов одной возрастной группы (25-30 лет) и пола (мужской). Каждый произносил по три раза гласные, но в случае, когда качество гласной было не отчетливо, данный звук произносился в контексте слова. Таким образом, всего имелся 21 пример каждого гласного звука. Анализ проводился с использованием программного обеспечения Praat [11]. Спектрограммы получены, используя 5 мс окном Хэмминга с шагом 2.5 мс и частотным шагом в 20 Гц.

Результаты эксперимента для первых трех формант представлен в табл. 2, а графическое представление пространства гласных показано на рис. 3. Рис. 4 показывает распределение гласных в пространстве F1-F2. Следует отметить, что хотя мы и анализируем данные дикторов одной возрастной группы и пола, в общем, аналогичные закономерности в смысле отношений формант наблюдаются и для других групп. Даже данные в табл. 2 не являются абсолютными величинами, но усредненные и носят лишь информативный характер. Тем не менее, они раскрывают типичные закономерности и взаимосвязь между формантами каждой гласной.

Таблица 2. Средние значения формантных частот

Гласная	F1, Hz	F2, Hz	F3, Hz
[ə]	685	1840	2795
[e]	357	1329	3214
[i]	500	1683	2667
[y]	370	1710	2520
[a]	738	1200	2913
[o]	388	775	2950
[ы]	530	1170	2880
[ү]	417	850	3283
[e]	313	2200	2925

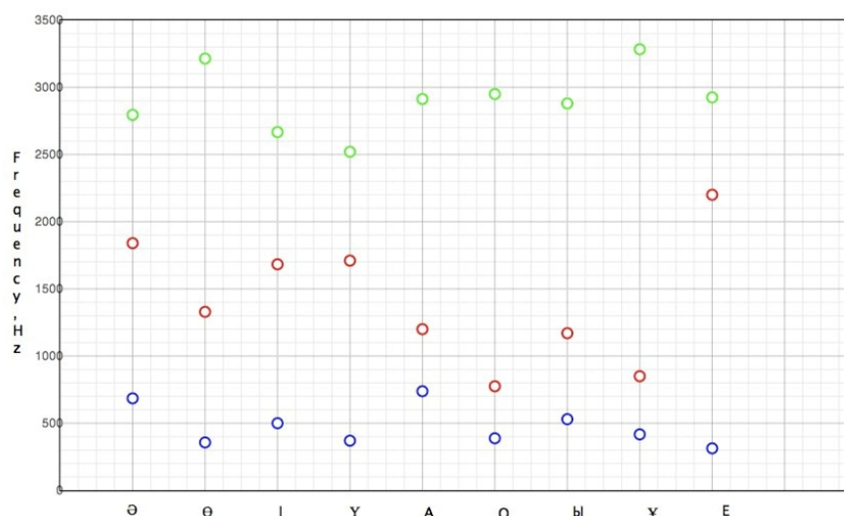


Рис. 3. Первые три форманты гласных (F1 – синяя, F2 – красная, F3 – зеленая)

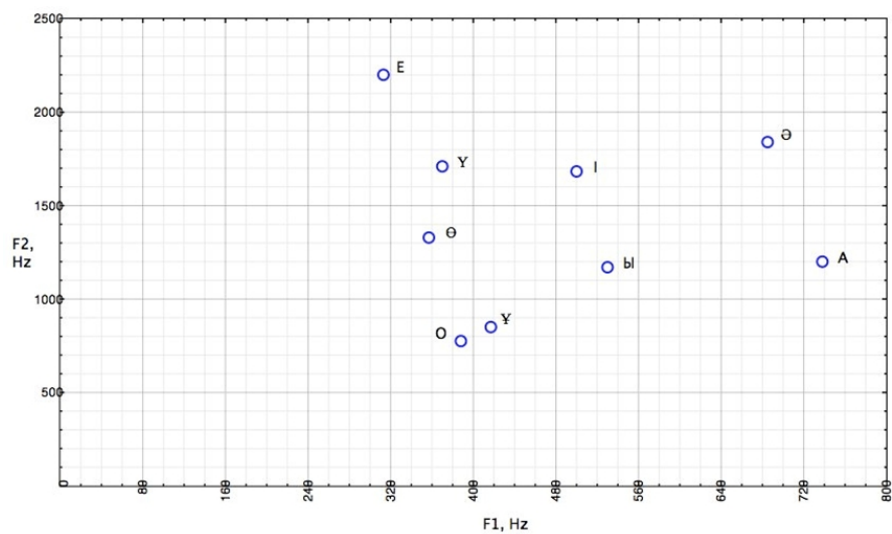


Рис. 4. Гласные в пространстве F1-F2

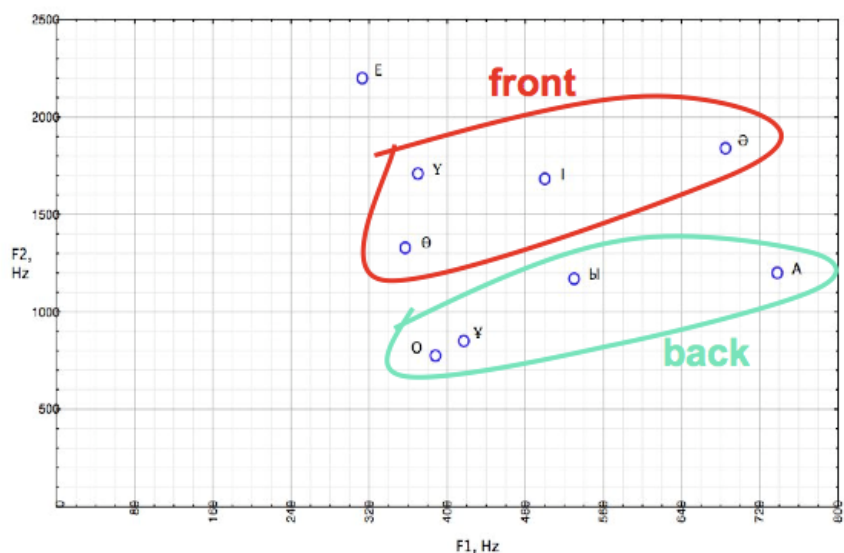


Рис. 5. Классификация передних (мягких) и задних (твердых) гласных

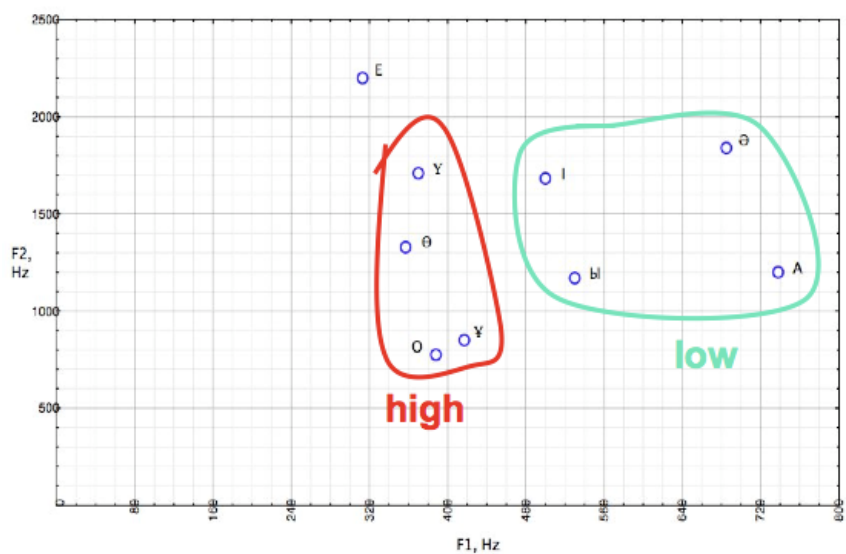


Рис. 6. Классификация высоких (огубленных) и низких (неогубленных) гласных

Из табл. 2 ясно видно, что вторая форманта гласных [ə], [o], [y], [i] больше, чем у гласных [a], [o], [y], [ы]. Данное наблюдение подтверждает классификацию двух этих групп на мягкие (передние) и твердые (задние) гласные [рис. 5], т.к. большое значение F2 соответствует передним гласным, а малое значение соответствует задним гласным.

Также можно видеть, что первая форманта гласных [o], [y], [y], [o] меньше, чем у гласных [a], [ы], [i], [ə]. Хотя гласные [ы] и [i] и образуют свой кластер [рис. 6], все же мы предпочитаем относить их вместе с гласными [a] и [ə] в одну группу. В соответствии с традиционной классификацией эти две группы образуют два класса по положению губ – округленные и неокругленные. С другой стороны, эти же классы можно отнести как высокие и низкие по высоте языка, соответственно. Действительно, как известно, первая форманта F1 обратно пропорциональна высоте языка: чем меньше значение F1, тем выше положение языка.

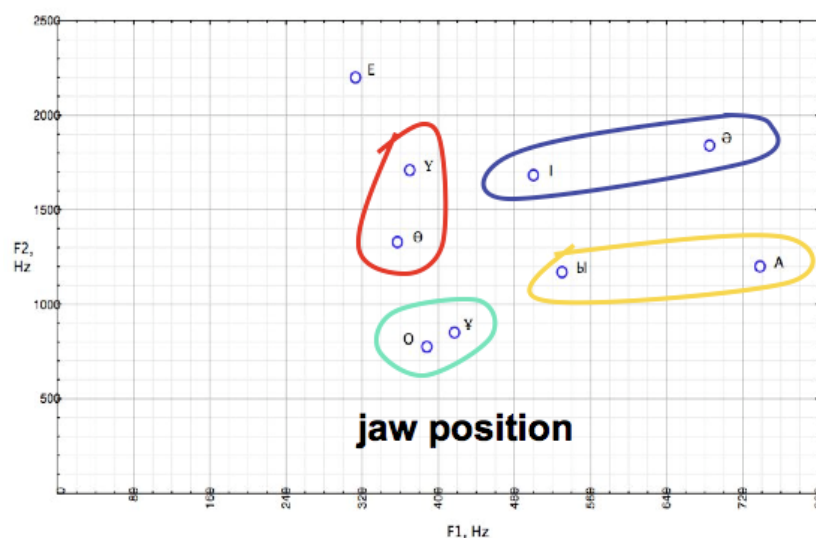


Рис. 7. Классификация открытых и закрытых гласных по отношению к положению челюсти (гласные в каждой паре различаются по положению челюсти)

Классификация гласных относительно положения челюсти не так очевидна. Хотя известно, что положение челюсти влияет на высоту языка и форму губ, увидеть этот эффект в имеющихся данных не просто. Традиционно открытыми гласными по положению челюсти являются [a], [ə],

[o], [o], а закрытыми гласными являются [ы], [i], [y], [y].

Если рассмотреть пересечение передних и задних гласных с низкими гласными, то получим пары {[ə], [i]} и {[a], [ы]}, соответственно [рис. 7]. Гласные в каждой паре очень похожи в артикуляции, кроме положения челюсти, которое для первой гласной ниже, чем для второй. Следовательно, положение челюсти является тем признаком, который способен различать между этими гласными в парах. Эффект влияния положения челюсти на положение языка можно наблюдать в одновременном уменьшении формант F1 и F2 каждой паре, т.е. положение языка изменяется как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях. Что касается округленных гласных, то здесь мы рассматриваем пересечение передних и задних гласных с высокими гласными – {[o], [y]} и {[o], [y]} [рис. 7]. По аналогии, положение челюсти для этих пар также влияет на вертикальное и горизонтальное положения языка, но в иной манере. Для округленных гласных форманты F1 и F2 увеличиваются, а не уменьшаются, как это было в предыдущих парах. Таким образом, оправданно можно классифицировать гласные [a], [ə], [o], [o] как открытые, а гласные [ы], [i], [y], [y] как закрытые по отношению к положению челюсти. Причем данный признак действительно необходим, потому что, как мы только что видели, положения языка и губ недостаточно, чтобы идентифицировать каждую гласную.

Особое внимание стоит уделить гласной [e]. Относительно первой и второй формант [e] имеет наиболее низкое значение F1 и наиболее высокое значение F2, означая, что [e] является высокой и переднеязычной гласной. Касательно положений губ и челюсти, то согласно традиционной классификации [e] неокругленная и открытая, соответственно. При таком описании гласная [e] становится отличимой от гласной [ə], т.к. по вертикальному положению языка [ə] является низкой

гласной. Поэтому можно сделать однозначный вывод, что для корректной и уникальной классификации казахских гласных должно быть привлечено вертикальное положение языка.

В результате проведенного анализа мы предлагаем новую классификацию казахских гласных [табл. 3], которая отличается от традиционной наличием дополнительного признака – высота языка.

Таблица 3. Предлагаемая классификация казахских гласных

Гласная	Язык				Губы		Челюсть	
	высота		задняяязычность		неокругленные	округленные	открытые	закрытые
	низкие	высокие	задние (твердые)	передние (мягкие)				
[a]	+	-	+	-	+	-	+	-
[ə]	+	-	-	+	+	-	+	-
[ы]	+	-	+	-	+	-	-	+
[i]	+	-	-	+	+	-	-	+
[ʏ]	-	+	+	-	-	+	-	+
[y]	-	+	-	+	-	+	-	+
[o]	-	+	+	-	-	+	+	-
[ə]	-	+	-	+	-	+	+	-
[e]	-	+	-	+	+	-	+	-

Алгебраическая модель казахских гласных

На основе классификационной таблицы 3 построим математическую модель системы казахских гласных. Для этого используем булеву алгебру и отобразим таблицу 3 в булеву таблицу следующим образом.

Таблица 4. Булева таблица системы казахских гласных

Гласная	x_1	x_2	x_3	x_4
[a]	0	1	0	1
[ə]	0	0	0	1
[ы]	0	1	0	0
[i]	0	0	0	0
[ʏ]	1	1	1	0
[y]	1	0	1	0
[o]	1	1	1	1
[ə]	1	0	1	1
[e]	1	0	0	1

Обозначим артикуляционные признаки гласных такие, как высота и задняяязычность языка, огубленность губ и открытость челюсти через булевы переменные x_1 , x_2 , x_3 и x_4 , соответственно. Данные переменные могут принимать только значения 1 для истины и 0 для лжи в следующем порядке:

1. x_1 равно 1, если язык находится в высоком положении, и 0 – в противном случае;
2. x_2 равно 1, если язык находится в заднем положении, и 0 – в противном случае;
3. x_3 равно 1, если губы округлены, и 0- в противном случае;
4. x_4 равно 1, если челюсть находится в открытом положении, и 0- в противном случае.

Таким образом, получим булеву таблицу для системы казахских гласных, как показано в таб. 4.

По данной таблице можно построить следующую дизъюнктивную нормальную форму из 9 членов:

$$\begin{aligned} &(\bar{x}_1 \wedge x_2 \wedge \bar{x}_3 \wedge x_4) \vee (\bar{x}_1 \wedge \bar{x}_2 \wedge \bar{x}_3 \wedge x_4) \vee (\bar{x}_1 \wedge x_2 \wedge \bar{x}_3 \wedge \bar{x}_4) \vee \\ &\vee (\bar{x}_1 \wedge \bar{x}_2 \wedge \bar{x}_3 \wedge \bar{x}_4) \vee (x_1 \wedge x_2 \wedge x_3 \wedge \bar{x}_4) \vee (x_1 \wedge \bar{x}_2 \wedge x_3 \wedge \bar{x}_4) \vee \\ &\vee (x_1 \wedge x_2 \wedge x_3 \wedge x_4) \vee (x_1 \wedge \bar{x}_2 \wedge x_3 \wedge x_4) \vee (x_1 \wedge \bar{x}_2 \wedge \bar{x}_3 \wedge x_4). \end{aligned}$$

Последнее можно упростить до

$$(x_1 \wedge x_3) \vee (\bar{x}_1 \wedge \bar{x}_3) \vee (x_1 \wedge \bar{x}_2 \wedge \bar{x}_3 \wedge x_4) \quad (1)$$

Выражение (1) называется *функция принадлежности*, которая характеризует систему казахских гласных в теореме, приведенной ниже.

Теорема принадлежности. Гласный звук λ принадлежит системе казахских гласных тогда и только тогда, когда его артикуляционные признаки x_1 , x_2 , x_3 и x_4 , определенные выше, удовлетворяют дизъюнктивной нормальной форме $(x_1 \wedge x_3) \vee (\bar{x}_1 \wedge \bar{x}_3) \vee (x_1 \wedge \bar{x}_2 \wedge \bar{x}_3 \wedge x_4)$.

Геометрическая модель казахских гласных

На основании формантного анализа и рис. 4, мы заключаем, что гласные могут быть также представлены геометрически, как вершины фигуры, показанной на рис. 8.

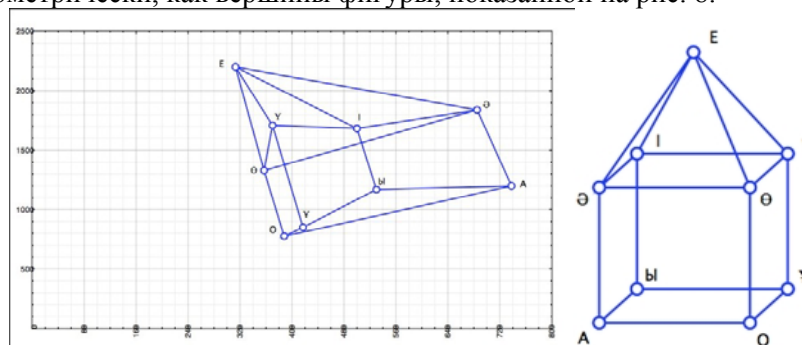


Рис. 8. Геометрическая модель системы казахских гласных

Можно видеть, что гласные [a], [o], [y], [ы] в нижней плоскости фигуры образуют группу твердых (задних) гласных, а верхние гласные [ə], [ø], [y], [i], включая [e], образуют группу мягких (передних) гласных.

Далее, плоскости {[o], [y], [y], [ø]} и {[a], [ы], [i], [ə]} отражают классификацию гласных относительно положения губ – округленные и неокругленные.

Плоскости {[a], [o], [ø], [ə]} и {[ы], [y], [y], [i]} отражают классификацию гласных относительно положения челюсти, где первая группа представляет открытые гласные, а вторая – закрытые.

Можно возразить, что, предложив четыре артикуляционных признака для классификации гласных, геометрическая модель также должна быть описана в четырехмерном пространстве. Однако, как видно из табл. 3, все гласные, кроме [e] описываются тремя признаками и только для отличия [e] от остальных был привлечен четвертый признак. Поэтому концептуально гласная [e] была расположена сверху, чтобы выделить ее особый статус. Другой причиной, почему [e] расположена сверху (а не в середине, как это было предложено в [2]), является то, что [e] – наиболее периферийная гласная в смысле первой и второй форманты [рис. 4]. Этот факт также наблюдается в возрастании второй форманты для гласных [a], [ə], [e] [табл. 2], соответствующая изменению положения языка от более задней гласной [a] к более передней [e] через среднюю гласную [ə]. Аналогичное поведение второй форманты наблюдается и для троек {[o], [ø], [e]}, {[ы], [i], [e]} и {[y], [y], [e]}. Наоборот, для тех же троек первая форманта уменьшается, отражая увеличение положения языка при переходе от более низкой гласной к [e] через среднюю гласную.

Некоторые интересные факты можно вывести из данной модели.

Утверждение 1. Никакие вершины (гласные) из нижней и верхней плоскостей (включая [e]) не могут оказаться в одном (исконно казахском) слове.

Этот факт называется *небной (палатальной) гармонией гласных* или *сингармонизмом*.

Утверждение 2. В казахском языке нет (исконно казахского) слова, содержащего более трех различных гласных, и если оно содержит три гласные, то это мягкие гласные, одно из которых обязательно [e].

Геометрически, относительно фигуры на рис. 8, это можно интерпретировать следующим образом. Никакие три гласные нижней или верхней плоскостей не встречаются в одном слове. Любое слово, содержащее три различные гласные, обязательно включает вершины плоскости, проходящей через [e] и любые две вершины верхней плоскости фигуры на рис. 8.

Данный факт был проверен на небольшом словаре и на данный момент является лишь гипотезой.

Выводы

По результатам проведенного анализа можно сделать следующие выводы. Множество казахских гласных имеет свою геометрическую структуру, показанную на рис. 8. Данная структура раскрывает естественную классификацию гласных. Более того, предложенная классификация необходима и достаточна для корректного описания гласных. В качестве математической модели введена функция принадлежности системы казахских гласных. Из определенных моделей можно наглядно вывести некоторые лингвистические факты.

Будущая работа касательно казахской фонетики включает более подробное изучение звуков [и] и [у], а также согласных для разных категорий носителей языка. Результаты данной и будущих работ лягут в основе государственных стандартов по казахскому языку и, как следствие, будут математической основой разрабатываемых приложений и систем, ориентированных на обработку казахской речи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Torekhanov S. Sharipbayev A. On the current state of the Kazakh phonetics. L.N. Gumilyov Eurasian National University Bulletin. – Astana. – 2001. – Vol. 3-4. – Pp. 6-9.
2. Torekhanov S. Sharipbayev A. The mathematical model of the set of Kazakh vowels. L.N. Gumilyov Eurasian National University Bulletin. – Astana. – 2002. – Vol. 3-4. – Pp. 30-33.
3. Baytursynov A. Til tagylymy. – Almaty: Ana tili, 1992. – 448 p.
4. Tuymebayev Zh. Kazakh language: The grammatical dictionary. – Almaty: Gylym, 2004. – p.108
5. Isayev M. Kazakh language. – Almaty: Oner, 2007. – 208 p.
6. Badanbekkyzy Z. A comparative phonetics of English and Kazakh languages. – Bastau, 2010. – 227 p.
7. The International Phonetic Association. URL: <http://www.langsci.ucl.ac.uk/ipa/> [August 13, 2010].
8. Olive J.P., Greenwood A., Coleman J. Acoustics of American English speech. A dynamic approach. – Springer, 1993. – 396 p.
9. Deterding D. The Formants of Monophthong Vowels in Standard Southern British English Pronunciation // Journal of the International Phonetic Association. – 1997. – Vol. 27. – Pp. 47-55.
10. Hayward K. Experimental Phonetics. – Harlow, UK: Pearson, 2000. – 149 p.
11. Praat. URL: <http://www.fon.hum.uva.nl/praat/> [March 15, 2011].

Есенбаев Ж., Қарабалаева М., Шәріпбаев А.

ҚАЗАҚ ДАУЫСТЫ ДЫБЫСТАРЫНЫҢ ГЕОМЕТРИЯСЫН МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

Бұл жұмыста қазақ дауысты дыбыстарының форманттық талдауы жасалды. Осы талдаудың нәтижесінде дауысты дыбыстардың жаңа таптастырылуы ұсынылып отыр. Ұсынылып отырған таптастыру математикалық жағынан тиістілік функция және геометриялық моделімен дәлелденіп отыр. Осы модельдерге сүйене отырып, фонологиялық процестерге байланысты лингвистикалық пікірлер қарастырылды.

Yessenbayev Zh., Karabalayeva M., Sharipbayev A.

GEOMETRY OF KAZAKH VOWELS

In this work a formant analysis of Kazakh vowels is performed. This analysis suggests a new natural classification system which precisely describes each vowel. The proposed classification is supported mathematically by the membership function introduced and by the geometric interpretation derived from the constructed vowel space. Further, from this mathematical model some linguistic statements are inferred, which are related to the real phonological processes.

УДК 541.128:[546.171.5+547.235]

С.А.ЖҰМАДІЛЛАЕВА, Ә.Б.БАЕШОВ, Д.С.САЙДАХМЕТОВА

БЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ГЕТЕРОГЕНДІ КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА ГИДРАЗИНОЛИЗ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан қ.

Бұл жұмыста алғаш рет бензой қышқылының гидразинолиз реакциясының кинетикасы анионит АВ-17-8(ОН) қатысында зерттелді. Реакцияның реті, активтендіру энергиясы анықталды. Кинетикалық және ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінде реакцияның механизмі жөнінде қорытынды жасалды.

Карбон қышқылдарының гидразидтері мен олардың туындылары халық шаруашылығының әртүрлі саласында физиологиялық активті заттар, мономерлер және жартылай өнімдер т.б заттар ретінде ауқымды қолданысқа ие болғандықтан, қазіргі кезде оларды синтездеу әдістері зерттеушілердің назарын аударып жүр. Айталық, бензой қышқылының гидразиді (бензгидразид) өсімдіктер өсуін реттеуші зат ретінде қолданылады[1]. Алкил- және арилгидразидтер медициналық практикада қолданылады[2]. Гидразидтерді негізінен өздеріне сәйкес карбон қышқылдарынан және олардың туындыларынан синтездейді, ал бұл қосылыстар көмірсутекті шикізатты калий перманганатымен немесе азот қышқылымен сұйық фазада тотықтыру арқылы алынады.

Гидразидтерді алу үшін карбон қышқылы мен гидразингидратты катализатор қатысында тікелей әрекеттестіру әдістері келешекке арналған әдістер болып саналады. Соңғы кезде гетерогенді катализаторларды қолдану арқылы карбон қышқылдарынан практикалық жағынан маңызды гидразидтерді синтездеу өзекті мәселе болып табылады[3]. Бірақ бұл реакциялардың кинетикалық заңдылықтары мен механизмі осы күнге дейін жеткілікті зерттелінбеген.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты бензой қышқылынан бензгидразидті синтездеу реакциясының кинетикалық заңдылықтарын зерттеу және реакция механизмі жөнінде болжамдар жасау болып табылады.

Тәжірибелер статикалық жағдайларда жүргізіледі. Кері мұздатқышпен, механикалық араластырғышпен және термометрмен жабдықталған көлемі 250 мл дөңгелек түпті колбаға бензой қышқылын, ауада кептірілген АВ -17 -8 (ОН) анионитін, гидразингидратты және суды алып, 2 сағат су моншасында 95⁰С температурада қыздыра отырып араластырады. Осы уақыт ішінде реакциялық қоспадан әрбір 20 минут сайын сынама алып, оны талдайды. Реакцияның жылдамдығын бензгидразид мөлшерінің өзгеруіне қарай бақылайды. Бензгидразидті гравиметриялық және фотоколориметриялық әдістермен талдайды [4].

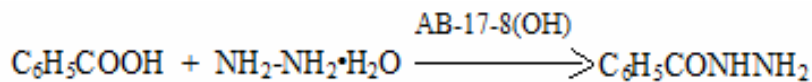
Процестің жүруіне температураның әсері 338 – 368К интервалында зерттелінді, бензой қышқылының (С⁰БК) және гидразингидраттың (С⁰ГГ) концентрациялары сәйкесінше 0,51, 0,30, 0,10 және 0,81, 0,93, 1,06 моль/л интервалында өзгертілді. Реакцияның байқалатын жылдамдық константалары 2-ші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуімен келесі формула бойынша есептеледі[5]:

$$k = 2,3/E(a - b) \lg b(a - x)/a(b - x)$$

мұнда: а және b – бензой қышқылы және гидразингидраттың бастапқы концентрациялары(С⁰БК және С⁰ГГ); x – реакция өнімінің ағымдық концентрациясы(СБГ); k–реакцияның жылдамдық константасы.

Реакцияның активтендіру энергиясы (E_a) lgk – 1/T тәуелділігінің графигі бойынша есептеледі(осы түзудің көлбеу бұрышының тангенсі сандық жағынан E_a мәніне тең болады) [5].

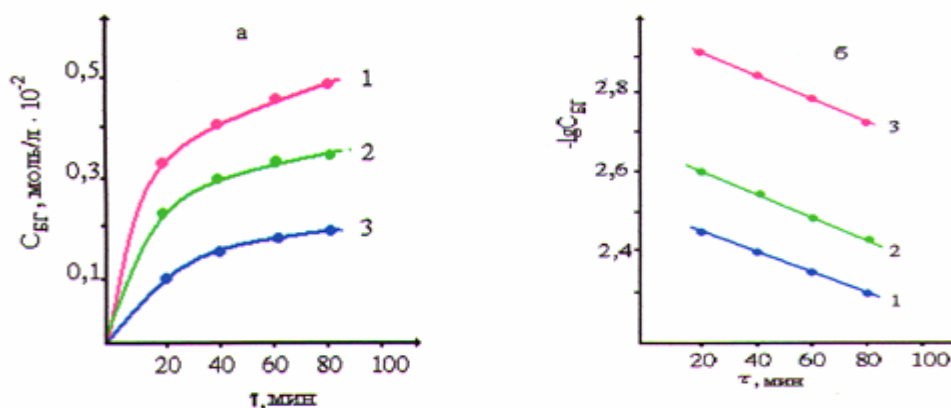
Зерттеулер жүргізілген жағдайларда бензой қышқылы мен гидразингидрат әрекеттесуінің негізгі өнімі бензгидразид болды.



Бензгидразид

Бензой қышқылының әртүрлі бастапқы концентрациялары 0,10, 0,30, 0,51 моль/л кезінде бензгидразидті синтездеу реакциясының кинетикалық қисықтары 1-суретте келтірілген. $\lg C_{\text{БГ}} - \tau$ сызықты тәуелділігінің болуы реакцияның бензой қышқылы бойынша бірінші ретті екендігін дәлелдейді. Бұл кезде реакцияның жылдамдық константаларының мәндері артады:

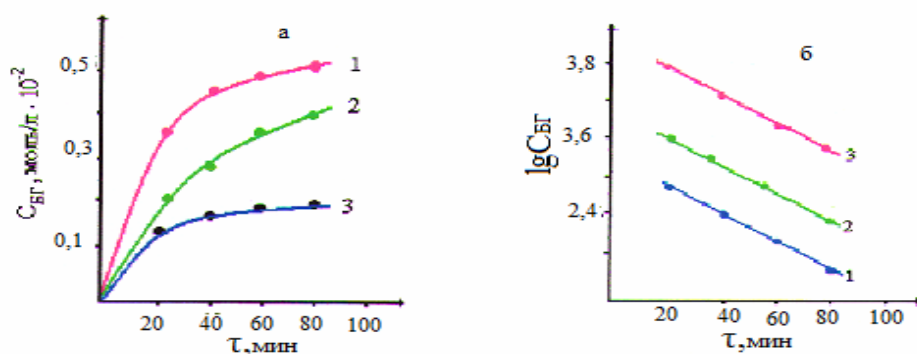
$$k_1 = 0,0025; k_2 = 0,0028; k_3 = 0,0029 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$



1-сурет. Бензой қышқылының әртүрлі бастапқы концентрацияларында бензгидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары $C_{\text{БК}}^0$ 1 – 0,51, 2 – 0,30, 3 – 0,10 моль/л; $T = 368 \text{ K}$

Гидразингидраттың әртүрлі бастапқы концентрациялары процестің өту жағдайына едәуір дәрежеде әсер етеді. Гидразингидраттың бастапқы концентрациялары 0,81, 0,93, 1,06 моль/л кезінде бензгидразидті синтездеу реакциясының кинетикалық қисықтары 2-суретте келтірілген. $\lg C_{\text{ГГ}} - \tau$ сызықтық тәуелділігінің болуы реакцияның гидразингидрат бойынша бірінші ретті екендігін дәлелдейді. Реакцияның жылдамдық константаларының мәндері гидразингидраттың бастапқы концентрациялары артқан сайын өседі:

$$k_1 = 0,0029; k_2 = 0,0030; k_3 = 0,0031 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$



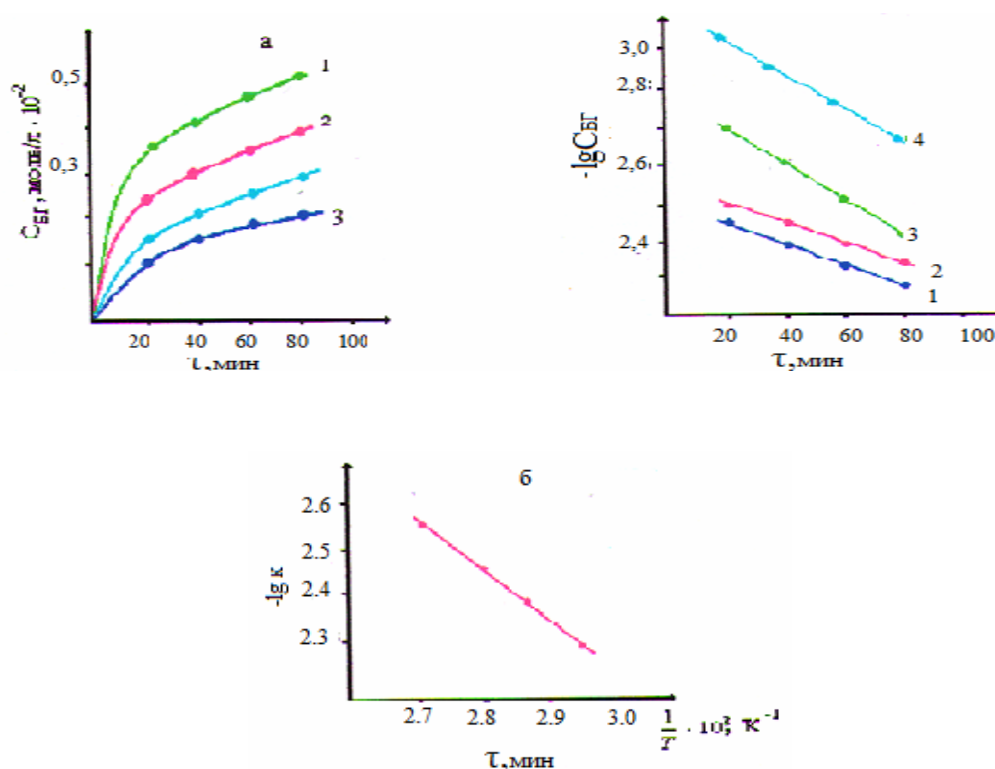
2-сурет. Гидразингидраттың әртүрлі бастапқы концентрацияларында бензгидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары 1 – 0,81, 2 – 0,93, 3 – 1,06 моль/л; $T = 368 \text{ K}$

Бензой қышқылынан бензгидразидті синтездеу реакциясының әртүрлі температураларда алынған кинетикалық қисықтары 3-суретте көрсетілген. 338–368K интервалында процесс температурасының жоғарылауы реакцияның жылдамдық константаларының өсуіне әкеледі:

$$k_1 = 0,0029; k_2 = 0,0030; k_3 = 0,0041; k_4 = 0,0042 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Сонымен бензой қышқылынан бензгидразидті синтездеу реакциясының жылдамдығын мына кинетикалық теңдеумен сипаттауға болады:

$$v = k \cdot C_{\text{БК}} \cdot C_{\text{ГГ}}$$

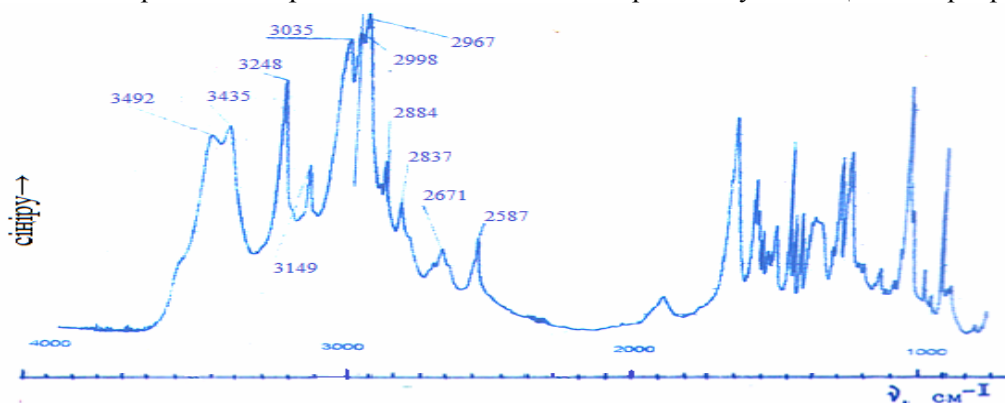


3-сурет. Өртүрлі температурада бензой қышқылынан бензгидразидті синтездеудің кинетикалық қисықтары
а) 1 – 338 К, 2 – 348 К, 3 – 353 К, 4 – 368 К; $C_{\text{БК}} = 0,51$ моль/л; б) $\lg k - 1/T$ тәуелділігі

Зерттеліп отырған температуралар интервалында (338 – 368 К) Аррениус тәуелділігі бойынша анықталған активтендіру энергиясы $20,1 \text{ кДж/моль}$ (3б-сурет). Активтендіру энергиясының мұндай шамасы реакцияның диффузиялық облыста жүретіндігіне нұсқайды.

Алынған кинетикалық зерттеулер нәтижелері бойынша қарастырылып отырған реакцияның механизмі жөнінде болжамдар айтуға болады. Бензой қышқылынан бензгидразидті АВ–17–8(ОН) аниониті қатысында гидразинолиздеуден алынған кинетикалық параметрлерге сүйене отырып: активтендіру энергиясының төмен мәні, бензой қышқылы және гидразингидрат бойынша реакцияның бірінші ретті болуы, реакцияның анионит бетінде циклі ауыспалы комплекстердің түзілуі арқылы концертті механизм бойынша жүретіндігіне нұсқайды[6].

Синтездеудің бастапқы заты ретінде бензой қышқылы, ал соңғы өнімі ретінде бензгидразид алынғандықтан олардың таза күйіндегі және анионитпен әрекеттесуінің ИҚ – спектрлері зерттелді.

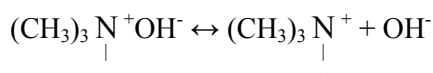


4-сурет. Бензгидразидтің ИҚ – спектрі(4000 – 1000 см^{-1} интервалында)

4-суретте бензгидразидтің ИҚ – спектрінде $3436, 3492 \text{ см}^{-1}$ сіңіру жолақтары NH тобының валенттілік тербелісіне жатады. $1500 - 1200 \text{ см}^{-1}$ аумағында жиілігі 1330 және 1674 см^{-1} қарқынды жолақтар байқалады. Олар $\text{C} = \text{O}$ тобының валенттілік тербелісіне сәйкес келеді. Сонымен бірге

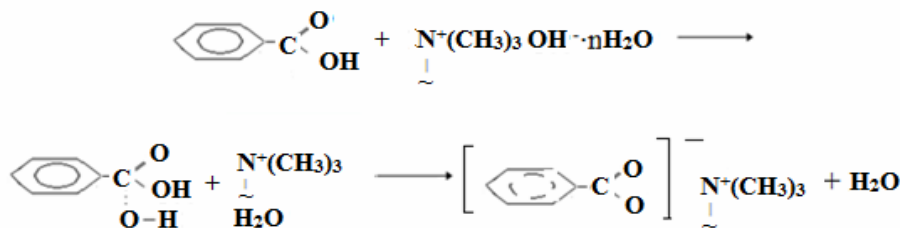
мұнда 1600 -1400 см⁻¹ сіңіру аумағындағы жолақтар бензол сақинасының скелетті тербелістеріне, 3000 – 2800 см⁻¹ сіңіру аумағындағы жолақтар NH₂ тобының валенттік тербелістеріне жатады. Жиілігі 1492 , 1475 және 1452 см⁻¹ қарқынды жолақтар N–H тобының деформациялық тербелістеріне жатады. Бензой қышқылының ИҚ-спектрінде C=O топтың валенттік тербелістерінің жолағы 1700 см⁻¹, ал OH топтың деформациялық тербелістерінің сіңіру жолағы 940 см⁻¹ аймағында байқалады. Сонымен бастапқы зат БҚ және реакцияның соңғы өнімі бензгидразидті ИҚ-спектроскопиялық әдіспен зерттегенде, олардың спектрлері стандартты заттардікіне сәйкес келетіндігі анықталды.

Бензой қышқылы гидразинолизінің механизмі қазіргі уақытқа дейін зерттелмеген. Әдебиеттік мәліметтерді [3] ескере отырып, АВ-17-8(OH) аниониті бензой қышқылы қатысында гидразинолиз реакциясы гетерогенді катализ бойынша жүзеге асады деп болжауға болады және процестің жүруіне полимерлі-байланысқан төртіншілік аммоний және OH⁻ иондары жауапты болады.

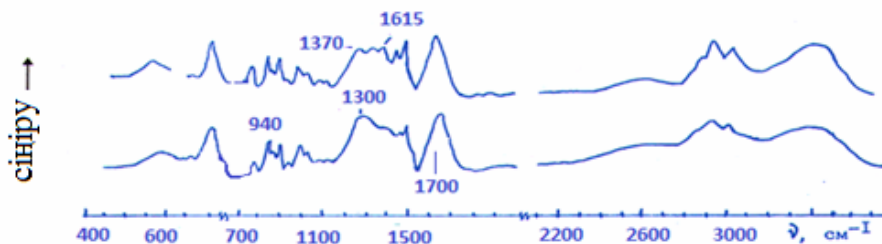


Сонымен қарама-қарсы иондар (OH⁻), сол сияқты полимерлі бекітілген төртіншілік аммоний иондары [(CH₃)₃N⁺] бастапқы зат (БҚ) молекуласымен әрекеттесіп, каталиттік орталық ретінде әрекет көрсете алады.

Карбон қышқылдарының анионит бетінде адсорбциялануы оның карбоксилат-анионына дейін гидролизденуі арқылы жүреді.

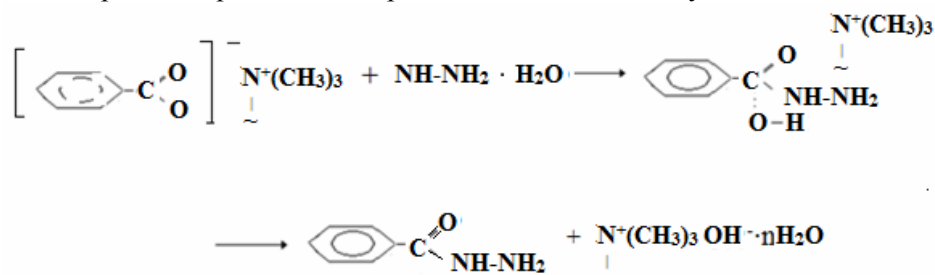


Бензой қышқылының анионитпен әрекеттесу өнімдерінің спектрінде жиілігі 1370 және 1615 см⁻¹ қарқынды жолақтар пайда болады. Оларды карбоксилат тобының COO⁻ симметриялық және симметриялық емес валенттік тербелістеріне жатқызуға болады және АВ-17-8(OH) анионитінің



5-сурет. Бензой қышқылы мен оның OH-формадағы АВ-17-8 анионитпен әрекеттесу өнімдерінің спектрі

бетінде түзілген карбоксилат-анион ары қарай гидразингидратпен әрекеттесіп, гидразид түзіледі және ол біртіндеп ерітіндіге десорбцияланады деп болжауға болады:



Сонымен алғашқы рет ионитті катализатор АВ–17–8(ОН) қатысында бензой қышқылынан гидразинолиздеу арқылы бензгидразидті синтездеу процесінің кинетикалық заңдылықтары зерттелінді, сонымен қатар реакция механизмі жөнінде болжамдар жасалды.

ӘДЕБИЕТ

1. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина, 1971. 184с.
2. Колла В.Э., Бердинский И.С. Фармакология и химия производных гидразина. Йошкар-Ола:Марийское кн. изд-во, 1976. 264 с.
3. Джумадуллаева С.А. Синтез гидразидов и гидразонов пиридинкарбоновых кислот на основе цианпиридинов: Монография. Кентау: МКТУ, 2006. 90с.
4. Коренман И.М. Фотометрические анализ. Методы определения органических соединений. М.:Химия, 1975. 360 с.
5. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.:Химия, 1987. 200 с.
6. Джумакаев К.Х, Джумадуллаева С.А. и др. //Докл. АН СССР., 1991. Т. 317, №6, С.1405- 1408.

Жумадиллаева С.А., Баешов А.Б., Сайдахметова Д.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЗИНАЛИЗА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Впервые исследована кинетика реакции гидразинолиза бензойной кислоты в присутствии анионита АВ-17-8(ОН). Установлены порядок реакции и энергия активации процесса. На основании кинетических и ИК-спектроскопических данных сделаны выводы относительно механизма реакции.

Zhumadillayeva S.A., Bayeshov A.B., Saidakhmetova D.S.

RESEARCH OF KINETICS REACTIONS OF HYDRAZINOLYSIS BENZOIC ACIDS AT PRESENCE OF THE HETEROGENEOUS CATALYST

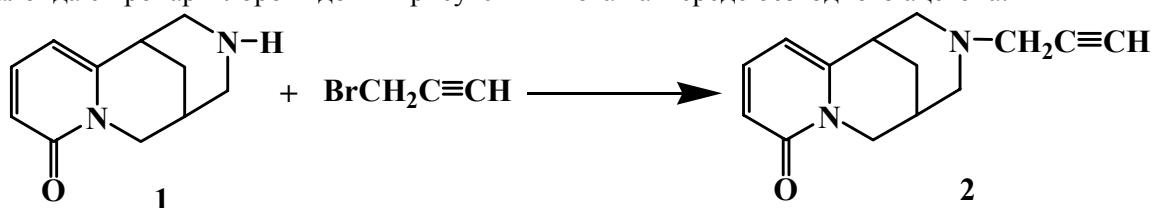
This article deals with the first time it is investigated reactions kinetics of hidrazinolize of benzoic acids at presence АВ-17-8 (ОН) anionite. The reaction order, energy of activation of process are established. On the basis of the kinetic and infrared asymptotics-spectroscopic data conclusions concerning the reaction mechanism are drawn.

О.А. НУРКЕНОВ, С.Д. ФАЗЫЛОВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, М.Ж. ЖУРИНОВ

АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАЛОИДА ЦИТИЗИНА

Приведены данные по синтезу, методам получения, строения, реакционной способности и биологической активности некоторых ацетиленсодержащих производных алкалоида цитизина. Большое внимание уделено описанию доказательства структуры ацетиленсодержащих производных цитизина с применением современных методов анализа (ИК-, ЯМР¹H-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ).

(-)-Цитизин (1) и его производные привлекают внимание исследователей благодаря широкому спектру физиологической активности (спазмолитической, холинэргической, анальгетической, антиаритмической), которая обусловлена высоким сродством цитизина к никотин-ацетилхолиновым нейрорецепторам (nAChRs) [1-5]. Из литературных данных [6] известно, что соединения с тройной углерод-углеродной связью более фармакологически активны, чем их насыщенные аналоги и введение данного фрагмента в структуру алкалоида может привести к получению синтонов и созданию новых высокоэффективных биологически активных веществ. С целью расширения арсенала новых ненасыщенных производных алкалоида цитизина, как перспективных физиологически активных соединений нами [7] исследованы свойства и некоторые превращения N-цитизинилпропина (2). Синтез соединения (2) осуществляли взаимодействием вышеуказанного алкалоида с пропаргилбромидом в присутствии поташа в среде безводного ацетона.



3-(N-цитизинил)пропин (2) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое во многих органических растворителях. В его ИК спектре в области 2110 см⁻¹ имеется полоса поглощения, характерная для тройной углерод-углеродной связи (C≡C), а в 1660 см⁻¹ – полоса, отвечающая лактамной группе.

В ЯМР¹H спектре соединения (2) наблюдаются сигналы протонов цитизинильного и пропаргильного фрагментов. Так, три группы сигналов низкого поля соответствуют протонам α-пиридинового ядра. Сигналы при 7.15 м.д. соответствуют Н² протону с константой спин-спинового взаимодействия J_{H₂H₃} = 8.0 Гц. Расщепленный дублет при 5.96 м.д. соответствует Н³ протону, а расщепленный дублет при 6.38 м.д. – Н¹ протону с J_{H₁H₂} = 10 Гц. Следующая группа линий, представляющая собой сложный мультиплет в области 3.20-4.30 м.д., соответствует аксиальному и экваториальному протонам в положении С⁷. Сигналы протонов Н⁸ имеют расщепление в области 2.38 м.д. (дублет). Группа линий в области 3.0-3.15 м.д. представляет собой сигналы протонов Н⁴, Н⁶. При сравнении спектров соединения (2) с исходным алкалоидом (1) наблюдается сдвиг сигналов протонов при С⁸. Это, по-видимому, связано с тем, что неподеленная пара электронов соседнего атома азота, занимающая экваториальное положение в цитизине, при замещении атома водорода на более сложный радикал, становится аксиальной. В результате этого возможна делокализация НПЭ на разрыхляющую орбиталь связи С-Н, что приводит к увеличению экранирования этих протонов. Метиленовые протоны группы СН₂С≡С проявляются в виде дублета в области 3.5 м.д., а метиновый протон при 2.8 м.д. - в виде триплета.

С целью установления пространственного строения молекулы N-цитизинилпропина (2) проведено рентгеноструктурное исследование [7]. Строение молекулы соединения (2) приведено на рисунке 1. Показано, что дигидропиридиновый цикл в структуре молекулы плоский с точностью ±0,01 Å, карбонильный атом О¹ находится практически в этой плоскости (отклонен от этой плоско-

сти на 0,06 Å). Тетрагидропиридиновый цикл N¹C⁶C⁷C⁸C⁹C¹⁰ принимает конформацию искаженной софы (ΔC_s^8 4,7 Å) с выходом мостикового атома C⁸ из средней плоскости остальных атомов цикла на 0,75 Å. Пиридиновый цикл имеет конформацию искаженного кресла (ΔC_s^7 0,6 Å (min) и ΔC_s^8 1,9 Å (max)).

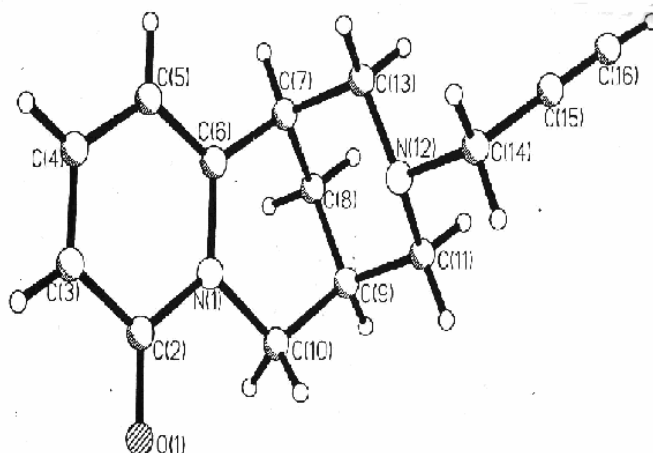
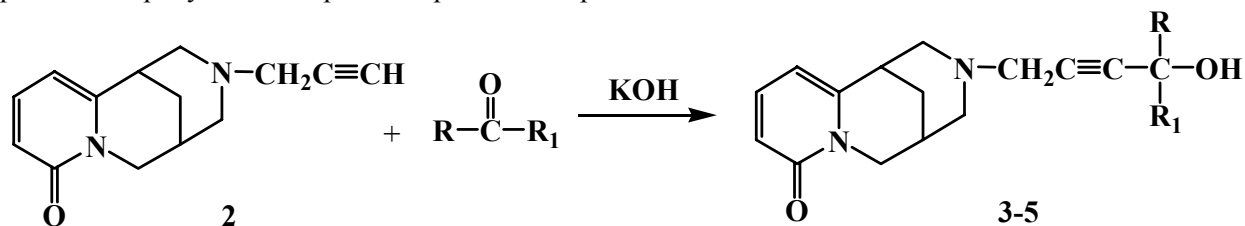


Рис. 1. Пространственное строение 3-(N-цитизинил)пропина (2)

Для изыскания новых биоактивных соединений и изучения зависимости активности веществ от их химического строения нами [7] синтезирован ряд новых аминокетеновых спиртов в условиях реакции Фаворского, где в качестве ацетиленового соединения использовался цитизинилпропин (2). Взаимодействие соединения (2) с различными кетонами проводили в среде различных растворителей в присутствии порошкообразного гидроксида калия:



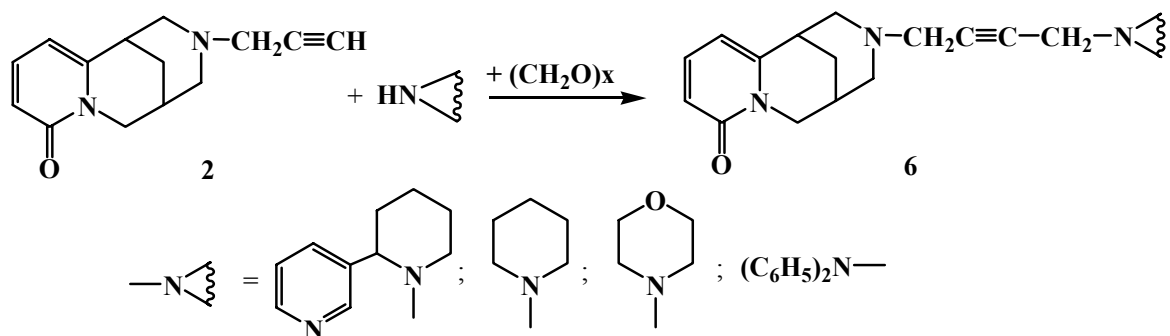
R = R₁ = CH₃ (3); R = CH₃, R₁ = C₂H₅ (4); R, R₁ = (CH₂)₅ (5).

Установлено, что выходы продуктов (3-5) в бензоле существенно меньше, чем в диоксане, эфире и тетрагидрофуране. По-видимому, это связано с тем, что в полярных апротонных растворителях не только увеличивается растворимость ацетилена, но и возрастает степень диссоциации щелочи.

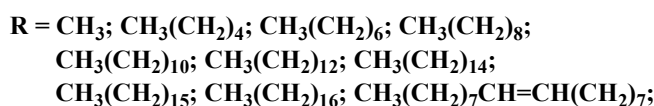
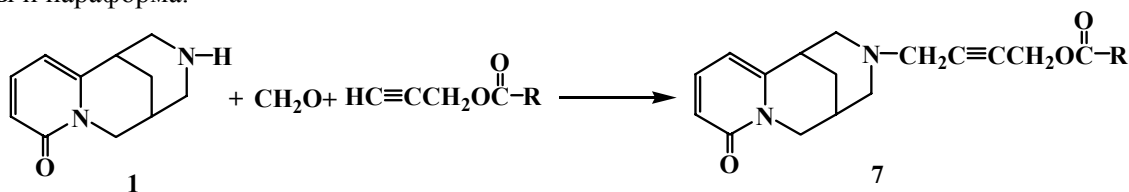
Результаты экспериментальных данных показали, что среди изученных кетонов в алкинольном синтезе Фаворского наиболее активным оказался циклогексанон.

В связи с тем, что различные примеси в техническом KOH оказывают определенное влияние на характер протекания реакции Фаворского [8], изучено влияние каталитических количеств 18-краун-6 на выходы целевых продуктов (3-5). Установлено, что использование краун-эфира в реакции Фаворского способствует повышению выхода продуктов реакции на 10-15%.

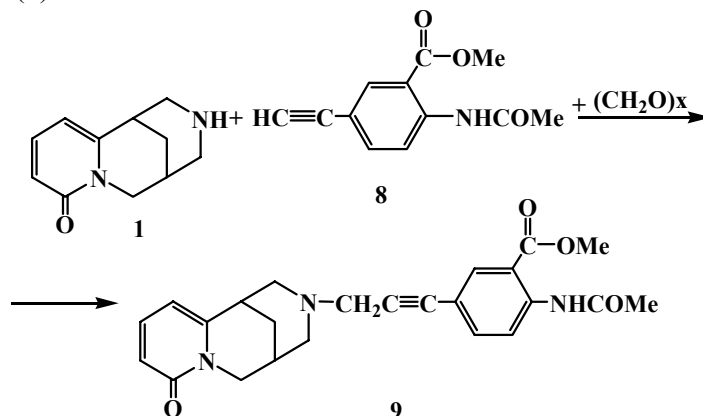
Ряд ацетиленосодержащих производных алкалоида цитизина получены также в условиях реакции Манниха. Классическая реакция Манниха включает взаимодействие трех компонентов – терминального алкина, формальдегида (генерируемого *in situ* из параформа) и вторичного амина. 3-(N-цитизинил)пропин (2) описан и в работе [9] и на его основе осуществлен синтез ацетиленовых диаминов (6) конденсацией цитизинилпропина (2) с вторичными аминами (анабазин, пиперидин, морфолин, дифениламин) в растворе диоксана с параформом в присутствии каталитических количеств AgNO₃ [10].



В работе [11] описывается синтез N-(δ -ацилоксибути-2)цитизинов (7) по реакции Манниха с пропаргиловыми эфирами одноосновных алифатических карбоновых кислот. Реакцию проводили путем нагревания спиртового раствора смеси цитизина, пропаргилового эфира алифатической кислоты и параформа.

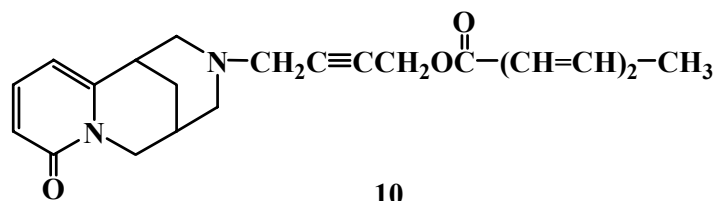


С использованием реакции Манниха в работе [12] синтезированы 3-арилпроп-2-иниламины. В качестве ацетиленовой компоненты был выбран метил-2-(N-ацетиламино)-5-этинилбензоат (8). Конденсацию ацетиленового компонента (8) с цитизином и формальдегидом проводили с использованием модификации реакции Манниха и применением каталитических количеств CuI в диоксане при 85-90°C. Выход продукта – (1R,5S)-3-{3-[4-(N-ацетиламино)-3-(метоксикарбонил)фенил]проп-2-инил}-1,2,3,4,5,6-гексагидро-8H-1,5-метанопиридо[1,2-a][1,5]диазацин-8-она (9) составил 92%.

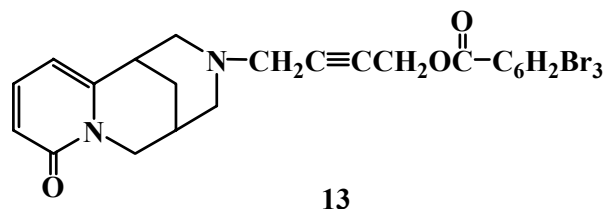
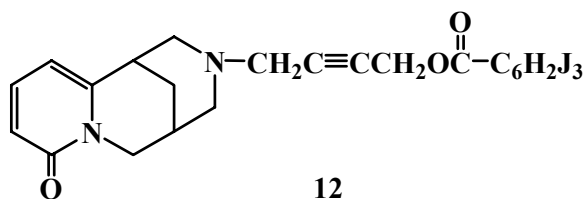
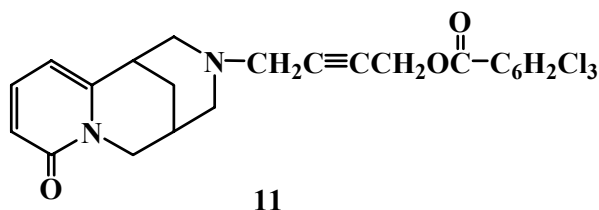


Все вышеуказанные соединения содержат в своей структуре легкополяризуемые π -электронные фрагменты (тройная связь, фенильный радикал), карбонильная группа, которые должны увеличивать число рецепторного связывания. В этом плане эти соединения представляют большой интерес для изучения закономерностей взаимосвязи «структура-биоактивность».

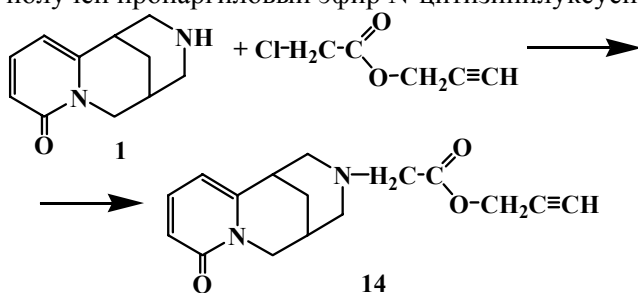
Среди ацетиленовых соединений особое место занимают ацетиленовые аминоэфиры, представляющие собой весьма интересный класс соединений с точки зрения химических и фармакологических свойств. В целях поиска веществ антимикробного действия в работе [13] синтезированы аминоэфирацетиленовые производные сорбиновой кислоты, в частности, (4-цитизино-бути-2-ил)сорбинат (10), по реакции Манниха, где исходным веществом служил пропаргиловый эфир сорбиновой кислоты и вторичные амины природного происхождения алифатического, ароматического, гетероциклического строения.



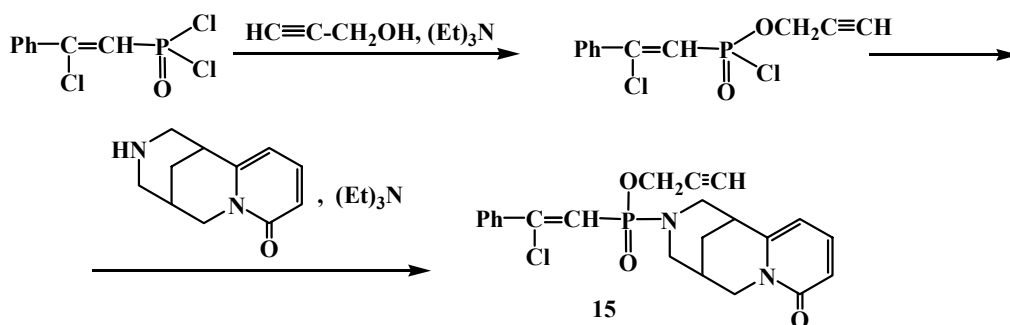
Продолжая исследования по синтезу аминокетеновых эфиров [14] осуществлен синтез ряда галогенсодержащих ацетиленовых производных цитизина – N-цитизин-(бутин-2)-2,4,6-трихлорфенол (11), N-цитизин-(бутин-2)-2,4,6-триодфенол (12), N-цитизин-(бутин-2)-2,4,6-трибромфенол (13).



Синтез ацетиленового аминоэфира (14) осуществлялся взаимодействием алкалоида цитизина с пропаргильным эфиром хлоруксусной кислоты [15]. В результате реакции с хорошим выходом был получен пропаргильный эфир N-цитизинилуксусной кислоты (14).



С целью изучения влияния различных заместителей на биологическую активность производных цитизина в работе [17, 18] осуществлен синтез эфиров цитизиниламида β-хлор-β-фенилвинилфосфоновой кислоты (15) путем последовательного взаимодействия дихлорангидрида β-хлор-β-фенилвинилфосфоновой кислоты со спиртами и цитизином. Реакцию проводили в бензоле и получили с достаточно высоким выходом соединения (15).



В спектре ИК соединения (15) присутствуют полосы поглощения, характерные для групп C=C (1570-1565), P=O (1255-1235), P-O-C (990-960) и P-N (1350-1345 см⁻¹). В спектре ЯМР¹H соединения (15) протоны алкалоидного каркаса проявляются в характерных областях спектра. Сигналы протонов при атомах C3, C4 и C5 наблюдаются в виде расщепленных дублетов в области 6.3, 5.9 и

7.0 м.д. соответственно. Следующая группа линий, представляющая собой сложный мультиплет в области 3.8-4.4 м.д., соответствует аксиальному и экваториальному протонам при C10. Группа линий в области 2.9-3.1 м.д. принадлежат протонам при C7 и C9. Метиленовые протоны при C8 проявляются в виде сложного мультиплета в области с центром 1.9 м.д., а протоны C11 и C13 – в области 2.4-2.8 м.д.

Для установления пространственного строения был проведен рентгеноструктурный анализ пропаргилового эфира цитизиниламида β-хлор-β-фенилвинилфосфоновой кислоты (15). Общий вид молекулы (15) представлен на рисунке 2.

В этом соединении, как и в предыдущих производных цитизина [19-21], цикл N¹C⁶C⁷C⁸C⁹C¹⁰ принимает конформацию искаженной софы (ΔC_s^8 6,93Å) с выходом мостикового атома C8 из средней плоскости остальных атомов цикла на 0,76Å. Пиперидиновый цикл имеет конформацию почти идеального кресла (ΔC_s^{12} 1,39Å). Атомы N¹² и C⁸ выходят из плоскости остальных атомов на -0,62 и 0,74Å соответственно.

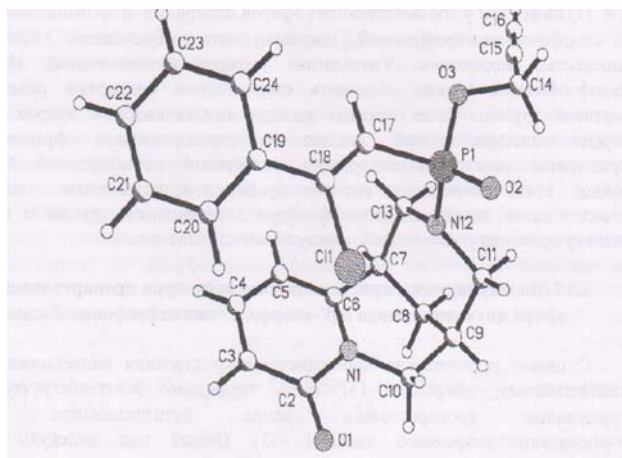
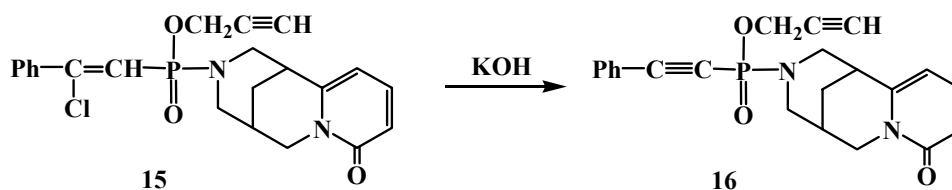
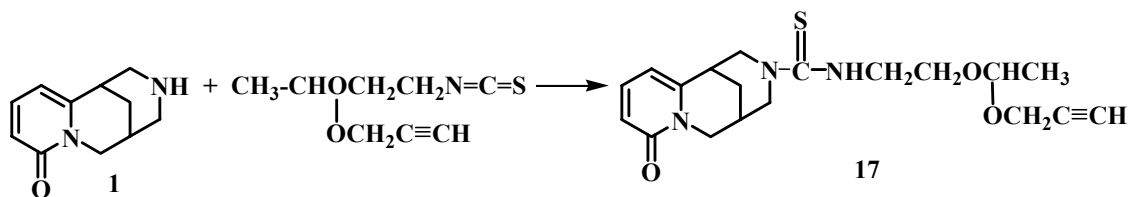


Рис. 2. Строение молекулы пропаргилового эфира цитизиниламида β-хлор-β-фенилвинилфосфоновой кислоты (15)

В работе [22] показано, что полученный пропаргиловый эфир цитизиниламида β-хлор-β-фенилвинилфосфоновой кислоты (15) при обработке этанольным раствором едкого калия легко отщепляет хлороводород с образованием пропаргилового эфира цитизиниламида фенилацетиленфосфоновой кислоты (16).



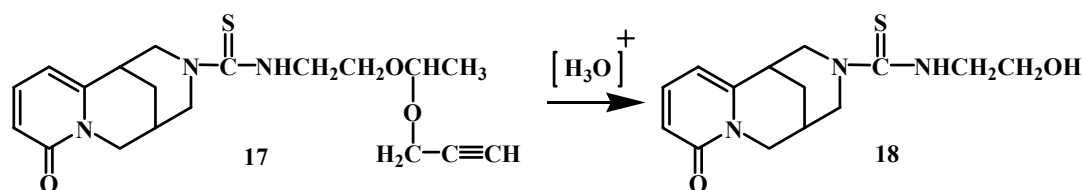
В [23] на основе 2-винилоксиэтилизотиоцианата по известной методике [24] электрофильным присоединением пропаргилового спирта по виниловой группе изотиоцианата в присутствии катализатора трифторуксусной кислоты осуществлен синтез соответствующего ацетального изотиоцианата, который в свою очередь открывает широкий доступ к синтезу более сложных ацетальных тиомочевин, представляющих несомненный интерес в плане создания новых биологически активных соединений. Показано, что в эквимолекулярном соотношении 2-винилоксиэтилизотиоцианат присоединяет пропаргиловый спирт региоселективно по винилоксигруппе с образованием с почти количественным выходом 1-пропаргилоксиэтоксиэтилизотиоцианата. Далее, на основе полученного непердельного ацетального изотиоцианата, осуществлен синтез тиомочевинного производного на основе алкалоида цитизина [25-27]. Синтез цитизино-N-(1-пропаргилоксиэтоксиэтило)тиокарбамида (17) осуществляли в спиртовой среде прямым присоединением цитизина к 1-пропаргилоксиэтоксиэтилизотиоцианату:



При анализе масс-спектров соединения (17) выявлены молекулярные ионы и осколочные фрагменты, образующиеся при распаде молекулы под действием электронного удара. Так, для соединения цитизино-N-(1-пропаргилоксиэтоксиэтило) тиокарбамида (17) присутствуют пики со значениями m/z и относительной интенсивностью $J_{\text{отн.}}$ (%): молекулярный ион $375 [M]^+$ (7%), фрагменты осколочного распада с цитизиновым каркасом, тиомочевинного и ацетального остатков N^+ 189 (51%), $\text{N-C(S)NH(CH}_2)_2^+$ 276 (55%), N-C(S)^+ 233 (40%), $\text{C}_5\text{H}_8\text{NOS}^+$ 130 (56%), $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2\text{S}^+$ 146 (67%) и пропиновый фрагмент $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}^+$ 39 (100%).

Следует отметить, что при проведении синтеза в водном этаноле и последующей перекристаллизации цитизино-N-(1-пропаргилоксиэтоксиэтило)тиокарбамида (17) из 90% этанола происходит частичный гидролиз целевого продукта (17) по ацетальной связи. При этом с выходом около 10% методом последующей дробной перекристаллизации из бензола и этанола был выделен продукт гидролиза соединения (17) – цитизино-N-(2-гидроксиэтил)тиокарбамид (18).

Поскольку известно, что ацетальные соединения довольно легко подвергаются гидролизу в присутствии кислот, нами, с целью подтверждения вышеописанного предположения, был осуществлен мягкий гидролиз соединения (17) в цитизино-N-(2-гидроксиэтил) тиокарбамид (18), кипячением спиртового раствора соединения (17) в присутствии нескольких капель уксусной кислоты [28].



При этом с хорошим выходом (88%) был выделен цитизино-N-(2-гидроксиэтил) тиокарбамид (18). Строение образующегося при гидролизе цитизино-N-(2-гидроксиэтил) тиокарбамида (18) было доказано с применением масс-спектрометрии, ЯМР¹H – спектроскопии, в котором, помимо протонов алкалоидного фрагмента, проявляются метиленовые группы и четкий триплет при 4,53 м.д. гидроксильного протона первичной гидроксигруппы, а кристаллическая структура соединения установлена также рентгеноструктурным анализом.

Таким образом, алкалоид цитизин и его ацетиленовые производные являются удобными синтонами для дальнейших химических превращений и поиска биологически активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Машковский М.Д. Лекарства XX века. – М.: ООО «Изд. Новая волна», 1998. 320 с.
- 2 Газалиев А.М., Журинов М.Ж., Фазылов С.Д. Новые биоактивные производные алкалоидов. – Алматы: Ғылым, 1992. 206 с.
- 3 Шишкин Д.В., Байбулатова Н.З. Синтез N(12)-(2-аминоэтил)- и N(12)-(3-аминопропил)цитизинов // Тезисы докл. науч. конф. «Органическая химия для медицины». Черноголовка. 2008. С. 299-300.
- 4 Хисамутдинова Р.Ю., Ярмухамедов Н.Н., Габдрахманова С.Ф., Карачурина Л.Т., Сапожникова Т.А., Байбулатова Н.З., Басченко Н.Ж., Зарудий Ф.С. Синтез и антиаритмическая активность гидрохлоридов N-(2-гидроксиэтил)цитизина и 3-(2-гидроксиэтил)-1,5-динитро-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена // Хим.-фарм. журн. 2004. Т.38, №6. С. 27-28.
- 5 Пат. №2228179 РФ. Гидрохлорид N-(бета-гидроксиэтил)цитизина, проявляющий антиаритмическую активность / Ярмухамедов Н.Н., Карачурина Л.Т., Хисамутдинова Р.Ю., Зарудий Ф.С., Байбулатова Н.З., Джахангиров Ф.Н., Докичев В.А., Томилов Ю.В., Юнусов М.С., Нефёдов О.М. Заявлено 22.07.2002; опубл. 10.05.2004.
- 6 Барлоу Р. Введение в химическую фармакологию. – Москва, 1959. С. 121-134.
- 7 Нуркенов О.А., Байкенова Г.Г., Турдыбеков Д.М., Ибраев М.К., Газалиев А.М., Турдыбеков К.М. Синтез, строение и некоторые превращения 3-(N-цитизинилпропина) // Журн. общ. химии. 2006. Т.76, Вып.1. С. 132-134.
- 8 Вартамян С.А. // Усп. химии. 1962. Т.31, Вып.8. С. 1137-1142.
- 9 Курбанов Ф., Кучкаров А.Б., Денисов А.Н., Асланов Х.А., Садыков А.С. // Докл. АН УзССР. 1970. №7. С. 32-35.
- 10 Денисов А.Н., Кучкаров А.Б., Курбанов Ф.А., Садыков А.С., Асланов Х.А. // Докл. АН УзССР. 1971. №9. С. 43-45.

- 11 Зайнутдинов У.Н., Махсумов А.Г., Ильхамджанов П., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К., Садыков А.С. Производные цитизина, содержащие тройную связь // Химия гетероцикл. соединений. 1971. №5. С. 655-656.
- 12 Осадчий С.А., Шульц Э.Э., Полухина Е.В., Шакиров М.М., Василевский С.Ф., Степанов А.А., Толстикова Г.А. Исследование алкалоидов флоры Сибири и Алтая. Сообщение 14. Синтез третичных N-арилпроп-2-инил)аминов на основе алкалоидов // Изв. АН. Сер. хим. 2007. №6. С.1215-1221.
- 13 Махсумов А.Г., Таджибаев У., Эргашев М.С. Синтез аминацетиленовых эфиров сорбиновой кислоты // Докл. АН УзССР. 1984. №1. С. 35-37.
- 14 Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. – Москва: Наука, 1975. С. 55.
- 15 Аубакирова А.Ж., Газалиев А.М., Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Байкенова Г.Г., Кудайбергенова С.Ж. Взаимодействие пропаргилового эфира уксусной кислоты и хлорацетата диметилэтинилкарбинола с аминами // Журн. общ. химии. 2001. Т.71, Вып.4. С. 695.
- 16 Газалиев А.М., Журинов М.Ж., Фазылов С.Д. Новые биоактивные производные алкалоидов. – Алматы: Ғылым, 1992. С. 88.
- 17 Каримова А.Б. Синтез, строение, свойства и биологическая активность новых производных β -фенилвинил- и β , β '-хлорфенилвинилфосфоновых кислот // Автореф. дис....канд. хим. наук. Караганда. 2004. 25 с.
- 18 Животова Т.С., Газалиев А.М., Фазылов С.Д., Каримова А.Б., Турдыбеков Д.М., Турдыбеков К.М. Синтез и структура эфиров цитизиниламида β -хлор- β -фенилвинилфосфоновой кислоты // Журн. органич. химии. 2005. Т.41, Вып.6. С. 917-919.
- 19 Нуркенов О.А., Газалиев А.М., Турдыбеков К.М., Шалбаева А.Б., Аубакирова А., Журинов М.Ж. // Синтез и строение α -аминитрилов на основе алкалоида цитизина // Журнал общ. химии. 1999. Т.69, №4. С. 675-678.
- 20 Ибраев М.К., Турдыбеков К.М., Фазылов С.Д., Турдыбеков Д.М., Газалиев А.М., Животова Т.С. Синтез и кристаллическая структура N-акирилоилцитизина и N-(β -морфолинопропионил)цитизина // Журн. орг. хим. 2004. Т.40, Вып. 5. С. 752-755.
- 21 Газалиев А.М., Турдыбеков К.М., Линдман С.В., Стручков Ю.Т., Тулеуов Б.И., Журинов Б.И. // Журн. общ. химии. 1992. Т.62, Вып.4. С. 456-458.
- 22 Фазылов С.Д., Газалиев А.М., Каримова А.Б., Кудайбергенова С.Ж. Синтез и свойства пропаргилового эфира цитизиниламида β , β '-хлорфенилвинилфосфоновой кислоты // Журн. общей химии. 2004. Т.74, Вып.7. С. 1225-1226.
- 23 Кулаков И.В. Синтез, строение, химические превращения и биологическая активность новых азот- и серо-содержащих полифункциональных производных некоторых алкалоидов, моносахаридов и гетероциклов // Автореф. дис....докт. хим. наук. Караганда. 2010. 42 с.
- 24 Недоля Н.А., Герасимова В.В., Павшева Н.П. Виниловые эфиры, содержащие изотиоцианатную группу. II. Синтез ацеталей изотиоцианатэтанол // Журнал орг. химии. 1989. Т.25, Вып.12. С.2501-2507.
- 25 Айнабаев А.А., Кулаков И.В., Нуркенов О.А., Газалиев А.М. Синтез тиомочевинных производных алкалоидов цитизина, 1-эфедрина и d-псевдоэфедрина // Тезисы докл. Всеросс. науч. конф. «Современные проблемы органической химии», посвящ. 100-летию со дня рождения академика Н.Н.Ворождова. Новосибирск, 2007. С.129.
- 26 Кулаков И.В., Жамбеков З.М., Нуркенов О.А., Айнабаев А.А., Турдыбеков Д.М., Турдыбеков К.М. Синтез и кристаллическая структура цитизино-N-(2-гидроксиэтил)тиокарбамида. // Тезисы докл. XI молодежной конф. по органической химии, посвящ. 110-летию со дня рождения И.Я. Постовского. Екатеринбург, 2008. С. 132.
- 27 Кулаков И.В., Нуркенов О.А., Айнабаев А.А., Турдыбеков Д.М., Жамбеков З.М. Синтез N-2-[(1-пропаргилокси)-этокси]этилцитизинкарботиоамида и пространственное строение продукта его гидролиза – N-(2-гидроксиэтил)цитизинкарботиоамида // Журн. орган. химии. 2010. Т.46, Вып.4. С. 552-554 (*Russian Journal of Organic Chemistry*. 2010. № 4, Vol. 46. P. 543-545).
- 28 Кулаков И.В., Нуркенов О.А., Турдыбеков Д.М., Айнабаев А.А., Турдыбеков К.М., Газалиев А.М. Синтез и кристаллическая структура цитизино-N-(2-гидроксиэтил)-тиокарбамида // Химия природ. соедин. 2009. №1. С. 56-58.

Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Молдахметов З.М., Жұрынов М.Ж.

АЦЕТИЛЕНҚҰРАМДЫ АЛКАЛОИД ЦИТИЗИННІҢ ТУЫНДЫЛАРЫ

Ацетиленқұрамды алкалоид цитизин туындыларының алынуы мен құрылымы, реакциялық қабілеттілігі және биологиялық белсенділігінің нәтижелері келтірілген. Ацетиленқұрамды цитизин туындыларының құрылымын дәлелдеуде қазіргі заманға сай талдау әдістеріне (ЯМР¹H-, ИҚ-спектроскопиясы, масс-спектрометриясы, рентгенқұрылымдық талдау) үлкен көңіл бөлінеді.

Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Muldachmetov Z.M., Zhurinov M.Zh.

ACETYLENE CONTAINING DERIVATIVES ALKALOIDS CYTISYNE

Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan Republic

The data on synthesis, methods of reception, a structure, reactivity and biological activity of the some acetylene containing are cited derivatives alkaloid cytosine. The big attention is given to the description of the proof of structure acetylene containing derivatives of cytosine with application of modern methods of the analysis IR-and NMR¹H – spectroscopy, mass spectrometry, X-ray crystal analysis.

Л.Д. ВОЛКОВА, Н.А. ЗАКАРИНА, А.К. АКУРПЕКОВА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pd/AlNaHMM-КОМПОЗИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ HCeY-ЦЕОЛИТОМ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г.Алматы

Рассмотрена реакция изомеризации н-гексана на Pd/AlNaHMM-композитном катализаторе, модифицированном HCeY-цеолитом. Определено влияние HCeY-цеолита в составе композита на основе пилларированной алюминием монтмориллонитовой Таганской глины на активность, селективность процесса и физико-химические характеристики катализатора.

Среди известных нефтехимических процессов привлекает внимание реакция изомеризация н-алканов возможностью превращения легкой бензиновой фракции в высокооктановые компоненты.

Анализ литературы [1,3-5] и собственных экспериментальных данных [2] показал, что палладий, вносимый в композитный катализатор, вместо ранее используемой платины, успешно выполняет гидрирующе-дегидрирующую функцию, особенно при нанесении на пилларированную глину [1,5], обладающую значительной кислотностью, с получением композитного материала с бифункциональными свойствами, необходимыми для проведения гидроизомеризации н-алканов.

Целью данной работы является сопоставление активностей бесцеолитных и промотированных цеолитом палладиевых катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием Таганский монтмориллонит в изомеризации н-гексана для выбора оптимальных составов катализаторов процесса.

Экспериментальная часть

Синтез столбчатого (AlNaHMM) на основе Таганского MM в натриевой форме описан нами в [5]. Методика получения цеолитсодержащих катализаторов состояла в механическом смешении HCeY (15мас.%), нанесение Pd (0,35мас.%) из раствора PdCl₂ пропиткой с последующим термическим разложением до оксидов и восстановлением водородом при 200-450⁰C.

Текстульные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACCUSORB. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных столбчатых глин и катализаторов на их основе проводили на дифрактометре DRON-4*0.7; с CoK_α-излучением. Содержание кислотных центров (к.ц.) и их силу определяли методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) аммиака, дисперсность частиц металлов определяли электронно-микроскопически (ЭМВ-125) методом реплик с экстракцией с применением микродифракции.

Реакцию изомеризации осуществляли в установке проточного типа в интервале температур 250-400⁰C при атмосферном давлении водорода, мольном отношении H₂:C₆H₁₄=3,5 и объемной скорости подачи н-гексана, составляющей 0,82 ч⁻¹.

Результаты и их обсуждение

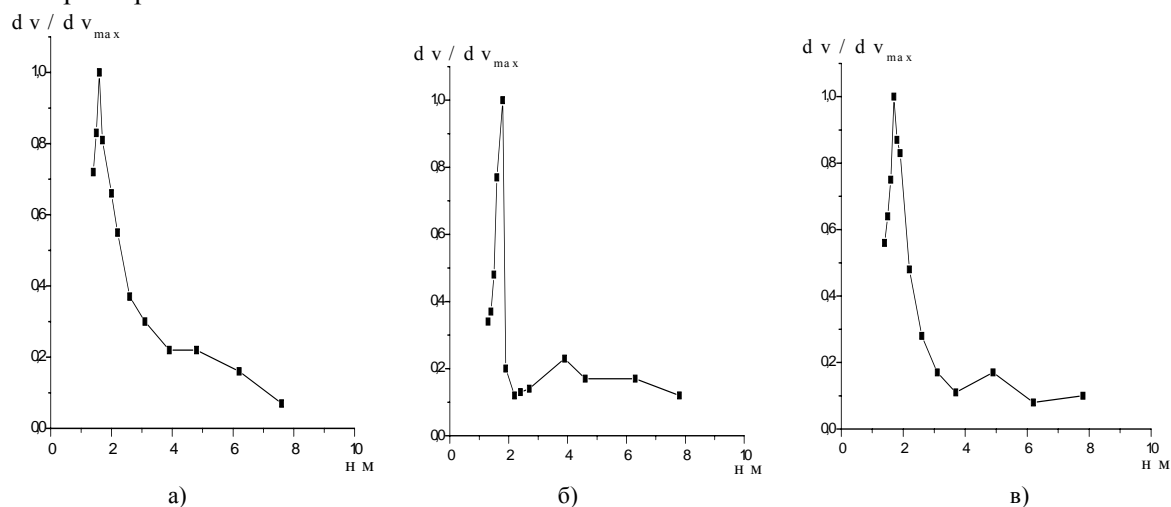
Остановимся на некоторых физико-химических характеристиках образцов.

Таблица 1. Изменение соотношений микропор и мезопор в Pd/AlNaHMM композитном катализаторе, модифицированном цеолитом HCeY в зависимости от концентрации пилларизирующего агента

Образец	Al/NaHMM- ммоль/г	Содержание пор, %	
		< 20 Å	20-100 Å
Pd/AlHMM без цеолита	2,5	8,4	91,6
	5,0	7,6	92,4
	7,5	11,0	89,0
Pd/AlHMM +HceY	2,5	29,0	71,0
	5,0	38,8	61,2
	7,5	34,7	65,3

Введение HCeY цеолита в состав композитного Pd/AlNaHMM-катализатора изменяет пористую структуру образца. На рисунке 1 приведены кривые распределения пор по их эффективным радиу-

сам для Pd/AlNaHMM+HСеУ –образцов с различным количеством Al³⁺ в пилларирующем агенте по отношению к NaHMM, а в таблице 1- рассчитанные значения процентного содержания пор различных размеров.



Обозначения кривых: а – Pd – 2,5 ммоль/Al³⁺/г; б – Pd – 5,0 ммоль/Al³⁺/г; в – Pd – 7,5 ммоль/Al³⁺/г

Рис. 1. Кривые распределения пор по их радиусам образцов Pd/AlNaHMM – композитного катализатора, модифицированного цеолитом HСеУ в зависимости от концентрации пилларирующего агента.

Из анализа кривых и рассчитанных значений содержания микро- и мезопор видно, что введение цеолита приводит к увеличению количества микропор в 3,2-5,1 раза. У бесцеолитного столбчатого алюминиевого монтмориллонита, напротив, идет расширение области мезопор, максимальное количество которых, равное 92,4%, наблюдалось на Pd/Al(5,0)NaHMM-катализаторе [2]. Значения удельных поверхностей цеолитсодержащих катализаторов максимальны для пилларируемых образцов с концентрацией Al 7,5ммоль/г (227,1м²/г) и лежат в тех же пределах, что и для бесцеолитных катализаторов (238,9м²/г).

В таблице 2 приведены данные по изомеризации н-гексана на Pd/AlNaHMM-катализаторе, модифицированном HСеУ-цеолитом. В этой же таблице приведены данные для оптимального бесцеолитного катализатора.

Таблица 2. Изомеризация н-гексана на 0,35% Pd/AlNaHMM – композитных, модифицированных цеолитом HСеУ, и бесцеолитных – катализаторах

Образец	T, °C	α, %	S _{C6} , %	S _{C6+} , %	Выход продуктов реакции, %									
					{C ₂ -C ₄ }	н-C ₅	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2М П	3М П	2,4Д МП	3,3Д МП	2МГ
1.(2,5)	250	24,0	91,7	100	-	-	-	-	7,2	10,5	4,3	2,0	-	-
	300	31,9	85,6	90,3	1,5	0,8	0,4	0,4	2,0	15,9	9,4	1,5	-	v-
	350	68,3	49,5	50,8	31,6	0,7	0,6	0,7	4,0	19,1	10,7	0,8	0,1	-
	400	81,4	39,6	40,9	43,8	1,0	1,8	1,5	3,7	18,0	10,5	0,6	0,5	-
2.(5,0)	250	12,9	5,4	100	-	-	-	-	-	0,3	0,4	1,2	10,9	0,1
	300	20,9	15,8	99,0	0,1	-	-	0,1	0,1	1,6	1,6	2,2	15,1	0,1
	350	30,9	81,9	91,3	2,2	-	0,4	0,1	0,6	15,6	9,1	0,1	2,7	0,1
	400	45,4	69,6	73,8	7,4	0,1	2,9	1,5	4,5	17,1	10,0	1,6	0,2	0,1
3.(7,5)	250	10,8	74,1	100	-	-	-	-	0,3	4,5	3,2	2,7	0,1	-
	300	19,8	68,2	85,9	2,0	0,4	0,2	0,2	1,0	7,4	5,1	2,9	0,6	-
	350	24,4	72,5	79,5	3,3	0,6	0,7	0,4	2,3	9,1	6,3	1,1	0,5	0,1
	400	32,4	64,8	68,2	8,1	0,8	0,9	0,5	4,2	10,1	6,7	0,6	0,4	0,1
4.(5,0) [2]	250	1,5	66,7	93,3	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	0,5	-
	300	6,1	98,4	98,4	-	-	-	-	-	4,5	1,5	-	0,1	-
	350	28,9	99,3	100	-	-	-	-	0,1	18,6	10,0	-	0,1	0,1
	400	51,8	99,6	100	-	-	-	-	9,0	26,6	16,0	-	0,1	0,1

Примечания: 1,2,3- модифицированные цеолитом Pd/AlNaHMM образцы с концентрациями (в скобках) 2,5; 5,0 и 7,5ммоль Al³⁺/гHMM; 4- бесцеолитный образец. S_{C6} и S_{C6+} – селективности по изомерам.

Для всех HCeY- содержащих катализаторов наблюдается понижение селективности по C₆ и C₆₊-изомерам, возрастание количества газообразных углеводородов из-за протекающей параллельно основной реакции изомеризации – реакции крекинга. У лучшего из бесцеолитных образцов 0,35 Pd/Al(5,0)NaHMM [2] конверсия н-гексана 51,8%, селективности по C₆ и C₆₊-изомерам при 350⁰C 99,3-100%.

На Pd/Al(5,0)NaHMM+HCeY катализаторе конверсия н-гексана не превышает 45,4% при селективности по C₆₊-изомерам 73,8% по сравнению с конверсией, равной 51,8%, при 100% селективности по изомерам для бесцеолитной системы. Образование большого числа газообразных продуктов (до 43,8%) свидетельствует о протекающей реакции гидрокрекинга на HCeY-содержащих контактах, отличающихся повышенным содержанием сильных кислотных центров. Максимальное содержание сильных кислотных центров наблюдается на Pd/Al(5,0)NaHMM+HCeY катализаторе, которое составляет 51,9% (таблица 3).

Представляет интерес сопоставление кислотных характеристик бесцеолитных и HCeY цеолитсодержащих катализаторов (таблица 3).

Таблица 3. Кислотность 0,35 % Pd/AlNaHMM композитных катализаторов, бесцеолитного и модифицированных цеолитом HCeY

Образец	Содержание к.ц.	Кислотные центры			
		Слабые <200 ⁰ C	Средние 200-300 ⁰ C	Сильные >300 ⁰ C	Общая кислот.
(2,5)Al-NaHMM+HCeY	%	23,3	25,3	51,4	100
	мкмоль NH ₃ /г	114,3	124,3	252,5	491,1
(5,0)Al-NaHMM+HCeY	%	29,6	24,1	46,3	100
	мкмоль NH ₃ /г	241,2	195,7	376,8	813,7
(2,5) Pd/AlNaHMM+HCeY	%	27,8	27,5	44,7	100
	мкмоль NH ₃ /г	148,2	146,5	238,6	533,3
(5,0)Pd/AlNaHMM+HCeY	%	21,0	27,1	51,9	100
	мкмоль NH ₃ /г	87,4	112,4	215,6	415,4
(5,0) Pd/AlNaHMM	%	29,8	38,8	31,4	100
	мкмоль NH ₃ /г	125,0	162,6	131,7	419,3

Примечание: в скобках обозначена концентрация пилларирующего агента в ммоль/г MM.

Сопоставление кислотных характеристик бесцеолитного и HCeY цеолитсодержащего катализатора с тем же соотношением Al³⁺ к NaHMM показывает, что при практически равной суммарной кислотности содержание сильных кислотных центров в 1,7 раза больше у цеолитсодержащего катализатора. Это также служит причиной понижения селективности процесса.

Таким образом, с ростом содержания сильных к.ц. и относительных количеств микропор, в изученных Pd-катализаторах, модифицированных цеолитом в замещенной форме HCeY, направление гидроконверсии н-гексана изменяется: растет гидрокрекинг, а доля процесса изомеризации снижается.

По данным электронной просвечивающей микроскопии при внесении HCeY- цеолитов в композитный катализатор происходит укрупнение частиц палладия по сравнению с бесцеолитными катализаторами одного и того же состава (рисунок 2).

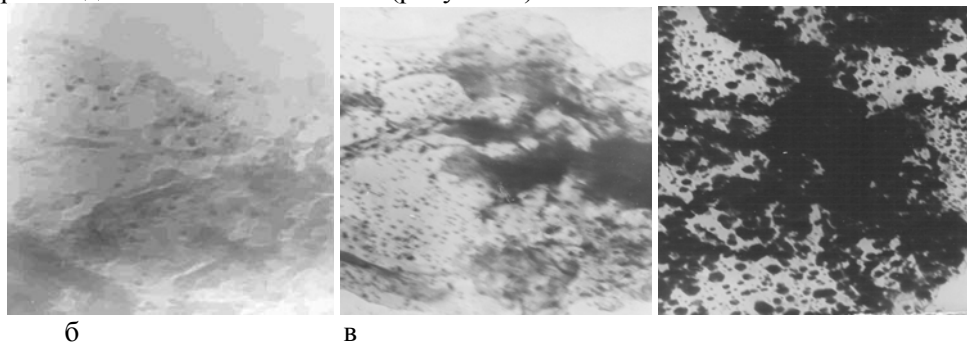


Рис 2. Электронномикроскопические снимки Pd/AlNaHMM (а) и Pd/AlNaHMM+ HCeY (б,в). Увеличение 120 000

Как видно из рисунка 2, на Pd/AlNaHMM+HCeY-катализаторе обнаруживаются более крупные частицы металла по сравнению с бесцеолитными катализаторами. В случае бесцеолитного Pd-катализатора на столбчатом алюминиевом монтмориллоните (рисунок 2 а) Pd частицы имеют размеры 50-80Å. При введении цеолита HCeY в Pd/AlNaHMM-катализатор электронномикроскопически были обнаружены частицы Pd размером от 50 до 200Å (рисунок 2 б), а также обширные скопления частиц Pd более крупных размеров от 50 до 500Å (рисунок 2 в). Плотные частицы Pd встречаются отдельно и в смеси с оксидом Ce преимущественно на поверхности носителя. Данные электронномикроскопических измерений показывают, что на цеолитсодержащем катализаторе по сравнению с бесцеолитными катализаторами размер частиц палладия значительно растет.

Из опытных данных следует, что, если на бесцеолитных палладиевых катализаторах газообразные продукты гидрокрекинга отсутствуют, то на PtAlNaHMM+HCeY-катализаторе образуется до 43,8% C₁-C₄-углеводородов (таблица 2).

Формирование крупных частиц палладия с размерами от 50 до 500Å и повышенное содержание сильных к.ц. (51,9%) в Pd/Al(5)NaHMM+HCeY катализаторе (таблица 3) способствует гидрокрекингу n-гексана с образованием газообразных углеводородов (таблица 2).

Проведенное исследование показывает, что усложнение композитного Pd-содержащего катализатора изомеризации введением HCeY-цеолита не приводит к увеличению эффективности процесса. Особенно резко это проявляется в снижении селективности изомеризации по C₆-изомерам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E. Catalytic behavior of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr pillared montmorillonite as supports. //Appl. Catal. 2001. General 207. Part1. P. 323-332.
2. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К., Комашко Л.В. Изомеризация n-гексана Pt-, Pd- и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит //Нефтехимия. 2008. Т.48. №3. С.187-193.
3. Степанов В.Г., Пословина Л.П., Малоземов Ю.В. и др. Гидроизомеризация n-гексана на Pd-содержащих цеолитах различных типов //Нефтехимия. 2002. Т.42. №3. С.441-450.
4. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия. 1985. 192с.
5. Zhu Y. Промышленное применение катализаторов изомеризации палладиевого типа //Petrol. Process and Petrochem. 2004. V.35. №12. с.29-32. РЖХим. 2007. № 15-19. 133.

REFERENCES

1. Issadi R., Garin F., Chitour Ch.E. //Appl. Catal. 2001. General 207. Part 1.P.323-332.
2. Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K. i dr.//Nephtechimia. 2008. T.48. №3.187-193.(in Russ.).
3. Stepanov W.G., Poslovina L.P., Malosemov Yu.I. i dr.//Nephtechimia. 2002. T.42. №3.441-450. (in Russ.).
4. Bursian N.R. Technologia isomerizazii parafinovich uglevodorodov. L.: "Chimia".1985 – 192s. (in Russ.).
5. Zhu Y. //Petrol. Process and Petrochem. 2004. V.35. №12. 29-32. RZHim. -2007. № 15-19.133.

Волкова Л.Д., Закарина Н.А., А.К.Акурпекова

HCeY- ЦЕОЛИТИМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН Pd/AlNaHMM-КАТАЛИЗАТОРЫНДАҒЫ Н-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫ

HCeY- цеолитімен түрлендірілген Pd/AlNaHMM- катализаторындағы n-гексан изомеризация реакциясы қарастырылған. Алюминиймен пиллалирленген Таған монтмориллониті саз балшығы негізіндегі катализатор құрамына HCeY- цеолиттің физика-химиялық қасиетіне, үрдістің белсенділігіне, селективтілігіне әсері анықталған.

Volkova L.D., Zakarina N.A., Akurpekova A.K.

ISOMERIZATION of n-HEXANE on Pd/AlNaHMM-COMPOSITE CATALYST MODIFIED by HCeY-ZEOLITE

The reaction of n-hexane isomerization on Pd/AlNaHMM composite catalyst modified by HCeY-zeolite was studied. An influence of HCeY-zeolite in content of composite based on pillared by aluminium of montmorillonite Tagan Clay on it's activity, selectivity of process and physico-chemical properties.

ДУЗБАЕВА Н.А., ҚАРШАҒҰЛОВА А.Т., НАСИРОВ Р.

ҚҰРАМЫНДА ӘРТҮРЛІ ЯДРОЛАРЫ БАР ЭЛЕМЕНТОРГАНИКАЛЫҚ РАДИКАЛДАРДЫҢ ЭПР-СПЕКТРІНДЕ АСА НӘЗІК ӘСЕРЛЕСУІ (оқу-ғылыми тәжірибе)

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті

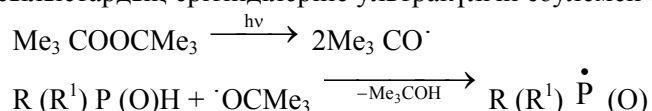
Элементорганикалық радикалдар құрамында сутек ядросынан басқа, ядросының спині және магниттік моменті болатын басқа да элемент атомдарының болу жайын қарастырайық.

Әртүрлі элементорганикалық қосылыстардың еркін радикалды бөлшектері құрамына протондар сияқты спині 1/2 болатын ^{31}P және ^{19}F ядролары кіреді (1-кесте). Бұндай радикалдарда жұптаспаған электронның осындай ядролармен нәзік әсерлесуі протондағы жай сияқты жұптаспаған электронның жалғыз резонанстың жұтылу сызығын 2 сызыққа жіктейді.

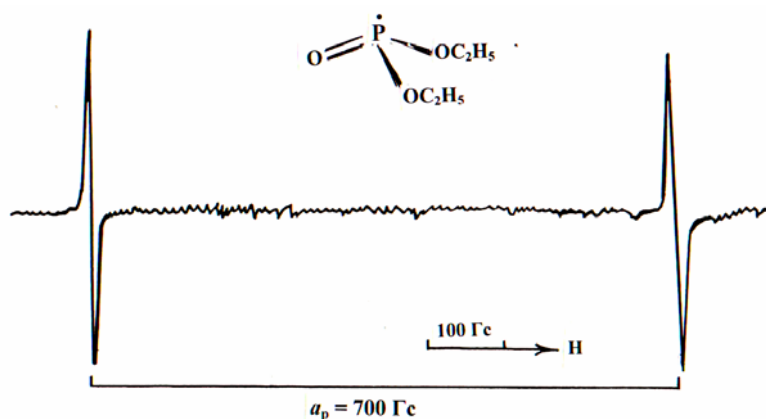
Бұндай нәзік әсерлесуден пайда болатын аса жіңішке құрылым (АЖК) фосфор химиясында [1] маңызды рөл атқаратын фосфорцентрленген фосфонил еркін радикалдарында орын алады.

Фосфонил еркін радикалдары

Фосфонил радикалдары екі-үшіншілік-бутиласқын тотығы еріткішінде гидрофосфорилді қосылыстардың ерітінділеріне ультракүлгін сәулемен әсер ету арқылы (фотолиз) алынады:



1-суретте осындай жолмен алынған фосфонил радикалының ЭПР спектрі көрсетілген [2]. Спектрдің АЖК анықтайтын нәзік әсерлесу тұрақтысы $a_p = 700$ Гс құраса, ал сызықтар қарқындылығы 1:1 болады.



1-сурет. Диэтоксигидрофосфорил ерітіндісінің фотолизі кезінде түзілген фосфонил радикалының ЭПР-спектрі. Спектр -10^0 С температурада жазылған

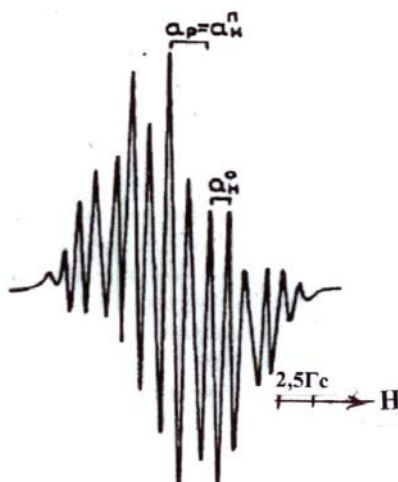
1-кесте. Кейбір ядролар изотоптарының ядролық спині мен магниттік моменттері

Ядро	Ядро спині, I	Ядроның магниттік моменті μ_N
^1H	0	2,793
^2H	1	0,857
^{12}C	0	0
^{13}C	1/2	0,702
^{14}N	1	0,403
^{16}O	0	0
^{19}F	1/2	2,627
^{31}P	1/2	1,129
^{33}S	3/2	0,642

<i>1 кестенің аяғы</i>		
Ядро	Ядро спині, I	Ядроның магниттік моменті μ_N
^{27}Al	5/2	3,637
^{39}K	3/2	0,391
^{51}V	7/2	5,139
^{55}Mn	5/2	3,443
^{57}Fe	1/2	0,090
^{63}Cu	3/2	2,219
^{64}Cu	3/2	2,377

Үшфенилфосфин және тетрафенилкіфосфин анион-радикалдары

Үшфенилфосфинді (ҮФ) сілтілік металдармен 1,2-екіметоксиэтанда (ЕМЭ) тотықсыздандырғанда (-70°C), Ильясовтың [3] ҮФ электрохимиялық тотықсызданғандай ЭПР спектрі алынады [4].

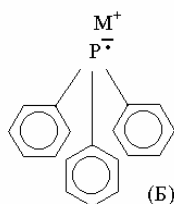


2-сурет. Үшфенилфосфин AP ЭПР спектрі -60°C , 1,2- екіметоксиэтанда (K^+).

Спектр ЕМЭ еріткішінде мынадай аса жіңішке құрылым мен (АЖК) сипатталады:

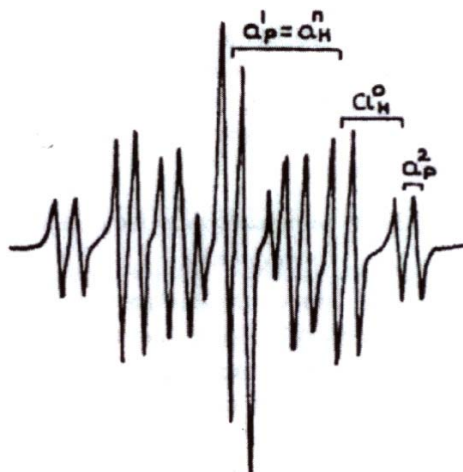
$$a_p = a_n^{para} = 2,5 \text{ Гс және } a_n^{ortho} = 1,25 \text{ Гс.}$$

АЖК талдау бұл AP дара электрон тығыздығы барлық молекула бойынша таралған



Бұл анион-радикал (жасыл көк түске ие болды) температура жоғарылағанда ыдырап сарғыш түсті тетрафенилкіфосфин радикалына айналады. 3-суретте тетрафенилкіфосфин радикалының ЭПР-спектрі көрсетілген [4]. Радикалға 7,15 Гс, 4 Гс және 1,25 Гс болатын АЖК сәйкес келді. Бұл дара электрон тығыздығы бір фенил ядросында шоғырланған деп тұжырым жасағанда ғана дұрыс болды. Ең үлкен құрылым $a_n^{ortho} = a_p^1 = 7,15 \text{ Гс}$ магниттік әсері бір-біріне өте жақын болатын пара-протонға және бір фосфор атомына сәйкес келді. Фосфордың ядролық спині 1- кестеге сәйкес $I_p = \frac{1}{2}$ -ге тең болды.

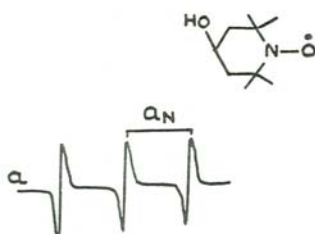
Ал $a_n^{ortho} = 4\text{Гс}$, қарқындылықтары 1:2:1 болатын сызықтар 2 орто протонға тәуелді. Ал спектрдегі бұл сызықтардың әрбіреуі әрі қарай екі сызыққа ыдырайды, ол екінші сақинаға жалғасқан фосфор атомына байланысты ($I_p = \frac{1}{2}$) болады ($a_p^2 = 1,25 \text{ Гс}$).



3- сурет. Тетрафенилэфосфин анион-радикалының 20°C-дағы ЭПР- спектрі.

Нитроксил еркін радикалдары

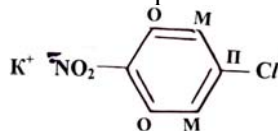
Құрамында ^{14}N бар азоторганикалық қосылыстардың еркін және анион-радикалдары Герсон [5] және Ильясовтың [6] монографияларында жан-жақты қарастырылған. Сондықтан бұлардың ішінде қазіргі кезде үлкен қолданысқа ие болып отырған тобы нитроксил радикалдарын ғана қарастырайық. Өйткені олардың көмегімен биологиялық маңызы зор күрделі молекулалардың құрылымы және динамикасы туралы құнды деректер алуға болады және олар арнаулы «спиндік меткі» деген атауға ие болды [7]. Нитроксил радикалдарының ішінде құрылысы өте қарапайымы 2,2,6,6-тетраметил 4-оксо-пиперидин 1-оксил (ТЕМПОЛ) көмегімен Қазақстан мұнайларының коллоидты құрылымы дәлелденді [8,9]. 4-суретте осы өте орнықты еркін радикалдың спектрі толуол ерітіндісінде келтірілген. Бұндай эквидистантты үш сызықтан тұратын ЭПР спектр бұл радикал құрамындағы жұпталмаған электрон спині $I_N=1$ болатын азот ядросымен нәзік әрекеттескен жайда ғана пайда болады.



4-сурет. Нитроксил еркін радикалының 25°C температурадағы ЭПР спектрі

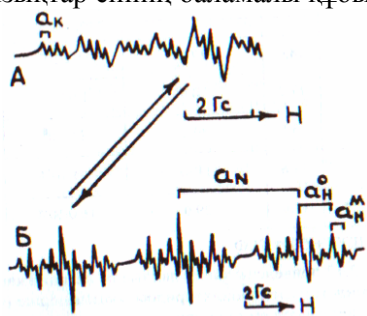
Пара-нитрохлорбензол анион-радикалы

Пара-нитрохлорбензол АР п-нитрохлорбензолға сілтілік металдармен эфирлі еріткіштерде әсер ету арқылы алынды. ЭПР-спектрде дара электрон ^{14}N , ^1H , ^{39}K ядроларымен магниттік әсерлеседі [10]. Төменде оның структуралық құрылымы келтірілген



1-кестеде келтірілген мәліметтерден ^{35}Cl , ^{16}O және ^{12}C ядроларының спиндері 0-ге тең екенін көреміз. Олай болса, олармен дара электрон магниттік әсерге түспейді (5-сурет). Дара электронға ең жақын орналасқан азот ядросы ($I_N=1$), онымен магниттік әсерлесу кезінде жалғыз сызық қарқындылықтарға бірдей үш сызыққа ыдырайды (нәзік әсерлесу тұрақтысы $a_N=9.95$ Гс). Одан әрі 2 орто протонмен магниттік әсерлесу нәтижесінде әр сызық қарқындылықтары 1:2:1 болатын үш сызыққа ыдырайды ($a_n^{ortho}=3,60$ Гс). Ал әрбір сызық тағы да 2 мета протонмен әсерлесудің нәтижесінде қарқындылықтары 1:2:1 болатын үш сызыққа ыдырайды ($a_n^{meta}=1,20$ Гс).

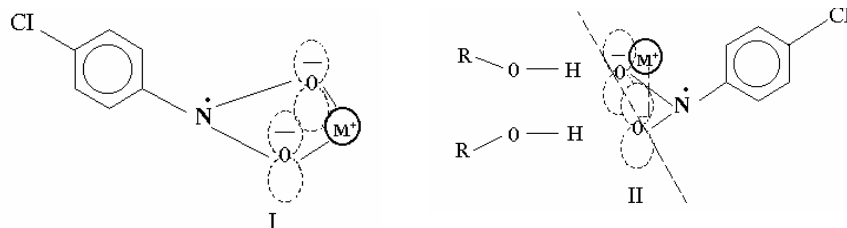
Пара –нитрохлорбензол АР метанолда немесе этил спиртінде калийдің аса нәзік әсерлесуінен туатын сызықтар енінің баламалы құбылысы байқалады (5б- сурет).



5-сурет. $C_6H_4NO_2 \cdot^- K^+$ анион-радикалының ЭПР-спектрінде катион калийдің ($I=3/2$) дара электронмен магниттік әсерлесуі (этанолда) :А $+30^\circ$ та; Б -10° да

Жоғарғы температурада ($25^\circ C$) ЭПР-спектрде калийден ($I_K=3/2$) әр сызық 4-сызыққа ыдырайтынын анық көреміз (5а-сурет). Бұл өзгеріс қайтымды, сөйтіп теориялық спектрдегі барлық сызықтар саны $3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4=108$ сызық, бұл тәжірибелік спектрдегідей болады.

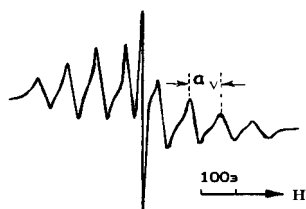
Мұндай баламалы құбылыстың себебі катионнан әртүрлі әсерлесу шамасы бар екі түрлі ионды жұптардың бір-біріне өтуімен түсіндіріледі. Накамураның көзқарасы бойынша, [11] –ОН функциональды топтары бар спирттер АР иондық жұптарында катионды молекула жазықтығынан (I) бос облысына, яғни функциональды топтың үстіне ығыстырып шығарады (II). Температураның төмендеуі кезінде бұл процестің жайлауы катионның 4-ке ыдыраған сызығының шеткі компоненттерінің жойылуын туғызады (5б-сурет).



Мұнайдағы ванадий спектрі

6-суретте табиғи шикі мұнайдың ЭПР спектрі мысал ретінде көрсетілген, мұнда органикалық радикалдың өте қарқынды жалғыз сызығынан басқа, 8 сызықты көреміз [12]. Бұл сызықтар мұнай құрамында ванадий металының төрт валентті ион түрінде кездесуіне байланысты. Бұл ион құрамындағы дара электрон ванадий ядросымен нәзік әрекеттесіп, нәтижесінде өзінің жалғыз сызығын сегіз сызыққа ыдыратады. Жоғарыдағы кесте бойынша, ванадий ядросының спині $I_V=7/2$ болатынын ескеріп, спектрдегі сызықтар санын аламыз:

$$N=2nI_V + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 7/2 + 1 = 8 \text{ сызық.}$$



6-сурет. Қаржанбас мұнайындағы ванадил ионының VO^{2+} изотропты ЭПР спектрі. Ортадағы жалғыз сызық еркін радикалдың ($R \cdot$) ЭПР спектрі. Шикі мұнай спектрі $120^\circ C$ температурада жазылған (P.Насиров, 1978)

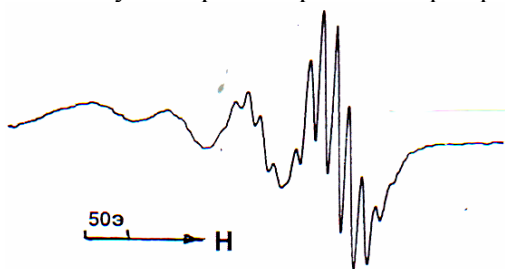
Октаэтилпорфириннің мыс ионы мен комплексі

Бірнеше эквивалент азот ядролары парамагнитті қосылыс құрамына енген жайда пайда болатын АЖҚ синтезделіп алынған октаэтилпорфириннің (ОЭП) мыс ионы Cu^{2+} мен түзетін комплексін ЭПР спектрімен жақсы кескіндеуге болады (7-сурет).

Бұл комплекстің ЭПР спектрінің негізгі АЖҚ екі валентті мыс ионының жұпталмаған электронының спині $3/2$ болатын мыс ядросымен нәзік әсерлесуі нәтижесінде 4 сызықтан тұрады. Бұл жұпталмаған электронның одан әрі порфирин сақинасындағы 4 эквивалент азот ядроларымен нәзік

әсерлесу кезінде негізгі АЖҚ әрбір сызық 9 сызыққа жіктеледі. Бұл қосымша АЖҚ мыстың кварталет сызығының күшті өріс жағындағы құраушысында жақсы байқалады. Қосымша АЖҚ сызықтар қарқындылығы 1:4:10:16:19:16:10:4:1. Бұл азот ядролары әсерінен пайда болатын қосымша АЖҚ сызықтарының арақашықтығы немесе нәзік әсерлесу тұрақтысы $a_N=12,5$ Гс болса, ал негізгі АЖҚ сызықтардың нәзік әсерлесу тұрақтысы $a_{Cu}=102,5$ Гс болды. Синтетикалық Cu^{2+} ОЭП парамагнитті комплексі мұнай құрамында кездесетін ванадил және никель порфирин қосылыстарының құрылымын анықтауда үлкен рөл атқарды [13].

Демек, нәзік әсерлесу нәтижесінде пайда болатын ЭПР спектрін талдау – парамагниттік заттардың элементтік құрылымынан құнды деректер ғана алып қоймайды, сонымен қатар жұпталмаған электроны болуына байланысты өте реакциялық қабілеті жоғары аралық бөлшек болып табылатын еркін және анион-радикалдардың түрліше химиялық реакциялар механизміндегі ролін анықтауға да үлкен мүмкіндіктер береді.



7-сурет. Cu^{2+} ОЭП комплексінің хлороформдағы ЭПР спектрі. Спектр 25^0 С температурада жазылған

Сонымен қатар XX ғасырдағы физика саласында ашылған аса ірі құбылыстың бірі – электрондық парамагниттік резонансқа (ЭПР) негізделіп жасалынған ЭПР-радиоспектроскопия әдісін арнаулы кванттық-механикалық және математикалық білімдері жоқ мамандар (химик-биолог, биолог, эколог, ихтиолог, агрохимик, мұнай химигі т.б.) үшін еркін радикалдарды сәйкестендіруге қолдану нақты мысалдармен тәжірибелік тұрғыда жүйеленіп баяндалған.

ӘДЕБИЕТ

1. Левин Я.А., Воркунова Е.И. Гомолитическая химия фосфора. –М.: Наука, 1978.
2. Насиров Р.Н., Туманский Б.Л., Малышева Н.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. №2. С.420.
3. Ильясов А.В., Левин Я.Л., Морозова Н.Д., Вафина А.А., Гозман И.П., Зороацкая Е.И. // Докл. АН СССР 1971. **201**. 408.
4. Насиров Р., Солодовников С.П., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1976. №10. С. 2387.
5. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. – М.: Мир, 1973.
6. Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Морозова Н.Д. Спектры ЭПР органических ион-радикалов. – М.: Наука, 1980.
7. Берлинер Л. Метод спиновых меток. – М.: Мир, 1979.
8. Насиров Р. //Abstracts. International conferens on nitroxide radicals. Novosibirsk, 1989. P. 66.
9. Насиров Р., Солодовников С.П. // Инфор.сборник (ВНИИОЭНГ). Научно-тех. достижения и передовой опыт. Реком. для внедр. в нефтяной промышленности, 1990. Вып. 3. С.29.
10. Насиров Р., Солодовников С.П., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. №8.С. 1746.
11. Nakamura K., Wogh V.F., and Hirota N. // J.Amer. Chem.Soc. 1973. **95**. 6919.
12. Насиров Р., Солодовников С.П. // Химия и технология топлив и масел. 1978. №1. С. 56.
13. Насиров Р. //Химия природных соединений. 1990. №5. С.21.

Дузбаева Н.А., Каршагулова А.Т., Насиров Р.

СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

Вкратце рассматриваются фосфор, азот, ванадил и медь, содержащие органические радикалы. Фосфорсодержащие и азотсодержащие органические анион-радикалы в своем составе содержат фенильное ядро и неспаренный электрон. В этом случае делокализован в основном в нефосфорной и неазотной части молекулы.

УДК: 669.24'778.092.17:66.094.522

*А.В. НИЦЕНКО, В.Е. ХРАПУНОВ, С.А. ТРЕБУХОВ,
А.С. ШЕНДЯПИН, А.К. КАСЫМЖАНОВА*

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАРСЕНИДА НИКЕЛЯ (NiAs_2) В ПРОЦЕССЕ ЕГО СУЛЬФИДИРОВАНИЯ

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы

Приведены результаты экспериментального исследования влияния основных факторов на степень и скорость возгонки мышьяка из синтетического диарсенида никеля (NiAs_2) при его сульфидировании. Опыты проведены методом периодической термогравиметрии с рентгенофазовым и химическим анализами конденсированных фаз. На основании полученных результатов изучения влияния основных факторов на возгонку мышьяка из NiAs_2 выведены обобщенные многофакторные уравнения, позволяющие определить оптимальные параметры достижения высокой степени возгонки мышьяка из диарсенида никеля.

При пирометаллургической переработке никель-мышьяксодержащего полиметаллического сырья мышьяк распределяется между всеми продуктами плавки, концентрируясь чаще всего в штейне и шпейзе. Циркуляция мышьяка внутри отдельных заводов между основными переделами, а также и между предприятиями различных производств способствует его накапливанию в виде токсичных условно отвальных продуктов, которые отрицательно воздействуют на окружающую среду [1,2]. Поэтому стадия удаления мышьяка из технологического процесса и перевод его в малотоксичные формы является одним из важных этапов переработки мышьяксодержащего сырья. Одними из эффективных способов извлечения мышьяка из сырья являются методы, основанные на возгонке малотоксичных сульфидов мышьяка в нейтральной или восстановительной атмосфере при обычном давлении и особенно в вакууме [3-5].

Нами ранее был проведен анализ возможных реакций сульфидирования диарсенида никеля (NiAs_2) элементной серой и пиритом [6,7]. В работе [6] показано, что сульфидирование термодинамически возможно такими реагентами как сера, пирит и пирит в присутствии ограниченного количества кислорода в газовой фазе. Термодинамически предпочтительнее сульфидирование элементной серой и пиритом в присутствии ограниченного количества кислорода. Термодинамическим анализом реакций взаимодействия NiAs_2 с элементной серой показано, что вероятность протекания и состав конденсированных фаз определяется расходом сульфидизатора, температурой и давлением, причем при пониженном давлении и температуре 700 К наиболее вероятна реакция взаимодействия NiAs_2 с парами элементной серы с образованием дисульфида никеля и As_2S_3 в конденсированной фазе [7]. Изменение значения энергии Гиббса предполагаемых реакций взаимодействия NiAs_2 с пиритом в интервале 700-800 К варьирует от +57,2 до -25,1 кДж/моль. При пониженном давлении наиболее вероятна реакция с образованием $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, Fe_2S_3 и As_2S_3 , а также реакция с образованием NiAsS , Fe_2S_3 и As_2S_3 ; менее вероятно образование NiAsS и Fe_2S_3 с возгонкой мышьяка в форме тетрасульфида [6].

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования влияния основных факторов на степень и скорость возгонки мышьяка из диарсенида никеля при его сульфидировании парами элементной серы или в смеси с пиритом в вакууме.

Закономерности возгонки мышьяка из диарсенида никеля исследовали на синтетически полученном препарате. Для получения диарсенида никеля использовали опилки металлического никеля, содержащего 99,5 масс. % Ni, и порошка, дважды перегнанного в вакууме элементного мышьяка, содержащего 99,2 масс. % As. Синтез осуществляли в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 600 °С в течение 48 часов с промежуточным вскрытием и измельчением огарка через 24 ч. Химическим анализом в нем обнаружено 71,5 % As и 28,5 % Ni. Рентгенофазовым анализом установлено наличие монофазы NiAs_2 .

В экспериментах использовалась элементная сера марки «осч», применяемый пирит содержал 44,5 % железа, 51,7 % серы и десятые доли Al, Pb, Cu, Mg.

Методика проведения опытов по исследованию влияния основных факторов на степень возгонки мышьяка из $NiAs_2$ состоит в следующем. В прокаленную фарфоровую лодочку помещалась навеска диарсенида никеля, а в кварцевую ампулу с открытым концом – навеска серы. Обе навески помещались в кварцевый реактор. Система промывалась аргоном и эвакуировалась. Затем кварцевая реакционная труба помещалась так, чтобы при ее погружении в нагретые до заданных температур электропечи навески размещались в изотермических зонах: низкотемпературной – для серы, высокотемпературной – для диарсенида никеля. При нагревании сера испарялась, пары серы проходили над поверхностью арсенида и реагировали с ним. Мышьяк соединялся с серой и возгонялся, конденсируясь в холодной зоне реактора.

При использовании пирита в качестве сульфидизатора реактор с лодочкой, в которой находилась смесь исследуемого арсенида и пирита, после промывки аргоном и откачки до требуемого давления помещался в изотермическую зону, предварительно нагретой до заданной температуры электропечи.

Момент достижения навесками необходимой температуры считался началом эксперимента. По окончании опыта кварцевый реактор вынимали из печи и охлаждали под вакуумом, лодочку с огарком и ампулу с остатками серы взвешивали. Огарки и конденсаты подвергали химическому и рентгенофазовому анализу.

По полученным данным рассчитывались степень сульфидирования $NiAs_2$ и степень возгонки мышьяка из диарсенида никеля. Условия и результаты опытов по возгонке мышьяка из диарсенида никеля при его сульфидировании серой приведены в табл. 1. Показано, что основное влияние на степень возгонки мышьяка из $NiAs_2$ оказывают температура, продолжительность обработки, количество реагируемой серы и давление. Рентгенофазовым анализом определено, что основой огарков является непрореагировавший диарсенид никеля, также присутствуют моноарсенид ($NiAs$), сульфидарсенид ($NiAsS$) и сульфиды никеля.

Таблица 1. Условия и результаты опытов по деарсению $NiAs_2$ в парах элементной серы

Условия				Выход огарка, %	Сод-е в огарке, %		Ст. возг. As, %	Ст. сульф. $NiAs_2$, %	Фазовый состав				
t, °C	P, кПа	τ, мин	Расход S, %		As	S			$NiAs_2$	$AsNi$	$Ni_{1,23}S_{0,77}$	Ni	$NiS_{1,97}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Влияние температуры													
550	0,133	30	33,3	86,7	52,0	4,3	36,80	10,46	осн	+			
575	0,133	30	38,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
600	0,133	30	35,9	69,0	46,3	17,0	53,62	33,49					
700	0,133	30	28,4	54,9	37,0	15,3	74,02	29,64					
Влияние давления													
575	0,04	30	32,5	74,9	45,5	6,71	50,72	14,30	осн		+	+	+
575	0,133	30	38,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
575	1,33	30	8,45	94,8	45,5	3,99	37,68	10,81	осн		+	+	+
575	2,66	30	32,5	95,6	47,6	4,01	34,06	10,94	осн		+		
Влияние продолжительности													
575	0,133	10	23,1	93,8	49,7	2,98	32,61	7,99	осн	+	+		
575	0,133	20	30,5	87,9	45,5	4,4	42,03	11,06					

Окончание таблицы 1													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
575	0,133	30	30,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
575	0,133	60	29,5	76,6	46,0	9,49	49,28	20,77		+	+		
Влияние расхода серы													
575	0,133	30	7,35	74,5	57,6	10,3	37,68	21,91					
575	0,133	30	7,25	80,5	52,9	8,6	38,41	19,71					
575	0,133	30	19,5	66,2	56,0	9,0	46,38	17,03					
575	0,133	30	38,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
575	0,133	30	46,6	73,4	53,1	6,1	45,22	12,79					
575	0,133	30	70,7	83,4	48,8	4,6	41,71	11,21					

По полученным экспериментальным данным были составлены частные уравнения, на основании которых выведены обобщенные многофакторные уравнения зависимости степени возгонки мышьяка (1) и сульфидирования NiAs₂ (2) от основных факторов:

$$\alpha_{As} = 1 - \exp(-e^{0,47} \cdot (t/1000)^{4,48} \cdot P^{-0,11} \cdot \tau^{0,29} \cdot m_S^{0,07}), \quad (1)$$

$$\alpha_S = 1 - \exp(-e^{-1,59} \cdot (t/1000)^{3,41} \cdot P^{-0,15} \cdot \tau^{0,66} \cdot m_S^{-0,21}), \quad (2)$$

где α – доля прореагировавшего вещества, %; t – температура, °С; P – давление, кПа; τ – продолжительность, мин; S – количество серы, % от массы NiAs₂.

При давлении 0,133 кПа средняя скорость процесса возгонки мышьяка из NiAs₂ описывается уравнением (3), а процесса сульфидирования NiAs₂ – уравнением (4), откуда $E_{каж}$ рассмотренных процессов равна 30,85 и 33,37 кДж/моль, соответственно.

$$\lg V \text{ (г/с)} = -1611,7/T - 1,7179, \quad (3)$$

$$\lg V \text{ (г/с)} = -1742,9/T - 1,9036. \quad (4)$$

Таким образом, высокая степень разложения NiAs₂ до NiAs и NiAsS в парах серы в вакууме достигается при температуре 700 °С в течение 60 минут. Возгоны представляют собой смесь сульфидов мышьяка и элементной серы.

Большое влияние на степень возгонки мышьяка из NiAs₂ в процессе сульфидирования в смеси с пиритом (табл. 2) оказывает температура, особенно выше 600 °С, увеличение продолжительности обработки в течение первых 60 минут. Изменение давления в интервале 0,066-2,66 кПа и расхода пирита от 20 до 100 % от массы арсенида почти не оказывают влияния. Таким образом, добавка пирита оказывает активирующее действие на скорость возгонки мышьяка из NiAs₂ в вакууме при температуре выше 600 °С, когда происходит достаточно полное его разложение.

По полученным экспериментальным данным составлены частные уравнения зависимости степени возгонки мышьяка из NiAs₂ от основных факторов и обобщенное многофакторное уравнение, имеющее следующий вид:

$$\alpha_{As} = 1 - \exp(-e^{5,83} \cdot (t/1000)^{3,13} \cdot P^{-0,10} \cdot \tau^{1,77} \cdot m_{FeS_2}^{-0,004}), \quad (5)$$

где FeS₂ – количество пирита, % от массы NiAs₂.

Таблица 2. Условия и результаты опытов по возгонке мышьяка из NiAs₂ в смеси с пиритом

Условия				Выход огарка, %	Сод-е в огарке, %		Ст. возг. As, %
t, °С	P, кПа	τ, мин	Расход FeS ₂ , %		As	S	
1	2	3	4	5	6	7	8
Влияние температуры							
575	0,133	30	80	85,75	41,3	15,9	7,97

Окончание таблицы 2							
1	2	3	4	5	6	7	8
600	0,133	30	80	79,05	34,9	16,4	28,26
600	0,133	30	80	81,37	35,0	16,4	27,67
700	0,133	30	80	69,66	28,6	18,6	47,83
800	0,133	30	80	56,94	28,6	18,8	57,25
Влияние давления							
575	0,066	30	80	86,36	33,9	17,9	25,56
575	0,133	30	80	87,08	31,8	19,2	29,78
575	1,33	30	80	83,80	36,0	18,1	21,02
575	2,66	30	80	83,88	36,5	17,9	20,29
Влияние продолжительности							
575	0,133	20	80	90,73	40,7	17,8	5,80
575	0,133	30	80	86,56	41,4	16,0	8,01
575	0,133	60	80	75,86	30,7	18,2	39,14
Влияние расхода пирита							
575	0,133	30	20	93,68	50,8	8,8	17,39
575	0,133	30	60	87,85	43,5	13,5	14,33
575	0,133	30	100	86,23	32,8	19,2	18,12

Средняя скорость процесса возгонки мышьяка из диарсенида никеля в смеси с пиритом в зависимости от температуры при давлении 0,133 кПа описывается уравнением, откуда $E_{\text{каж}} = 26,32$ кДж/моль:

$$\lg V \text{ (г/с)} = -1374,6/T - 2,2016. \quad (6)$$

При температуре ниже 700 °С в огарках, кроме неразложившегося диарсенида никеля, присутствуют сульфид и сульфоарсенид никеля, сульфиды железа, никелевое железо, выше 700 °С обнаружены AsNi, FeNi, FeS. Возгоны представляли собой сульфиды мышьяка, в основном в форме AsS (As₂S₂).

Таким образом, показано, что в процессе сульфидирования NiAs₂ парами элементной серы в вакууме высокая степень возгонки мышьяка (74%) достигается при температуре 700 °С, что на 200-250 °С ниже, чем при ведении процесса без сульфидирования или в присутствии пирита. Видно, что при пониженном давлении пары элементной серы являются более активным реагентом, чем пирит, что, возможно, связано с невысокой скоростью термического разложения пирита с образованием пирропинов и выделением в газовую фазу серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медиханов Д.Г., Алипбергенов М.К., Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М. Теория и практика удаления мышьяка при производстве меди. – Караганда: Карагандинская полиграфия, 2003. – 240 с.
2. Копылов В.К., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб. унив., 2004. – 367 с.
3. Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М., Мильке Э.Г. Вывод мышьяка в нетоксичной форме из медно-мышьяковистого шлама // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 7. – С. 74-76.
4. Нестеров В.Н., Исакова Р.А. Переработка шликеров свинцовых заводов методом возгонки под вакуумом // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. – 1950. – Т. 2. – С. 86-90.
5. Нестеров В.Н., Исакова Р.А. Переработка шпейзы методом возгонки под вакуумом // Известия АН КазССР. Сер. металлургия и обогащение. – 1958. – Вып. 3. – С. 53-60.
6. Бузаубаева А.Т., Храпунов В.Е., Луганов В.А., Ниценко А.В. Термодинамическое обоснование сульфидирования арсенидов никеля // Комплексное использование минерального сырья. – 2011. – № 2. – С. 26-32.
7. Бузаубаева А.Т., Храпунов В.Е., Ниценко А.В., Луганов В.А. Термодинамический анализ процесса сульфидирования диарсенида никеля элементной серой // Вестник КазНТУ. – 2011. – № 6. – С. 156-162.

REFERENCES

1. Medihanov D.G., Alipbergenov M.K., Isabaev S.M., Kuzgibekova H.M. *Teorija i praktika udalenija mysh'jaka pri proizvodstve medi*, 2003, 240 (in Russ).
2. Kopylov V.K., Kaminskij Ju.D. *Mysh'jak*, 2004, 367 (in Russ).
3. Isabaev S.M., Kuzgibekova H.M., Mil'ke Je.G. *Kompleksnoe is-pol'zovanie mineral'nogo syr'ja*, 1982, 7, 74-76 (in Russ).
4. Nesterov V.N., Isakova R.A. *Trudy Instituta metallurgii i obogawenija AN KazSSR*, 1950, 2, 86-90 (in Russ).
5. Nesterov V.N., Isakova R.A. *Izvestija AN KazSSR. Ser. metallurgija i obogawenie*, 1958, 3, 53-60 (in Russ).
6. Buzaubaeva A.T., Khrapunov V.E., Luganov V.A., Nitcenko A.V. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja*, 2011, 2, 26-32 (in Russ).
7. Buzaubaeva A.T., Khrapunov V.E., Nitcenko A.V., Luganov V.A. *Vestnik KazNTU*, 2011, 6, 156-162 (in Russ).

Ниценко А.В., Храпунов В.Е., Требухов С.А., Шендяпин А.С., Қасымжанова А.Қ.

НИКЕЛЬ ДИОРСЕНИДИН (NiAs₂) СУЛЬФИДТЕНДІРУ ҮРДІСІНДЕГІ
ОНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУЫ

«Жер туралы ғылымдар, металлургия және кен байыту орталығы» АҚ, Алматы

Синтетикалық никель диарсенидін (NiAs₂) сульфидтендіру кезіндегі мышьяқты айдау жылдамдығы мен дәрежесіне негізгі себептер әсерінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Тәжірибелер конденсирленген фазаны периодты термогравиметрлік әдіспен, рентгенфазалық және химиялық талдау жолымен жүргізілді. Алынған нәтижелер негізінде мышьяқты NiAs₂-ден айдауға негізгі факторлары зерттелді, көпфакторлы жалпы теңдеуі келтіріліп шығарылды, никель диарсенидіден мышьяқты айдаудың ең жоғары дәрежесіне қол жеткізуге мүмкіндік беретін оңтайлы параметрі анықталды.

A.V. Nitsenko, V.E. Khrapunov, S.A. Trebukhov, A.S. Shendyapin, A.K. Kassymzhanova

THERMAL DECOMPOSITION OF NICKEL DIARSENIDE (NIAS₂)
IN THE PROCESS OF SULPHIDIZING OF IT

(Center for Earth Sciences, Metallurgy and Enrichment), Almaty

Results of experimental research of influence of main factors on degree and rate of sublimation of arsenic from nickel diarsenide (NiAs₂) synthetically produced in sulfidizing process were given in the work. Experiments were carried out by method of periodic thermogravimetry with x-ray phase and chemical analyses of condensed phases. Generalized multi-factor equations, which make possible to determine the optimal parameters to achieve a high degree of sublimation of arsenic from nickel diarsenide were derived on base of results of research the influence of main factors on sublimation of arsenic from NiAs₂.

ДЖОЛДЫБАЕВА Б.С., АЛТЫБАЕВА Н.А., АИМБЕТОВ Р.С.,
СМАЙЛОВ Б.Б., МУХИТДИНОВ Н.М., БИСЕНБАЕВ А.К.

ОЦЕНКА ГЕНЕТИЧЕСКОГО ПОЛИМОРФИЗМА ПОПУЛЯЦИИ *BERBERIS ILIENSIS* ИЛИ-БАЛХАШСКОГО РЕГИОНА КАЗАХСТАНА

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, НИИ проблем биологии и биотехнологии

*Исследована популяционно-генетическая изменчивость эндемичного вида растений *Berberis iliensis* Или-Балхашского региона. Анализ трех популяций проведен по 8 изоферментным локусам, кодирующим 4 ферментных системы. В изученных выборках гетерозиготность ($H_0 = 0.28$, $H_e = 0.369$) значительно превышает известные средние значения для популяции эндемичных растений ($H_e = 0,076$). Большой уровень изменчивости *Berberis iliensis* обуславливает потенциально высокую способность *Berberis iliensis* к адаптации. Анализ межпопуляционной дифференциации между выборками с помощью статистики *Fst* показал, что около 83% генетической изменчивости относится к внутривидовой и 16,83% – к межпопуляционной.*

В настоящее время очевидным является утверждение, что для сохранения редких и исчезающих видов важно предотвратить уменьшение генетического разнообразия. Другими словами, сохранение генофонда тесно связано с сохранением генетического разнообразия популяций [1], определяющим потенциал для адаптации и эволюции. При этом нужно исходить из того, что у каждого вида в течение многих поколений сложилась определенная генетическая подразделенность популяций и структура внутривидовой изменчивости, игнорирование чего может привести к множеству отрицательных последствий [2]. Генетическое разнообразие представлено на индивидуальном, субпопуляционном, популяционном и метапопуляционном уровнях и каждый из них играет свою роль при сохранении генофонда, что особенно справедливо для редких и исчезающих растений с их подверженностью к риску «генетической эрозии».

Поэтому исследование генетического разнообразия таких объектов актуально как с теоретической, так и с практической точек зрения.

В Казахстане описано 8 дикорастущих видов барбариса [3]. Один из них – *Berberis iliensis* М.Рор. редкий, эндемичный, с сокращающимся ареалом вид. Это кустарник до 3 м высотой, ветвистый. Размножение семенное и вегетативное. Растет в тугайных лесах, кустарниковых зарослях в пойме р. Или и по поймам и террасам рек ее притоков, по каменистым и глинистым склонам нижнего пояса гор, на бугристых песках. Ареал его сокращается в результате освоения естественных местообитаний, вырубки тугайных лесов, усиления рекреационных нагрузок на природные ценозы [4; 5].

Berberis iliensis М. Рор. внесен в Красную книгу Казахской ССР как редкие эндемичные виды с сокращающимися ареалами [6]. Кроме этого *Berberis iliensis* постановлением Правительства Республики Казахстан от 21.06.2007 г. №521 включен в перечень объектов охраны окружающей среды, имеющих важное экологическое, научное и культурное значение.

Литературный поиск (в том числе с помощью электронной системы «PubMed» на <http://www.pubmed.gov>, являющейся базой медико-биологических публикаций в рецензируемых журналах мира) позволил сделать вывод о том, что для видов *Berberis iliensis* популяционная структура ранее не исследовалась. Получение таких сведений для объекта исследований – *Berberis iliensis* – необходимо для оптимизации охраны и рационального использования данного ценного лекарственного растения Или-Балхашского региона Казахстана.

Цель проведенного исследования – электрофоретическое изучение аллозимной изменчивости популяции *Berberis iliensis* на территории Или-Балхашского региона.

Экспериментальная часть

Ранее на территории Алматинской области нами были найдены три наиболее типичные популяции *Berberis iliensis*. Первая и вторая популяции были найдены в нижнем течении реки Или на правом берегу в 3 км к югу от с. Баканас (Южное Прибалхашье). Третья популяция была найдена на правом берегу реки Чарын (крупный левый приток р. Или) недалеко от места его впадения в р. Или [7].

Для анализа полиморфизма по локусам ферментов трех разных популяций *Berberis iliensis* были собраны листья с 20 случайно выбранных растений в каждой популяции на расстоянии от 30 до 50 м друг от друга. Отобранные листья хранили во влажном состоянии в пластиковых пакетах до доставки в лабораторию. Затем листья выбранных растений растирали в фарфоровой ступке в жидком азоте. Полученный порошок хранили при -80° до последующего использования в электрофоретическом анализе. Навеска фрагментов свежесобранных листьев для одной пробы сравнительного анализа изоферментных спектров составляла 200 мг.

Разделение изоферментов проведено методом диск-электрофореза в вертикальных пластинах 7.5 %-го полиакриламидного геля с pH разделяющего геля 8.9 [8; 9] с использованием трисглицинового электродного буфера с pH 8.3. Изучена изменчивость аллозимов эстеразы (EST, 3.1.1), глутаматдегидрогеназы (GDH, 1.4.1.2), изоцитратдегидрогеназы (IDH, 1.1.1.42) и супероксиддисмутазы (SOD, 1.15.1.1).

Для экстракции ферментов использован 0.1 М трис-HCl (pH 8.0) буфер, содержащий 17 % сахаразы, 0.1 % 2-меркаптоэтанола, 0.05 % диэтилдитиокарбомата натрия. Навеску кусочков листьев в 200 мг растирали в фарфоровой ступке с добавлением 1 мл охлажденного экстрагирующего буфера. Для связывания полифенолов перед этим добавляли около 200 мг нерастворимого поливинилпирролидона Polyclar AT. Гомогенат центрифугировали в течение 20 минут при 10-12 тыс. об/мин в холодильнике. Гистохимическое выявление зон ферментативной активности в гелях осуществлено по стандартным методикам [10].

Скрининг изменчивости ферментных систем выявил мономорфность некоторых из них, нестабильное проявление в гелях отдельных зон. Поэтому для популяционного анализа применены изоферменты изменчивых локусов GDH, IDH, EST и SOD. Выявленные аллельные варианты интерпретировали на основе данных о четвертичной структуре фермента и принципа кодоминантного наследования, а также образования гибридных изоферментов у гетерозигот, статистического тестирования различий наблюдаемых и теоретически ожидаемых частот генотипов, изучения литературных данных о генетическом контроле изоферментов. Объемы изученных выборок составили по 20 особи с каждой популяции.

Статистическую обработку проводили с использованием программы TFGPA [11], которая включала показатели полиморфности (P), среднего числа аллелей на локус (A), средней наблюдаемой (H_o) и ожидаемой (H_e) гетерозиготности, эффективное число аллелей (n_e). Популяционную структуру и степень генетической подразделенности популяции определяли с помощью показателей F-статистики Райта [12] и генетической дистанции М. Ней [13].

Результаты и обсуждения

В ходе анализа 4 ферментных систем *Berberis iliensis* Bil1 и Bil2 было выявлено 24 аллельных вариантов, предположительно кодируемых 8 локусами.

Глутаматдегидрогеназа (GDH) представлена тремя зонами активности, предположительно контролируемые тремя локусами. Малоподвижные фракции, предположительно митохондриальные формы GDH, нами не учитывались, так как была представлена разными вариантами гексамерного фермента с очень близкой электрофоретической подвижностью. В быстроподвижной зоне активности, предположительно кодируемой локусами *Gdh-1* и *Gdh-2*, были выявлены электрофоретические варианты. У *Berberis iliensis* GDH находится под контролем двух хорошо интерпретируемых локусов GDH-1 с пятью аллелями и GDH-2 с пятью аллелями.

Изоцитратдегидрогеназа (IDH) на электрофореграмме представлена в виде двух зон активности, предположительно контролируемых одним мономорфным локусом *Idh-1* и одним полиморфным локусом *Idh-2*, представленный тремя аллельными вариантами.

Эстераза (EST) находится под контролем единственного полиморфного локуса с четырьмя аллелями.

Супероксиддисмутаза (SOD) выявляется в виде трех зон активности, наиболее подвижная из них представлена в мономорфном варианте и предположительно контролируется локусом *Sod-1*. Средняя зона контролируется локусом *Sod-2* с тремя аллелями, и медленная зона контролируется *Sod-3* локусом с двумя аллелями.

Среди исследованных ферментов локусы *Gdh-1*, *Gdh-2*, *Est*, *Idh-2*, *Sod-2*, *Sod-3* выявлялись множественными аллельными вариантами. В целом по 4 исследованным ферментным системам из тканей листьев *Berberis iliensis* идентифицировано 2 мономорфных и 6 полиморфных (*Gdh-1*, *Gdh-2*, *Est*, *Idh-2*, *Sod-2*, *Sod-3*) генов. Предполагается, что 6 ферментов находятся под мультигенным контролем, тогда как два фермента находятся под контролем одного локуса. Полиморфные локусы стабильно выявляются в полиакриламидном геле и надежно интерпретируются, поэтому могут быть использованы в качестве генных маркеров для исследования уровня аллозимного полиморфизма *Berberis iliensis*. По каждому полиморфному локусу обнаружено от двух до пяти аллелей, представленных в популяции с разной частотой.

Таблица 1. Частоты аллелей в популяциях

Локус	Аллель	Популяции		
		I	II	III
IDH1	1	1,000	1,000	1,000
IDH2	1 (null)	0,775	0,575	0,050
	2	0,225	0,175	0,625
	3	0,000	0,250	0,325
GDH1	1 (null)	0,100	0,000	0,050
	2	0,575	0,725	0,600
	3	0,075	0,050	0,000
	4	0,250	0,225	0,275
	5	0,000	0,000	0,075
GDH2	1 (null)	0,850	0,650	0,500
	2	0,150	0,300	0,200
	3	0,000	0,000	0,175
	4	0,000	0,050	0,075
	5	0,000	0,000	0,050
EST	1	0,2500	0,1000	0,1500
	2	0,5000	0,3750	0,6000
	3	0,0000	0,2250	0,0000
	4	0,2500	0,3000	0,2500
SOD1	1	1,0000	1,0000	1,0000
SOD2	1(null)	1,0000	0,6000	0,1500
	2	0,0000	0,2000	0,4250
	3	0,0000	0,2000	0,4250
SOD3	1	0,0000	0,0000	0,1000
	2	1,0000	1,0000	0,9000

В таблице 1 приведены полученные частоты аллелей трех исследованных популяций *Berberis iliensis*. Локусы IDH-1 и SOD1 во всех исследованных популяциях оказался мономорфным. По некоторым полиморфным локусам на фореграммах выявлено наличие сбалансированных и несбалансированных гетерозигот во всех возможных сочетаниях, т. е. наблюдается изменчивость по дозе гена, указывающая на возможное тетрасомное наследование [14]. Для каждого локуса с 3–5 аллозимами обнаружены гетерозиготные варианты, выявляющие одновременное присутствие трех или четырех аллелей по отдельному локусу. Из приведенных в таблице 1 данных видно, что 19 из 24 обнаруженных аллелей (79%) являются общими для всех изученных популяций (как минимум для двух популяций) *Berberis iliensis*. 5% от всех выявленных аллелей можно рассматривать как уникальные, поскольку они встречаются только в какой-либо одной из популяций.

На основе частот аллелей были рассчитаны основные показатели генетического полиморфизма в популяциях *Berberis iliensis*. Полностью мономорфными оказались *Idh-1* и *Sod-1*, остальные локусы обнаруживают изменчивость хотя бы в одной из изученных популяций. Наиболее высокий уровень полиморфизма имеют локусы *Idh-2* и *Est*. Локусы *Gdh-1*, *Gdh-2*, *Sod-2*, *Sod-3* характеризу-

ются средним уровнем полиморфизма. Следует, однако, отметить, что в отдельных популяциях они могут быть слабополиморфными или даже мономорфными. Частота наиболее распространенного аллеля у каждого из этих локусов не превышает значение 0,95. Это означает, что к полиморфным перечисленные локусы можно отнести как при 95%, так и при 99%-ном критерии полиморфности. Из представленных в таблице 2 данных видно, что наиболее аллельное разнообразие характерно для популяции II и III.

На основании аллельных частот в каждой популяции *Berberis iliensis* были определены основные показатели генетической изменчивости. Из представленных данных в таблице 2 видно, что значение этих показателей варьируют в разных популяциях. Так, доля полиморфных локусов при 99%-м критерии полиморфности изменяется от 50% до 75%, среднее число аллелей на локус от 1,750 до 2,750, наблюдаемая гетеризоготность от 0,2275 до 0,3850, наблюдаемая гетеризоготность от 0,1937 до 0,4063, эффективное число аллелей от 0,6150 до 0,7725. Обнаружено, что популяция I при более низком, чем в других популяциях проценте полиморфности, меньшем аллельном разнообразии и низкой ожидаемой гетеризоготности, имеет самое высокое значение эффективного числа аллелей.

В целом в изученных популяциях этого вида обнаруживается высокий уровень полиморфизма в популяциях *Berberis iliensis*. В среднем по популяциям доля полиморфных локусов $P=62,5\%$, число аллелей на локус $A=3,0$, что в два раза выше показателей, установленных для эндемичных видов (табл. 2). Средняя ожидаемая гетерозиготность *Berberis iliensis* составляет 0,3693, что в несколько раз превышает средний уровень гетерозиготности в популяциях эндемичных растений [15]. Наблюдаемая гетерозиготность составляет в среднем 0,28. Это означает, что «средний» индивидуум *Berberis iliensis* гетерозиготен по 28 % своих генов.

Во всех исследованных выборках наблюдаемая гетерозиготность ниже ожидаемой за исключением третьей популяции (на берегу р. Чарын), где наблюдаемая гетерозиготность выше ожидаемой. Наибольший уровень генетического разнообразия выявлен в популяции III.

Таблица 2. Значения основных показателей генетической изменчивости

Популяции	Число организмов	$P_{95}, \%$	$P_{99}, \%$	A	H_o	H_e	n_e
I	20	50,0	50,0	1,750	0,1937	0,2275	0,7725
II	20	62,5	62,5	2,375	0,2437	0,3439	0,6561
III	20	75,0	75,0	2,750	0,4063	0,3850	0,6150
Среднее по 3 – популяциям	60	62,5	75,0	3,000	0,2813	0,3693	0,6307
Эндемичные виды, 159 видов	Среднее по популяциям	-	29,2	1,43	-	0,076	-

Примечание: $P_{95}, P_{99}, \%$ — полиморфность с учетом 95 и 99%-го критерия, H_o — наблюдаемая гетерозиготность, H_e — ожидаемая гетерозиготность, A — количество аллелей на локус, n_e — эффективное число аллелей. Средние данные по популяциям эндемичных видов растений по [15].

Определенный вклад в поддержание наблюдаемого уровня полиморфизма, возможно, вносит и система размножения вида — перекрестное оплодотворение с помощью насекомых, а также особенности биологии: жизненная форма — многолетнее растение, длительный репродуктивный период при значительной продолжительности жизни особи, ранний переход в генеративное состояние, высокая семенная продуктивность. Кроме этого можно предположить, что высокие значения показателей полиморфизма в популяциях *Berberis iliensis* могут быть обусловлены тетраплоидным типом наследования, характерным для автотетраплоидных видов. Автотетраплоиды, в целом, отличаются повышенным уровнем изменчивости, наличием большего числа полиморфных локусов, количеством аллелей на локус, более высокими показателями гетерозиготности по сравнению с их диплоидными предшественниками [14].

Для определения степени подразделенности изученных популяций использовали коэффициенты F-статистики, предложенные С. Райтом [12]. Значения коэффициентов инбридинга особи относительно популяции F_{is} , инбридинга особи относительно вида F_{it} и инбридинга популяции относительно вида F_{st} , рассчитанных для каждого из проанализированных локусов *Berberis iliensis* и в целом для вида, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения F-статистики Райта

Локус	Fis	Fit	Fst
GDH1	0,0376	0,0358	0,0019
GDH2	0,7629	0,7755	0,0529
IDH1	Undefined	undefined	undefined
IDH2	0,1835	0,4330	0,3055
EST	-0,1932	-0,1514	0,0350
SOD1	Undefined	undefined	undefined
SOD2	-0,0371	0,3719	0,3943
SOD3	0,4648	0,5000	0,0658
В общем	0,1430	0,2872	0,1683

Из данных, представленных в таблице 3, видно, что величина коэффициента Fis варьирует у полиморфных локусов от $-0,1932$ (*Est*) до $0,7629$ (*Gdh-2*), составляя в среднем $0,1430$. Положительное среднее значение Fis показывает на $14,3\%$ -ный недостаток гетерозиготных генотипов. Коэффициент Fit также имеет положительное значение и равняется в среднем $0,2872$, что указывает на **28,72 %-ный дефицит гетерозигот** у вида в исследованной части ареала в целом. Высокие средние значения Fis и Fit говорят о том, что изученные популяции *Berberis iliensis* находятся в состоянии сильного отклонения от равновесия Хардия_Вайнберга.

Оценка показателя Fst, отражающего степень подразделенности популяций, показала, что около 83% выявленной в популяциях *Berberis iliensis* генетической изменчивости реализуется внутри популяций и $16,83\%$ ($Fst=0,1683$) распределяется между популяциями. Полученное значение Fst указывает на значительную генетическую подразделенность изученных популяций *Berberis iliensis*. Наибольший вклад в межпопуляционную составляющую изменчивости вносят локусы *Idh-2* ($Fst = 0,3055$), *Sod-2* ($Fst = 0,3943$), и *Sod-3* ($Fst = 0,0658$), наименьший – локусы *Gdh-1* ($Fst = 0,0019$) и *Est* ($Fst = 0,0350$).

Таким образом, была выявлена высокая межпопуляционная дифференциация у вида *Berberis iliensis*. Изученные популяции имеют выраженную внутреннюю субпопуляционную структуру и, вероятно, в прошлом обладали единым генофондом. Такая картина часто наблюдается в популяциях при наличии серьезных изоляционных барьеров между популяциями. Поскольку изученные нами выборки были изолированы незначительно (и только расстоянием), можно предположить, что вегетативное размножение участвует в возобновлении популяций *Berberis iliensis* наряду с семенным и определяет внутреннюю структуру его популяций.

Уровень генетической дифференциации исследованных популяций *Berberis iliensis* был установлен на основании генетических расстояний D М. Нея [13], рассчитанных между сравниваемыми парами популяций по частотам аллелей 8 проанализированных локусов, включая и мономорфные. Из приведенных в табл. 4 данных видно, что значения D варьируют от $0,0446$ до $0,2025$, составляя в среднем $0,123$. Статистически значимые различия наблюдаются между популяцией *Berberis iliensis* I и III, а также между популяциями II и III.

Таблица 4. Генетическое расстояние между популяциями

Популяции	I	II	III
I		$0,0446$	$0,2025$
II	$0,0446$		$0,1040$
III	$0,2025$	$0,1040$	

Полученные на основе анализа 8 изоэнзимных локусов данные свидетельствуют о том, что произрастающие в популяции I растения *Berberis iliensis* характеризуются низкими показателями генетической изменчивости, наличием дефицита гетерозиготных генотипов, вызванных инбридингом, а также слабо дифференцированы по ген-ферментным локусам.

При анализе взаимоотношений популяций на основе генетических дистанций Нея прослеживается определенная мозаичность генетической структуры *Berberis iliensis*. Это отражается на таблице 4, где проявляется отчетливое распределение популяций в зависимости от географического расположения. Причиной пространственной неоднородности генотипов в трех исследованных популяциях *Berberis iliensis* может служить ряд факторов, среди которых главными являются: отбор,

вызванный микрогетерогенностью рельефа и почвенно-грунтовых условий; особенности системы размножения вида (опыление насекомыми, эффективность разлета семян, наличие фенологически различающихся форм и др.); изоляция и небольшая численность родительских особей.

Настоящая работа поддержана МОН РК по программе «Комплексная оценка современного состояния биогеоценозов Иле-Балхашского региона».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мамаев С.А., Семериков Л.Ф., Махнёв А.К. О популяционном подходе в лесоводстве // Лесоведение. – 1988. – С. 3-9.
- 2 Алтухов Ю.П. Внутривидовое генетическое разнообразие: мониторинг и принципы сохранения // Генетика. – 1995. – Т. 31. – С. 1333-1357.
- 3 Флора Казахской ССР. – Алма-Ата, 1961. – 4 т., 544 с.
- 4 Винтерголлер Б.А. Редкие растения Казахстана. – Алма-Ата, 1976. – 200 с.
- 5 Байтенов М.С. В мире редких растений. – Алма-Ата, 1985. – 176 с.
- 6 Красная книга Казахской ССР. Часть 2. Растения. – Алма-Ата, 1981. – 284 с.
- 7 Мухитдинов Н.М., Аметов А.А., Абидулова К.Т., Ыдырыс А. Некоторые фитоценоотические особенности популяций *Berberis iliensis* М.Рор. // Вестник Иссык-Кульского университета. – Каракол. – 2010. – №27. – С.233-238.
- 8 Серов О.Л., Корочкин Л.И., Манченко Г.П. Электрофоретические методы изучения изоферментов. -М.: Наука, 1986. – С.18-75.
- 9 Kumar S.K., Verma S., Dubey R.S. Effect of cadmium on lipid peroxidation, superoxide anion generation and activities of antioxidant enzymes in growing rice seedlings // Plant Science. – 2001. – Vol.161. – P. 1135-1144.
- 10 Левитес Е. В. Генетика изоферментов растений // – Новосибирск, – Наука, 1986, 143 с.
- 11 Miller M.P. Tools for population genetic analyses (TFPGA) 1.3: A Windows program for the analysis of allozyme and molecular population genetic data. Computer software distributed by author. 1997.
- 12 Guries R.P., Ledig F.T. Gene diversity and population structure in pitch pine (*Pinus rigida* Mill.) // Evolution. – 1982. – Vol. 36. – P. 387-402.
- 13 Nei M. Genetic distance between populations // Amer. Natur. – 1972. – Vol. 106. – P. 283-291.
- 14 Rounsaville T.J., Ranney T.G. Ploidy Levels and Genome Sizes of *Berberis* L. and *Mahonia* Nutt. Species, Hybrids, and Cultivars // HortScience. – 2010. -Vol. 45. – №7. – P. 1029-1033.
- 15 Godt, M. J., Johnson B. R., Hamrick J. L. Genetic diversity and population size in four rare southern Appalachian plant species // Conservation Biology. – 1996. – Vol.10. – P. 796-805.

Жолдыбаева Б., Алтыбаева Н.А., Айымбетов Р.С.,
Смайылов Б., Мухитдинов Н.М., Бисенбаев А.К.

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ІЛЕ-БАЛҚАШ АЙМАҒЫНДАҒЫ *BERBERIS ILIENSIS* ПОПУЛЯЦИЯСЫНЫҢ ГЕНЕТИКАЛЫҚ ПОЛИМОРФИЗМІН БАҒАЛАУ

Іле-Балқаш аймағындағы *Berberis iliensis* эндемикалық өсімдігінің популяциялық-генетикалық өзгеріштік деңгейі зерттелді. 4 ферменттік жүйені бақылайтын 8 изоферменттік локустар бойынша үш түрлі популяция талданылды. Зерттелген популяцияларда гетерезиготалылық ($H_0 = 0.28$, $H_e = 0.369$), жалпы эндемикалық өсімдіктерге тән орта мәннен ($H_e = 0.076$) едәуір жоғары болды. *Berberis iliensis* өсімдігінің өзгеріштігінің жоғары дәрежеде болуы, оның мекендейтін ортасына бейімделуінің жоғары әлеуетін көрсетеді. F_{st} статистика көмегімен жасалған зерттеулер генетикалық өзгеріштіктің 83%-ға жуық мөлшері популяция ішілік және 16,83% популяцияаралық өзгеріштікті құрайтындығын көрсетті.

Dzholdybaeva B.S., Altybaeva N.A., Aimbetov R.S., Smailov B.B., Mukhitdinov N.M., Bissenbaev A.K.

ANALYSIS OF GENETIC POLYMORPHISM OF ENDEMIC *BERBERIS ILIENSIS* POPULATION IN ILE-BALKHASH REGION OF KAZAKHSTAN

The population genetic variation of the endemic *Berberis iliensis* of Ile-Balkhash region was examined. Three populations were analyzed using 8 isozyme loci encoding 4 enzyme systems. The heterozygosity of the samples ($H_e = 0.301$) was considerable higher than the mean values in populations of endemic species (0.076). High diversity level of this species facilitates adaptation to environmental changes. Analysis of differentiation between populations with use of F_{st} statistics showed that 83% of genetic differentiation is within populations and 16.83% is between populations.

ПРАВИЛА для авторов журналов НАН РК

В журналах публикуются научные статьи и заметки, экспресс-сообщения о результатах исследований в различных областях естественно-технических и общественных наук.

Журналы публикуют сообщения академиков НАН РК, а также статьи других ученых, представленные действительными членами НАН РК (академиками НАН РК), несущими ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области физики, математики, механики, информатики, биологии, медицины, геологии, химии, экологии, общественных и гуманитарных наук, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование и представлением от академика НАН РК.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 5-7 машинописных страниц (статьи обзорного характера – до 15 стр.), включая аннотацию в начале статьи перед основным текстом, которая должна отражать цель работы, метод или методологию проведения работы, результаты работы, область применения результатов, выводы (аннотация не менее 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт;), таблицы, рисунки, список литературы (12 пт через 1 компьютерный интервал), напечатанных в редакторе Word 2003, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более пяти. В начале статьи вверху слева следует указать индекс УДК. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; затем посередине строчными буквами – название организации(ий), в которой выполнена работа, и город. Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на CD-диске.

3. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить на отдельной странице Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, аннотации на двух языках (на казахском и английском, или русском и английском, или казахском и русском), а также сведения об авторах (уч.степень и звание, адрес, место работы, тел., факс, e-mail).

4. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы оформляется следующим образом:

1. *Адамов А.А.* Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.

2. *Чудновский А.Ф.* Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

5. В случае переработки статьи по просьбе редакционной коллегии журнала датой поступления считается дата получения редакцией окончательного варианта. Если статья отклонена, редакция сохраняет за собой право не вести дискуссию по мотивам отклонения.

ВНИМАНИЕ!!!

С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:

После списка литературы приводится список литературы в романском алфавите (References) для SCOPUS и других БАЗ ДАННЫХ полностью отдельным блоком, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники. Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке, готовящемся в романском алфавите (латиница).

В References не используются разделительные знаки («//» и «-»). Название источника и выходные данные отделяются от авторов типом шрифта, чаще всего курсивом, точкой или запятой.

Структура библиографической ссылки: авторы (транслитерация), название источника (транслитерация), выходные данные, указание на язык статьи в скобках.

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Stanislavskii O.B., Lednev I.K., Alfimov M.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 317, 1134-1139 (in Russ.).

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

- 1) убираем транслитерацию заглавия статьи;
- 2) убираем специальные разделители между полями (“//”, “-”);
- 3) выделяем курсивом название источника;
- 4) выделяем год полужирным шрифтом;
- 5) указываем язык статьи (in Russ.).

Просьба к авторам статей представлять весь материал в одном документе (одном файле) и точно следовать Правилам при оформлении начала статьи: посередине страницы прописными буквами (курсивом) – фамилии и инициалы авторов, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; затем посередине строчными буквами – название организации (ий), в которой выполнена работа, и город. Затем следует аннотация и далее текст статьи.

Точно в такой же последовательности следует представлять резюме на двух других языках в том же файле только на отдельной странице (Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, резюме). Далее в том же файле на отдельной странице представляются сведения об авторах.

Редакторы М.С. Ахметова, Ж.М. Нургожина
Верстка на компьютере А.М. Кульгинбаева

Подписано в печать 27.02.2012.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
4,0 п.л. Тираж 300. Заказ 1

Национальная академия наук Республики Казахстан
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28. Тел. 261-06-33, 272-13-19, 272-13-18

Адрес типографии: ИП «Аруна», г.Алматы, ул.Муратбаева, 75