

ВЕСТНИК

ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия «Естественные, общественные науки»

Вып. 2, 2012

Биология. Химия. Физика. Математика

Научный журнал

Издается с 2000 года

Журнал зарегистрирован в Министерстве Российской Федерации
по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации ПИ № 77-16954 от 5 декабря 2003 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

- В. Н. Егоров*, д-р экон. наук
(председатель)
Д. И. Польшанский, д-р ист. наук
(зам. председателя)
В. И. Назаров, д-р психол. наук
(зам. председателя)
Л. В. Михеева (ответственный секретарь)
К. Я. Авербух, д-р филол. наук (Москва)
Ю. М. Воронов, д-р полит. наук
Н. В. Усольцева, д-р хим. наук
К. Префке, профессор (Германия)
Ю. М. Резник, д-р филос. наук (Москва)
О. А. Хасбулатова, д-р ист. наук

РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «ЕСТЕСТВЕННЫЕ, ОБЩЕСТВЕННЫЕ НАУКИ»:

- В. Н. Назаров*, д-р психол. наук, председатель
Т. А. Воронова, канд. пед. наук
М. В. Клюев, д-р хим. наук
В. А. Исаев, д-р биол. наук
Д. И. Молдаванский, д-р физ.-мат. наук
С. В. Пухов, канд. физ.-мат. наук
Е. В. Соколов, канд. физ.-мат. наук
В. А. Годлевский, д-р техн. наук
Л. И. Минеев, канд. техн. наук
О. В. Кузьмина, канд. юрид. наук
Т. М. Явчуновская, канд. юрид. наук
В. Н. Аргунова, д-р социол. наук
Д. В. Кареев, канд. ист. наук

Подписной индекс
в каталоге «Пресса России» 41512

Электронная копия журнала размещена
на сайтах www.elibrary.ru, www.ivanovo.ac.ru

© ФГБОУ ВПО «Ивановский
государственный университет», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Биология

- Исаев В. А.** Кариотипы и филогения двукрылых 5
Зарипов В. Н., Барина М. О. Гемодинамические изменения церебрального кровотока под влиянием умственной нагрузки у студентов с разным типом темперамента 14
Минеева Л. Ю. Новые сведения о редких видах грибов в Ивановской области 22
Исаев В. А. Красная книга Ивановской области: в период между изданиями 25

Химия

- Абдуллаев М. Г., Абдуллаева З. Ш., Клюев М. В.** Восстановительное ацилирование *n*-нитрофенола на палладиевых катализаторах 29
Жармагамбетова А. К., Ауезханова А. С., Алтынбекова К. А., Джумекеева А. И. Влияние природы носителей и полимеров-модификаторов на свойства никелевых катализаторов 34
Жармагамбетова А. К., Заманбекова А. Т. Влияние природы носителя на свойства полимерпротектированных кобальтовых и никелевых катализаторов гидрирования 42
Клюев М. В., Рамазанов Д. Н. Окисление циклогексана пероксидом водорода в присутствии $Cu_2(DMG)_2Cl_4$ 48
Крылов Е. Н., Зубанова Е. А., Иванова Ю. М. Реакционная способность органических соединений и обобщенные параметры «фильности» 58
Федоров М. С., Гиричева Н. И., Медведева Ю. С., Гиричев Г. В. Конформационные

свойства молекул метилового эфира бензолсульфоновой кислоты и его нитрозамещенных 67

Физика

Давидзон М. И. Закон охлаждения Ньютона — Рихмана и конвективный теплообмен 73

Математика

Азаров Д. Н. О почти аппроксимируемости конечными p -группами некоторых разрешимых групп 80

Азаров Д. Н., Гольцов Д. В. О почти аппроксимируемости обобщенных свободных произведений и HNN -расширений групп некоторыми классами конечных групп 86

Белов А. С. О локализации нулей некоторых тригонометрических полиномов 92

Варламова И. А., Молдаванский Д. И. Об аппроксимируемости конечными группами групп Бауслага — Солитэра 107

Гудовщикова А. С., Соколов Е. В. Некоторые аппроксимационные свойства обобщенных свободных произведений двух групп 115

Кусковский Л. Н., Плетюхина А. А. Об одном виде гиперкомплексных функций 124

Розов А. В. О почти аппроксимируемости конечными p -группами свободного произведения конечно порожденных нильпотентных групп с нормальными объединенными подгруппами 131

Туманова Е. А. Аппроксимируемость конечными p -группами HNN -расширений групп 139

Хашин С. И. Три упрощающих предположения для методов Рунге — Кутты 142

Юбилей

Сергей Владимирович Пухов 151

Сведения об авторах 155

Информация для авторов «Вестника Ивановского государственного университета» 158

Адрес редакции:

153025 Иваново, ул. Ермака, 39, к. 362
тел./факс (4932) 32-66-00
e-mail: dipol53@mail.ru

Над выпуском работали:

директор издательства Л. В. Михеева
редакторы: О. В. Батова, О. В. Боронина
технический редактор И. С. Сибирева
компьютерная верстка Г. Б. Клецкина

**ВЕСТНИК
ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**
Серия «Естественные, общественные науки»
2012. Вып. 2. Биология. Химия. Физика. Математика

Подписано в печать 15.06.2012 г. Формат $70 \times 108^{1/16}$. Бумага писчая.
Печать плоская. Усл. печ. л. 14,0. Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 300 экз.

Издательство «Ивановский государственный университет»
✉ 153025 Иваново, ул. Ермака, 39 ☎ (4932) 93-43-41
E-mail: publisher@ivanovo.ac.ru

IVANOVO STATE UNIVERSITY BULLETIN

Series "Natural, Social Sciences"

Issue 2, 2012

Biology. Physics. Chemistry. Mathematics

Scientific journal

Issued since 2000

The journal is registered in the Russian Federation Ministry
of Press, Television and Radio Broadcasting and Mass Communications
Registration certificate PI № 77-16954 of December 5, 2003

© Ivanovo State University, 2012

CONTENTS

Biology

Isaev V. A. Karyotypes and phylogeny of Diptera 5

Zaripov V. N., Barinova M. O. Cerebral hemodynamics changes of girls-students with different type of temperament under the influence of intellectual loadings of various intensity 14

Mineeva L. Yu. New information about rare fungi of Ivanovo region 22

Isaev V. A. The Red data book of Ivanovo region: between editions 25

Chemistry

Abdullaev M. G., Abdullaeva Z. Sh., Klyuev M. V. Reductive acylation of *p*-nitrophenol on palladium catalysts 29

Zharmagambetova A. K., Auyezkhanova A. C., Altynbekova K. A., Jumekeeva A. I. Effect of the nature of supports and polymer-modifiers on properties of nickel catalysts 34

Zharmagambetova A. K., Zamanbekova A. T. Effect of support nature on the properties of polymer-protected cobalt and nickel hydrogenation catalysts 42

Klyuev M. V., Ramazanov D. N. Cyclohexane oxidation with H₂O₂ in presence of Cu₂(DMG)₂Cl₄ 48

Krylov E. N., Zubanova E. A., Ivanova Yu. M. Reaction ability of the organic compounds and generalised parameters of «philicity» 58

Fedorov M. S., Giricheva N. I., Medvedeva Yu. S., Girichev G. V. Conformation properties of benzenesulfonic acid methyl ester and its nitrosubstituted representatives 67

Physics

EDITORIAL COUNCIL:

V. N. Egorov, Doctor of Economics (Chairman)

D. I. Polyvyannyi, Doctor of History (Vice-Chairman)

V. I. Nazarov, Doctor of Psychology (Vice-Chairman)

L. V. Mikheeva (Secretary-in-Chief)

K. Ya. Averbukh, Doctor of Philology (Moscow)

Yu. M. Voronov, Doctor of Politics

N. V. Usoltseva, Doctor of Chemistry

K. Prefcke, Professor (Germany)

Yu. M. Reznik, Doctor of Philosophy (Moscow)

O. A. Khasbulatova, Doctor of History

EDITORIAL BOARD OF THE SERIES

«NATURAL, SOCIAL SCIENCES»:

V. I. Nazarov, Doctor of Psychology (Chairman)

T. A. Voronova, Candidate of Science,

M. V. Klyuev, Doctor of Chemistry

V. A. Isaev, Doctor of Biology

D. I. Moldavansky, Doctor of Physics and Mathematics

S. V. Pukhov, Candidate of Science, Physics and Mathematics

E. V. Sokolov, Candidate of Science, Physics and Mathematics

V. A. Godlevsky, Doctor of Technical Science

L. I. Mineeva, Candidate of Technical Science

O. V. Kuzmina, Candidate of Science, Law

T. M. Yavchunovskaya, Candidate of Science, Law

V. N. Argunova, Doctor of Sociology

D. V. Kareev, Candidate of Science, History

Index of subscription

in the catalogue "Russian Press" 41512

Electronic copy of the journal can be found
on the web-sites www.elibrary.ru,
www.ivanovo.ac.ru

Davidzon M. I. The Newton — Rihman law of cooling and heat transfer by convection **73**

Mathematics

Azarov D. N. About nearly approximability of some solvable groups by finite p -groups **80**

Azarov D. N., Goltsov D. V. About nearly approximability of generalized free products and HNN group expansions by some classes of finite groups **86**

Belov A. S. About localization of zeroes of some trigonometric polynomials **92**

Varlamova I. A., Moldavanskiy D. I. About the approximability of Bauslag-Solitar groups by finite groups **107**

Gudovschikova A. S., Sokolov E. V. Some approximated properties of generalized free products of two groups **115**

Kuskovskiy L. N., Pletyukhina A. A. About a kind of hypercomplex functions **124**

Rozov A. V. About nearly approximability of free products of finally generated hypercentral groups with normally united sub-groups by finite p -groups **131**

Tumanova E. A. Approximability of HNN group expansions by finite p -groups **139**

Khashin S. I. Tree simplifying suppositions for Runge-Kutt methods **142**

Jubilees

Sergey Vladimirovich Puchov **151**

Information about the authors **155**

Information for the authors of "Ivanovo State University Bulletin" **158**

Address of the editorial office:

153025, Ivanovo, Ermak str., 39, office 362
tel./fax (4932) 32-66-00
e-mail: dipol53@mail.ru

Editorial staff:

Publishing house director *L. V. Mikheeva*
Editors: *O. V. Batova, O. V. Boronina*
Technical editor *I. S. Sibireva*
Computer layout *G. B. Klyotskina*

КАРИОТИПЫ И ФИЛОГЕНИЯ ДВУКРЫЛЫХ

Настоящий обзор включает кариологические работы по мокрецам и другим Diptera. Представлены новые данные по кариотипам Ceratopogonidae, Culicidae, Tabanidae и других семейств. Проанализированы кариологические и филогенетические отношения некоторых двукрылых насекомых.

Ключевые слова: кариотипы, филогения.

The present review includes karyomorphological works on biting midges and other Diptera. It is new data on karyotypes and phylogeny of Ceratopogonidae, Culicidae, Tabanidae and other families. Karyological and phylogenetical relations of some Diptera are analysed.

Key words: karyotypes, phylogeny.

Двукрылые — отряд, в котором насчитывается более 120 тыс. видов насекомых. Ряд видов двукрылых имеет важное значение для медицины, ветеринарии и агропромышленного производства.

Двукрылые сложны для морфологической идентификации, система этого отряда «далека от окончательного завершения» [21], поэтому интерес к кариологическим исследованиям, помогающим филогенетическим построениям, в данной группе не ослабевает и в последние десятилетия. Различные группы этих насекомых представляют собой один из впечатляющих примеров того, как в ходе эволюции в столь крупной систематической группе сохраняются низкие хромосомные числа ($2n$ от 4 до 20), при этом у низших двукрылых, т. е. Nematocera, они равны 6 и 8, а у различных калиптратных и акалиптратных семейств высших двукрылых, включая Drosophilidae, — 12 [50]. Причина поддержания такого низкого барьера, ограничивающего диплоидное число хромосом в наборе, остается до конца не изученной. В то же время этот барьер может быть ослаблен. Так, кариология таксонов двукрылых из ряда семейств Brachycera Orthorrhapha показывает более высокие диплоидные хромосомные числа и достаточно высокое варьирование их в этой группе (от 8 до 26) [24, 31, 5] по сравнению с рядом семейств подотряда Cyclorrhapha [24—28, 30]. Одной из гипотез, объяснявших данное разнообразие кариотипов и высоких хромосомных чисел видов этих таксонов, и прежде всего слепней, явилось представление о молодом эволюционном возрасте семейства Tabanidae [9]. Палеонтологические данные, накопленные к последнему времени по разным группам двукрылых, и полученные сведения по их кариологии могут способствовать проверке этой гипотезы.

По сравнению с данными по хромосомным числам двукрылых об абсолютных размерах хромосом и так называемой суммарной длине хромосом

гаплоидного набора митотических и мейотических хромосом сведений в литературе приводится значительно меньше. Сравнительный анализ этих материалов затрудняет также относительно небольшое число изученных метафазных пластинок и вероятность разной спирализации хромосом при различных методах исследований у разных авторов.

Так, параллельное возрастание числа хромосом и увеличение суммарной длины гаплоидного набора, обозначаемой в литературе как TCL или LTC, отмечается при сравнении материалов по кариотипам, представленным в работах некоторых зарубежных авторов. Например, в подотряде Brachycera Orthorrhapha при изучении хромосом 22 видов из семейств Stratiomyidae, Rhagionidae и Xylomyidae с колебаниями $2n$ от 8 до 16 и преобладанием $2n = 16$ средняя TCL составляла 55,2 мкм [24], а в подотряде Cyclorrhapha в семействе Calliphoridae у двух видов с $2n = 12$ средняя TCL была 37,3 мкм (*Chrysomya megacephala* — 36,8 мкм, *Chrysomya putoria* — 37,8 мкм) [42].

В рамках одного надсемейства Tephritoidea (Diptera Cyclorrhapha: Acalyptrata) в трех изученных семействах мух TCL составляла от 41,4 до 68,7 мкм (Otitidae — 45,8 мкм, 12 видов от $2n = 6$ до $2n = 12$; Platystomatidae — 41,4 мкм, 9 видов от $2n = 6$ до $2n = 12$; Richardiidae — 68,7 мкм, 1 вид с $2n = 10$) [29].

В подотряде Cyclorrhapha, где были изучены кариотипы 20 видов средних по размерам мух семейства Muscidae, среди которых 4 вида имели $2n = 10$, 15 видов $2n = 12$ и 1 вид $2n = 14$ [11, 19, 20], сделанный нами подсчет средней для 20 видов Muscidae длины гаплоидного набора хромосом показал ее размер примерно в 2 раза (48,65 мкм) больше, чем, например, у кровососущих комаров *Aedes* умеренных широт [2]. Таким образом, размеры наборов хромосом и хромосомные числа (модальное число у Muscidae 12, у комаров *Aedes* 6) в разных подотрядах, у низших и высших двукрылых, вероятно, могли эволюционировать сходным образом, возрастая параллельно [17].

С экологической точки зрения связь между размерами и филогенией, а также влиянием филогении «на размер, а тем самым на жизненный цикл» [1, с. 47] прослеживается у разных животных, в том числе и у двукрылых насекомых. Например, такие тенденции отмечаются как среди гематофагов, так и хищников-энтомофагов мокрецов. Связь между размерами тела и крыла этих насекомых и суммарными длинами гаплоидных наборов известна и внутри одного рода (например, рода Culicoides), и на межродовом уровне [17, 18].

В данной статье проведен сравнительный анализ разных кариологически и экологически изученных групп двукрылых насекомых (комаров, мокрецов, слепней и мух), для которых известны хромосомные числа ($2n$), сходными методами исследована средняя общая длина гаплоидного набора хромосом (TCL_n), имеются палеонтологические данные и схемы жизненных циклов, обзор которых дан нами ранее [17, 18]. Кроме собственных материалов по кариотипам мокрецов, были проанализированы данные отечественных и зарубежных авторов.

Для сравнения были избраны мелкие, средние и крупные двукрылые. Размеры их составляли в среднем по семействам: 1,0—4,5 мм (Ceratopogonidae), 5—15 мм (Culicidae), 6—30 мм (Tabanidae) и 3—12 мм (Otitidae), а ископаемые находки изученных родов были известны для первых двух групп с мелового периода, для третьей с эоцена — олигоцена, четвертой с олигоцена [38, 14]. Материалы представлены в таблицах 1, 2.

Мокрецы

Собственные исследования, проведенные при изучении Ceratorogoniidae, показывают, что у отделившихся от общего ствола предков семейства ранее других родов (еще в меловом периоде) кровососов *Culicoides* ($2n = 6$) и энтомофагов *Stilobezzia* ($2n = 8$) показатели суммарных длин гаплоидных наборов хромосом сходны.

Стабильность показателей TCL_n , например, у такого вида, как *Culicoides algecirensis*, показана для популяций из Азербайджана, Армении и Узбекистана [14].

В целом по 14 видам изученных нами *Culicoides* из Восточного полушария показатели TCL_n близки в среднем к данным по единственному кариологически изученному виду данного рода из Западного полушария [35].

В слоях, более близких к современному периоду, обнаруживаются энтомофаги разных родов. Современные виды этих родов имеют большие TCL_n , чем у видов рода *Stilobezzia*. Так, род *Alluaudomyia* ($2n = 6$) из того же подсемейства Ceratorogoninae, что и *Stilobezzia*, известен лишь с эоцена — нижнего олигоцена [48], а размеры хромосом и TCL_n в кариотипе *Alluaudomyia* больше, чем у *Stilobezzia*.

Среди изученных кариологически более крупных энтомофагов в подсемействе Palpomyiinae в балтийском янтаре впервые отмечается род *Bezzia* [48], а род *Palpomyia* известен с эоцена (находки в китайском янтаре) [36]. *Palpomyia* и *Bezzia* имеют одинаковое число хромосом ($2n = 8$), но различаются по их размерам и структуре. Абсолютные размеры хромосом и средняя TCL_n в кариотипах *Bezzia* ниже, чем у *Palpomyia*.

При сходстве TCL_n для изученных видов внутри одного подрода в кариотипах *Bezzia* и *Palpomyia* отмечены некоторые различия этих показателей для видов из разных подродов *Bezzia* и *Palpomyia* [12, 14].

Другие кариологически изученные виды энтомофагов из подсемейства Palpomyiinae относятся к трибе Sphaeromiini, в частности к родам *Sphaeromias*, *Mallochohelea* и *Nilobezzia*. Триба Sphaeromiini известна с эоцена — олигоцена, среди указанных родов в балтийском янтаре из этой трибы найден лишь 1 ископаемый вид рода *Mallochohelea* [49], а *Sphaeromias* и *Nilobezzia* отмечены лишь в рецентной фауне.

Показатели абсолютных размеров хромосом и средней TCL_n в кариотипах энтомофагов *Mallochohelea* и *Sphaeromias* с $2n = 8$ значительно больше, чем у *Bezzia* и *Palpomyia* [14, 17], а в кариотипе *Nilobezzia* с $2n = 6$ [22] по нашим подсчетам TCL_n оказалась близкой к *Culicoides* (табл. 1).

Сходство TCL_n у энтомофагов внутри вида было показано нами ранее на примерах популяций из России и Грузии для *Palpomyia lineata* и *Sphaeromias pictus*, а близость TCL_n *Stilobezzia* для разных видов по данным из Узбекистана и России [14].

Таким образом, по мере приближения к рецентной фауне у мокрецов отмечались разные механизмы эволюционных процессов и протекали они с разной скоростью.

У *Culicoides*, более древней группы кровососущих мокрецов, отмечено совпадение между такими показателями, как низкое число хромосом и низкая TCL_n .

У хищников-энтомофагов, ответвившихся от эволюционного ствола в разные сроки, например *Stilobezzia* и *Sphaeromias*, при одинаковых диплоидных числах размеры тела и крыла насекомых и размеры хромосом существенно отличались.

Таблица 1

**Хромосомные числа и средняя длина гаплоидного набора хромосом (TCL_n)
видов мокрецов [14, 15, 17] и комаров из разных родов**

Род	2n	Число видов	Абсолютные размеры хромосом в наборе, мкм	TCL _n , мкм
Мокрецы (biting midges) (Ceratopogonidae)				
Culicoides	6	14	1,87—3,81	6,91
Stilobezzia	8	2	1,33—2,36	6,46
Alluaudomyia	6	2	2,98—4,24	11,07
Bezzia	8	7	1,45—4,50	11,15
Phaenobezzia	6	1	2,63—4,70	11,75
Palpomyia	8	5	3,99—7,91	17,64
Nilobezzia (кариотип [22])	6	1	2,36—2,94	8,08
Probezzia	8	1	2,50—4,60	12,35
Mallochohelea	8	3	2,10—9,30	16,83
Sphaeromias	8	3	3,59—12,04	25,41
Кровососущие комары (mosquitoes) (Culicidae)				
Chagasia [39]	8	1	4,8—6,2	22,0
Anopheles [43]*	6	1	1,62—5,41	11,41
Anopheles [43]	6	1	1,93—6,50	13,73
Anopheles [43]	6	1	1,94—7,78	16,15
Anopheles [43]	6	1	1,94—7,78	16,15
Toxorhynchites [23]	6	1	6,68—8,55	23,06
Toxorhynchites [37]	6	1	9,6—14,0	37,0
Aedes [23]	6	1	6,6—9,6	24,6
Aedes [23]	6	1	11,0—15,4	39,8
Aedes [2]	6	9	5,05—11,86	24,8

* Anopheles albitarsis — популяции из Бразилии.

Для наиболее молодой таксономической группы хищников-энтомофагов, Sphaeromias, с 2n = 8 были характерны крупные размеры клеток, размеров личинок и имаго, медленное развитие личинок, хищничество личинок, высокая потенциальная плодовитость самок, показатели которой примерно в 3—4 раза выше, чем у хищников-энтомофагов Stilobezzia и кровососов рода Culicoides [13—15, 17].

Комары

Современные роды Culicidae обнаруживаются только с эоцена [46, 38, 47]. В семействе кровососущих комаров Culicidae изучено наибольшее число кариотипов (более 300) среди длинноусых двукрылых (см., напр.: [43—45, 51]). У всех исследованных видов 2n = 6 и лишь принадлежащий к подсемейству Anophelinae вид Chagasia bathana имеет 2n = 8. Он относится к наиболее

примитивной трибе Anophelini. Хромосомы Chagasia крупнее, а TCL_n выше, чем в роде Anopheles ($2n = 6$) той же трибы. Для одного и того же вида Anopheles отмечена вариабельность TCL_n , например, в разных популяциях из Бразилии (табл. 1).

Сформировавшиеся позднее подсемейства Anophelinae другие подсемейства кулицид (Toxorhynchitinae и Culicinae) содержат роды с одинаковым числом хромосом, но заметно варьирующими показателями TCL_n (табл. 1), что, возможно, связано с разными сроками отхождения от филогенетического ствола изучавшихся родов.

У средних по размерам комаров 9 видов Aedes, изученных в том же регионе [2], что мокрецы, исследованные нами, TCL_n примерно в 4 раза больше, чем у мелких по размерам (1,0—2,5 мм) кровососущих мокрецов рода Culicoides ($2n = 6$), но примерно такая же, как у крупных (4—5 мм) энтомофагов рода Sphaeromyias ($2n = 8$) (табл. 1). Среди этих 9 видов 1 принадлежит к подроду Aedes (A. cinereus) и 8 видов к подроду Ochlerotatus [3]. Размеры хромосом в данных таксонах сходны, но при суммарной оценке близости кариотипов A. cinereus занимает внешнее положение по отношению к остальным видам [2].

У Aedes (Stegomyia) из Ориентальной области, изучавшихся в Индии, при сходстве диплоидных чисел варьирует соотношение размеров хромосом и показатели TCL_n [23].

Слепни

Анализ абсолютных размеров хромосом, хромосомных чисел и TCL_n ряда видов слепней, изучавшихся в один и тот же период сходными методами, представлен в таблице 2. Из материалов таблицы следует, что изменение диплоидного числа сопровождается изменением TCL_n . У более мелких по размерам слепней рода Chrysops хромосомные числа и показатели TCL_n низкие, а в родах Tabanus и Naematopota эти показатели выше. В роде Naematopota, где наблюдается большее число хромосом, максимума достигает и величина TCL_n (40,62 мкм у N. subcylindrica Pand. при $2n = 26$). Популяционная устойчивость TCL_n отмечается у изученных видов Tabanus и Naematopota как в одной, так и разных, географически удаленных популяциях при устойчивости числа хромосом, хромосомных плеч и относительных параметров в сравниваемом материале [4, 6, 7] (табл. 2).

Роды слепней, приведенные в таблице 2, относятся к разным подсемействам и трибам: род Chrysops — к трибе Chrysopsini (подсемейство Chrysopsinae), род Tabanus — к трибе Tabanini подсемейства Tabaninae, род Naematopota — к трибе Naematopotini (подсемейства Tabaninae). Как указывает П. П. Иванищук, «по данным ряда авторов наиболее древней из них является триба Chrysopsini. Триба Naematopotini филогенетически самая молодая, а триба Tabanini, по-видимому, занимает промежуточное положение между ними. Как было отмечено выше, наименьшим числом хромосом обладают виды рода Chrysops, относящегося к трибе Chrysopsini, а наибольшим — виды рода Naematopota ($2n = 18—26$) из трибы Naematopotini... Таким образом, у слепней наблюдается зависимость: чем древнее по своему происхождению род, тем меньшими хромосомными числами характеризуются его кариотипы» [5, с. 27].

Таблица 2

**Хромосомные числа и средняя длина гаплоидного набора хромосом (TCL_n)
видов слепней [4, 6, 7] и мух [10, 33, 34] разных родов [17]**

Род	2n	Число видов	Абсолютные размеры хромосом в наборе, мкм	TCL_n , мкм
Слепни (horse or deer flies) (Tabanidae)				
Chrysops	10	3	1,87—3,81	13,15
Tabanus	10	2	1,78—9,80	29,76
Tabanus	16	1	1,33—8,12	43,94
Haematopota	18	1	1,69—2,65	18,8
H. crassicornis Wahlb. (Ивановская область)	18	1	1,69—2,65	18,59
H. crassicornis Wahlb. (Кабардино-Балкария)	18	1	1,72—2,90	20,48
Haematopota	18	3	1,69—3,69	22,53
H. subcylindrica Pand.	26	1	1,75—4,79	40,62
Мухи (pincture-winged flies) (Otitidae)				
Euxesta	10	1	1,02—7,20	21,2
Euxesta	12	2	1,59—5,33	21,65
Pterotaenia	12	1	1,16—5,66	24,2
Ceroxus	12	1	2,50—4,50	18,47

Мухи (Otitidae)

Своеобразная группа мух изучалась как в России, так и в Чили [33, 34, 10]. По размерам эти мухи сходны с кровососущими комарами. Исследованные Otitidae из трех родов имели близкие диплоидные числа 12 и 10, а показатели TCL_n у них оказались сходны (табл. 2). Пищевая специализация рассматриваемых видов имаго не связана с питанием кровью, и число хромосом в их наборах было вдвое больше, чем у комаров.

Кроме того, следует отметить, что в роде Euxesta вид E. calligyna с $2n = 10$ питается на диких растениях (кактусах) и считается более древним по сравнению с двумя другими видами с $2n = 12$ (E. eluta и E. annonae), связанными с домашними растениями (кукуруза) [32—34]. Все три вида рода Euxesta, несмотря на редукцию одной из пар хромосом у E. calligyna, имеют сходный показатель TCL_n и филогенетически близки, что подтверждается по генетическим дистанциям при исследовании другого признака, полиморфизма аллозимов, хотя по цитотаксономическим дистанциям E. calligyna оказывается более удаленным от двух других видов этого рода, чем, например, вид Pterotaenia edwardsi из того же семейства с $2n = 12$ и несколько большей TCL_n [34].

Таким образом, в родах мокрецов-энтомофагов, отделившихся от эволюционного ствола семейства Ceratorogonidae в разные сроки диплоидное число хромосом может сохраняться на одном уровне или уменьшаться.

При сохранении $2n = 8$ в молодых группах, в частности, в роде Sphaeromias отмечается увеличение TCL_n . Удлинение размеров хромосом

сопровождается увеличением сперматогонимальных клеток и укрупнением размеров насекомых, что может быть связано с полиплоидизацией.

Уменьшение диплоидных чисел хромосом в родах мокрецов-энтомофагов, например у *Phaenobezzia* ($2n = 6$, $NF = 10$), не сопровождается уменьшением TCL_n по сравнению с филогенетически близким родом *Bezzia* ($2n = 8$, $NF = 16$) и может объясняться хромосомными перестройками.

Уменьшение диплоидных чисел хромосом в родах мокрецов-энтомофагов, например у *Nilobezzia* ($2n = 6$, $NF = 12$), сопровождается уменьшением TCL_n по сравнению с близкими родами той же трибы и может объясняться преимущественным распространением этой группы в низких широтах.

Сходная длина гаплоидного набора хромосом у мокрецов и некоторых других изученных двукрылых в рамках одной и той же таксономической группы, наряду с числом и структурой хромосом, может служить дополнительным признаком их филогенетической близости.

У комаров в рамках одной трибы, например, *Anophelini* у ранее отошедших от эволюционного ствола *Chagasia* $2n = 8$ и TCL_n выше, чем в роде *Anopheles* ($2n = 6$), появляющимся в более поздние сроки.

Материалы по слепням указывают на сходные изменения в показателях $2n$ и TCL_n в ходе эволюции таксона. Считается, что по мере удаления от эволюционного ствола $2n$ в трибах слепней понижается [5]. При сравнении кариологических материалов по родам (*Tabanus* и *Hibomitra*) из одной трибы *Tabaniini* [5, 9] у *Tabanus* отмечается тенденция в сторону уменьшения хромосомных чисел по сравнению с *Hibomitra*.

У изученных мух-сапрофагов в роде *Euxesta* один ранее возникший вид имеет меньшее число хромосом, а два позднее сформировавшихся вида большее диплоидное число, однако все три вида характеризует сходная TCL_n и объединяют проверенные разными методами близкие филогенетические отношения.

В таксонах двукрылых, отличающихся по систематическому положению и экологии, при сходной TCL_n , сходных размерах тела и разной пищевой специализации в кариотипах может наблюдаться разное диплоидное число хромосом (например, у кровососущих комаров *Aedes* с $2n = 6$ и мокрецов-энтомофагов *Sphaeromyias* с $2n = 8$; мух-сапрофагов из трех родов семейства *Otitidae* с $2n = 10$, $2n = 12$ и слепней семейства *Tabanidae* с $2n = 18$ [17]). Такие параллелизмы могут отражать прохождение сходных этапов эволюционных циклов в разных группах.

У слепней параллелизмы в изменениях $2n$ и TCL_n могут указывать не только на близкие ядерно-хромосомные индексы [8], но и на их происхождение, в значительной степени определяющее особенности кариотипической ортоселекции и филогенетические отношения разных таксонов. Ряд кариологических признаков, таких как, например, высокое хромосомное число и его вариабельность в семействе современных кровососущих слепней, в ходе эволюции, вероятно, унаследованы ими от предковых форм, имевших некоторые плезиоморфные и апоморфные признаки будущих «комаров» и «мух» [16, 17]. По палеонтологическим данным эта группа кровососов также древняя и известна с мелового периода [40, 41], а, например, род *Tabanus* известен с эоцен-олигоценых слоев [14], с того же периода считаются известными и виды современных родов *Chrysops*, *Haematopota* и *Heptatoma* [38].

Библиографический список

1. *Бигон М., Харпер Дж., Тансенд К.* Экология. Особи, популяции и сообщества : в 2 т. М. : Мир, 1989. Т. 2. 477 с.
2. *Волозина Н. В.* Кариотипы некоторых видов комаров рода *Aedes* и их родственные связи // Двукрылые — переносчики заразных заболеваний. Иваново, 1980. С. 47—55.
3. *Гуцевич А. В., Мончадский А. С., Штакельберг А. А.* Кровососущие комары (*Culicidae*). Л. : Наука, 1970. 384 с. (Фауна СССР. Насекомые двукрылые ; т. 3, вып. 4).
4. *Иванищук П. П.* Описание кариотипов пяти видов слепней (*Diptera, Tabanidae*) // Насекомые — переносчики заразных заболеваний. Иваново, 1977. С. 14—21.
5. *Иванищук П. П.* К кариосистематике слепней (*Diptera, Tabanidae*) // Экологические и морфологические основы систематики двукрылых насекомых / ред. Э. П. Нарчук ; Зоол. ин-т АН СССР. Л., 1979. С. 26—28.
6. *Иванищук П. П.* Кариотипы четырех видов слепней рода *Haemotopota* (*Diptera, Tabanidae*) // Кариосистематика беспозвоночных животных / Зоол. ин-т АН СССР. Л., 1979. С. 96—99.
7. *Иванищук П. П.* К вопросу о популяционной устойчивости кариотипа слепней (*Tabanidae*) // Морфология и экология двукрылых — потенциальных переносчиков заразных заболеваний. Иваново, 1984. С. 15—26.
8. *Иванищук П. П.* Зависимость размеров ядра от суммарной длины набора метафазных хромосом в оогониях некоторых видов насекомых // Цитология. 1984. Т. 26, № 11. С. 1310—1313.
9. *Иванищук П. П.* Цикличность преобразования кариотипа у слепней и у других двукрылых в ходе эволюции // Двукрылые насекомые и их значение в сельском хозяйстве. Л., 1987. С. 119—123.
10. *Иванищук П. П., Лобанов А. М.* Описание кариотипов некоторых видов мух // Двукрылые — переносчики заразных заболеваний. Иваново, 1980. С. 70—78.
11. *Иванищук П. П., Маганова Д. В.* Кариотипы пяти видов настоящих мух (*Muscidae*) // Морфология, систематика и экология двукрылых. Иваново, 1988. С. 5—9.
12. *Исаев В. А.* Генеалогические отношения некоторых видов мокрецов в родах *Bezzia* и *Culicoides* по данным кариологических и морфологических исследований // Вопросы эволюции и филогении двукрылых / ред. А. М. Лобанов ; Моск. о-во испытателей природы. М., 1984. С. 69—105.
13. *Исаев В. А.* Эколого-физиологические адаптации мокрецов / Иван. гос. ун-т. Иваново, 1997. 70 с.
14. *Исаев В. А.* Кариотипы мокрецов (*Diptera, Ceratopogonidae*) / Иван. гос. ун-т. Иваново, 1998. 76 с.
15. *Исаев В. А.* Адаптации и эволюция (*Diptera, Ceratopogonidae*) / Иван. гос. ун-т. Иваново, 1999. 184 с.
16. *Исаев В. А.* Кариотипы и эволюция кровососущих двукрылых насекомых // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Биология. Химия. Физика. Математика. 2007. № 3. С. 3—12.
17. *Исаев В. А.* Адаптации и биологическая эволюция (*Diptera, Ceratopogonidae*). Иваново : Иван. гос. ун-т, 2010. 296 с.
18. *Исаев В. А.* Кариотипы, адаптации и эволюция мокрецов (*Diptera, Ceratopogonidae*) // Современные проблемы энтомологии : тр. Междунар. Вост.-Европ. энто-мол. симпоз., Воронеж, 18—21 нояб. 2011 г. Воронеж, 2011. С. 68—73.
19. *Маганова Д. В.* Хромосомные наборы шести видов настоящих мух (*Muscidae*) // Морфология и экология двукрылых — потенциальных переносчиков заразных заболеваний. Иваново, 1984. С. 33—37.
20. *Маганова Д. В.* Сравнительное описание кариотипов 8 видов мух рода *Hydrotaea* (*Muscidae*) // Вопросы эволюции и филогении двукрылых / ред. А. М. Лобанов ; Моск. о-во испытателей природы. М., 1984. С. 106—112.

21. Нарчук Э. П. Определитель семейств двукрылых насекомых фауны России и сопредельных стран (с кратким обзором семейств мировой фауны). СПб. : Зоол. ин-т РАН, 2003. 250 с. (Тр. Зоол. ин-та РАН ; т. 294).
22. Atchley W. R., Jackson K. S. Techniques and preliminary studies on the chromosomes of *Nilobezzia* and *Bezzia* // *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 1968. Vol. 61. P. 1524—1527.
23. Bhat U. K. M. Karyotypes of three species of mosquitoes of India // *Current Science*. 1976. Vol. 45, № 7. P. 266—267.
24. Boyes J. W. Chromosomes of Rhagionidae, Stratiomyidae and Xylomyidae (Diptera) // *Genome*. 1973. Vol. 15, № 2. P. 255—266.
25. Boyes J. W., Brink J. M. Chromosomes of calyptrate Diptera // *Can. J. Genet. Cytol.* 1965. Vol. 7, № 4. P. 537—550.
26. Boyes J. W., Brink J. M. Chromosomes of Syrphidae. [Pt.] 2 : Karyotypes of five species in the tribe Sericomysiini // *Chromosoma*. 1966. Vol. 19. P. 399—404.
27. Boyes J. W., Brink J. M. Chromosomes of Syrphidae. [Pt.] 3 : Karyotypes of some species in the tribes Milesiini and Mioleptini // *Ibid.* 1967. Vol. 22. P. 417—455.
28. Boyes J. W., Brink J. M. Chromosomes of Syrphidae. [Pt.] 4 : The tribe Pipizini // *Genetica*. 1972. Vol. 43. P. 321—333.
29. Boyes J. W., Brink J. M., Boyes B. C. Chromosomes of Richardiidae, Otitidae and Platystomatidae (Diptera: Acalyptratae) // *Ibid.* 1973. Vol. 44, № 4. P. 553—571.
30. Boyes J. W., Shevell G. E. Cytotaxonomy of Calliphoridae (Diptera) // *Ibid.* 1975. Vol. 45. P. 435—488.
31. Boyes J. W., Wilkes A. Chromosome of Tabanidae (Diptera) // *Can. J. Genet. Cytol.* 1972. Vol. 14. P. 95—104.
32. Frías D. L. Estudios ecológicos en *Euxesta eluta* y *Euxesta annonae* (Diptera, Otitidae) // *Agricultura técnica (Chile)*. 1978. Vol. 38. P. 109—115.
33. Frías D. L. Cytogenética en *Euxesta eluta* y *Euxesta annonae* (Diptera, Otitidae) // *Ibid.* P. 144—149.
34. Frías D. L., Morgante J. S., Matioli S. R. Cytotaxonomy and genetic similarity in four species Otitidae // *Rev. Brasil. Genetic.* 1982. Vol. 5, № 1. P. 95—109.
35. Hagan D. V., Hartberg W. K. K. Preliminary observations on the mitotic chromosomes of *Culicoides variipennis* (Diptera, Ceratopogonidae) // *J. Med. Entomol.* 1986. Vol. 23, № 3. P. 334—335.
36. Hong Y.-C. Eocene fossil Diptera in amber in Fushun coalfield [in Chinese, English summary]. Peking (Beijing) : Geol. Publ. House, 1981. 166 p.
37. Hunter R. D., Hartberg W. K. Observations on the mitotic chromosomes of the mosquito *Toxorhynchites alboinensis* (Dolleschall) // *Mosq. Syst.* 1986. Vol. 18, № 2. P. 119—124.
38. Ivenhuis N. L. Catalogue of the Fossil Flies of the World (Insecta, Diptera). Leiden, 1994. 654 p.
39. Kreuzer R. D. A mosquito with eight chromosomes: *Chagasia bathana* Dyar // *Mosq. News*. 1978. Vol. 38. P. 554—558.
40. Lukashovich E. D., Mostovski M. B. Hematophagous insects in the fossil record // *Paleontol. J.* 2003. Vol. 37, № 2. P. 153—161.
41. Mostovski M. B., Jarzembowski E. A., Coram R. Horseflies and Athericids (Diptera: Tabanidae, Athericidae) from the Lower Cretaceous of England and Transbaikalia // *Ibid.* P. 162—169.
42. Parise-Maltempi P. P., Avancini R. M. P. C-banding and FISH in chromosomes of the Blow Flies *Chrysomya megacephala* and *Chrysomya putoria* (Diptera, Calliphoridae) // *Mem. Inst. Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro*. 2001. Vol. 96, № 3. P. 371—377.
43. Rafael M. S., dos Santos-Jr. I. P., Tadei W. P., Mureb Sallum M. A., Forattini O. P. Karyotype of Brazilian *Anopheles albitarsis sensu lato* (Diptera: Culicidae) // *Genet. Mol. Res.* 2005. Vol. 4, № 4. P. 684—690.
44. Rai K. S. A comparative study of mosquito karyotypes // *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 1963. Vol. 56, № 2. P. 160—170.

45. *Rai K. S., Black W. C.* Mosquito genomes: structure, organisation and evolution // *Adv. Genet.* 1999. Vol. 41. P. 1—33.
46. *Rao P. N., Rai K. S.* Comparative karyotypes and chromosomal evolution in some genera of nematoceros (Diptera: Nematocera) families // *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 1987. Vol. 80, № 3. P. 321—332.
47. *Reidenbach K. R., Cook Sh., Bertone M. A., Harbach R. E., Wiegmann B. M., Besansky N. J.* Phylogenetic analysis and temporal diversification of mosquitoes (Diptera: Culicidae) based on nuclear genes and morphology // *BMC Evol. Biol.* 2009. [№] 9. P. 298. Published online 2009 December, 22.
48. *Szadziewski R.* Biting midges (Diptera, Ceratopogonidae) from Baltic amber // *Bull. Entom. Pol.* 1988. T. 57. P. 3—283.
49. *Szadziewski R.* The first fossil species in the predaceous midge tribe Sphaeromiini (Diptera: Ceratopogonidae) // *Pol. Pismo Entomol.* 2005. Vol. 74. P. 363—368.
50. *White M. J. D.* Animal cytology and evolution. 3rd ed. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1973. 962 p.
51. *White G. B.* Academic and applied aspects of mosquito cytogenetics // *Insect Cytogenetics* / eds R. L. Blackman, G. M. Hewitt, M. Ashburner. London : Blackwell Scientific Publications, 1980. P. 245—274.

УДК 612.821

В. Н. Зарипов, М. О. Барина

ГЕМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕРЕБРАЛЬНОГО КРОВОТОКА ПОД ВЛИЯНИЕМ УМСТВЕННОЙ НАГРУЗКИ У СТУДЕНТОК С РАЗНЫМ ТИПОМ ТЕМПЕРАМЕНТА

Приводятся данные об особенностях изменений церебральной гемодинамики под влиянием умственных нагрузок различной интенсивности у студенток с разным типом темперамента.

Ключевые слова: реоэнцефалография, тип темперамента, умственная нагрузка.

The data on features of cerebral hemodynamics changes of girls-students with different type of temperament under the influence of intellectual loadings of various intensity is shown.

Key words: rheoencephalography, type of temperament, intellectual loading.

Рост объема учебной и научной информации в условиях ускоренного научно-технического прогресса неизбежно ведет к интенсификации учебно-трудового процесса в вузе. Высокая информатизация учебного процесса обуславливает определенные функциональные изменения в организме студентов, в том числе и в сосудистой системе головного мозга, что отражается на здоровье.

Ряд авторов считают, что лица молодого возраста, в частности обширная группа студенческой молодежи, наиболее подвержены умственному утомлению и эмоциональному стрессу (см., напр.: [3]).

© Зарипов В. Н., Барина М. О., 2012

• Серия «Естественные, общественные науки»

Имеющее тенденцию к росту утрачивание резервных возможностей сопротивляемости организма студентов к внешним и внутренним негативным факторам, а также наличие широкого перечня отрицательных диагнозов ведут к существенному снижению эффективности обучения и дальнейшей профессиональной деятельности.

Высокие нагрузки вызывают хроническое перенапряжение психической сферы, системы кровообращения и других жизненно важных систем, что может привести к переутомлению и появлению различных функциональных расстройств [1].

Умственная работоспособность студентов в значительной степени зависит от нормального функционирования сердечно-сосудистой системы, в частности сосудистой системы головного мозга. В связи с этим представляется актуальным исследование гемодинамики головного мозга студентов.

Возможность мониторинга церебрального кровотока в режиме реального времени обеспечивается неинвазивным, необременительным, безопасным и простым в эксплуатации методом реоэнцефалографии (РЕГ), позволяющим проводить многократные исследования мозгового кровотока.

Целью настоящей работы является изучение изменений церебрального кровотока под влиянием умственной нагрузки различной интенсивности у студентов с разным типом темперамента.

Материал и методы исследования

В исследовании приняли участие 32 студентки биолого-химического факультета Ивановского государственного университета в возрасте 18—20 лет. Проведено психологическое тестирование с целью определения преобладающего типа темперамента по методике Г. Айзенка. На основании результатов психологического тестирования испытуемые были разделены на 3 группы: 1-ю группу составили сангвиники, 2-ю — меланхолики, 3-ю — холерики.

С помощью метода реоэнцефалографии было исследовано изменение мозгового кровотока в бассейне сонной артерии левого и правого полушарий головного мозга, при этом использовалось фронтотомоидальное отведение.

Исследования проводили во время семестра под воздействием слабой и сильной умственной нагрузки. В качестве слабой умственной нагрузки использовали IQ-тест для детей, а в качестве сильной — IQ-тест для взрослых. В процессе работы применяли программно-аппаратные комплексы «НС-Психотест» и «Рео-Спектр 3» фирмы «Нейрософт» (Россия). Достоверность изменений оценивали с использованием t-критерия Стьюдента.

Результаты исследования и их обсуждение

Психологическое тестирование по определению типов темперамента показало, что из общей группы исследуемых 44 % студенток являются холериками, 31 % — меланхоликами и 25 % — сангвиниками.

Достижениями нейрофизиологии установлено, что самые незначительные изменения психической активности находят отражение в интенсивности обменных процессов и вторичных сдвигов мозгового кровообращения. Отмечен факт жесткой корреляции, существующей в нормальных физиологических условиях между функциональной активностью головного мозга и типом высшей нервной деятельности [2]. При этом многими авторами отмечается независимость мозгового кровотока от изменений общего артериального давления благодаря саморегуляции сопротивления в мозговых сосудах [8].

Таблица 1

**Изменение показателей реоэнцефалограммы лобной области правого полушария
под влиянием умственной нагрузки разной интенсивности**

Параметры РЭГ	Общая группа			Сангвиники			Меланхолики			Холерики		
	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка
Qx, с	0,15±0,004	0,15±0,004	0,14±0,003	0,15±0,01	0,14±0,01	0,14±0,004	0,15±0,01	0,15±0,01	0,14±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01
РИ, усл. ед.	1,57±0,13	1,32±0,06	1,44±0,07	1,40±0,18	1,41±0,11	1,44±0,07	1,69±0,22	1,31±0,13	1,56±0,16	1,58±0,22	1,27±0,09	1,35±0,10
Альфа1, с	0,06±0,002	0,06±0,001	0,06±0,002	0,07±0,004	0,06±0,002	0,07±0,002	0,06±0,003	0,06±0,003	0,06±0,003	0,06±0,002	0,07±0,002	0,06±0,002
Альфа2, с	0,06±0,001	0,06±0,001	0,06±0,001	0,06±0,003	0,06±0,002	0,05±0,002	0,06±0,002	0,06±0,002	0,05±0,002	0,05±0,001	0,07±0,002	0,06±0,001
Альфа, с	0,13±0,002	0,13±0,001	0,13±0,002	0,13±0,004	0,13±0,003	0,13±0,001	0,12±0,003	0,12±0,003	0,12±0,004	0,12±0,002	0,13±0,002	0,13±0,002
КаРи, %	21,31±4,34	14,97±2,04	15,34±4,26	19,00±3,31	18,25±4,47	17,00±4,23	16,00±3,35	10,50±2,64	9,11±1,70	17,69±4,25	16,285±3,41	9,64±2,15
ПВО, %	26,31±2,50	24,56±2,55	23,78±1,57	21,50±6,25	24,25±4,10	21,25±2,35	27,80±4,50	17,80±2,61	27,50±3,67	28,00±3,28	29,57±4,60	22,57±1,99
ДИА, %	64,06±2,63	64,19±2,27	64,53±2,88	62,75±4,01	63,13±4,37	61,00±4,70	56,30±4,04	61,70±4,33	61,44±5,48	70,36±4,28	66,57±3,38	64,50±2,86
ДИК, %	59,56±2,48	59,31±2,36	57,19±2,90	60,13±5,50	58,75±4,06	58,88±4,71	52,50±4,29	56,30±5,02	59,50±5,65	64,29±3,25	61,79±3,33	54,57±4,72
Авен. Аарт, %	72,56±2,02	72,50±2,22	73,25±1,97	74,88±3,10	69,63±3,95	76,50±3,20	63,10±4,10	72,10±5,10	72,20±4,57	78,00±1,89	74,43±2,91	72,14±2,56
Vcp, Ом/с	1,33±0,10	1,18±0,06	1,19±0,06	1,17±0,15	1,29±0,12	1,17±0,05	1,45±0,20	1,15±0,12	1,32±0,13	1,34±0,15	1,13±0,09	1,12±0,08
Vмакс, Ом/с	2,18±0,17	1,74±0,08	2,00±0,10	1,93±0,24	1,98±0,14	1,98±0,10	2,37±0,32	1,63±0,14	2,21±0,22	2,16±0,30	1,69±0,12	1,86±0,13

Примечание к табл. 1—4. Цифры, выделенные полужирным, — достоверность различий показателей реоэнцефалограммы между слабой и сильной умственной нагрузкой ($p < 0,05$); цифры, выделенные полужирным курсивом, — достоверность различий показателей реоэнцефалограммы между семестром и слабой умственной нагрузкой, семестром и сильной умственной нагрузкой ($p < 0,05$).

Таблица 2

**Изменение показателей реоэнцефалограммы лобной области левого полушария
под влиянием умственной нагрузки разной интенсивности**

Параметры РЭГ	Общая группа			Сангвиники			Меланхолики			Холерики		
	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка
Qх, с	0,15±0,004	0,15±0,004	0,15±0,003	0,15±0,01	0,15±0,01	0,14±0,004	0,15±0,01	0,15±0,01	0,14±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01
РИ, усл. ед.	1,53±0,11	1,38±0,08	1,39±0,08	1,66±0,22	1,57±0,16	1,49±0,13	1,65±0,21	1,34±0,14	1,41±0,17	1,37±0,15	1,31±0,11	1,32±0,11
Альфа1, с	0,06±0,002	0,06±0,002	0,06±0,001	0,06±0,002	0,06±0,001	0,06±0,002	0,07±0,003	0,07±0,003	0,06±0,003	0,06±0,004	0,06±0,003	0,06±0,002
Альфа2, с	0,06±0,001	0,06±0,003	0,05±0,001	0,06±0,003	0,05±0,001	0,06±0,001	0,06±0,003	0,05±0,002	0,06±0,002	0,06±0,002	0,06±0,01	0,05±0,001
Альфа, с	0,12±0,003	0,13±0,002	0,12±0,002	0,12±0,01	0,13±0,002	0,13±0,002	0,13±0,002	0,12±0,003	0,12±0,003	0,12±0,004	0,13±0,004	0,12±0,003
КаРи, %	22,28±4,32	15,91±2,06	16,59±4,38	21,50±2,52	18,25±4,46	17,00±4,26	16,00±3,35	10,50±2,64	11,33±3,58	18,54±4,20	18,43±3,37	11,07±2,98
ПВО, %	23,78±2,05	25,09±2,75	22,65±1,83	22,38±4,61	28,13±4,53	21,25±2,12	22,00±2,81	22,11±3,23	23,82±4,96	25,86±3,43	25,50±5,39	22,64±2,34
ДИА, %	61,78±2,06	64,06±2,44	63,84±2,31	59,63±5,14	63,38±3,53	66,63±2,72	57,21±3,37	64,90±4,93	61,50±4,70	66,29±2,53	63,86±4,04	63,93±3,93
ДИК, %	59,22±2,57	59,31±2,21	56,31±2,43	56,38±7,31	59,88±3,25	64,25±2,93	54,81±3,73	59,51±4,43	57,10±4,50	64,00±3,08	58,88±3,68	51,21±3,96
Авен. Аарт, %	73,59±2,01	73,00±2,38	71,56±1,91	76,25±4,42	71,13±3,55	76,25±2,98	66,12±3,62	71,80±5,11	70,10±3,55	77,43±2,23	74,93±3,61	69,93±3,08
Уср, Ом/с	1,31±0,08	1,14±0,06	1,17±0,06	1,39±0,17	1,31±0,13	1,23±0,11	1,34±0,17	1,12±0,12	1,18±0,13	1,25±0,10	1,06±0,08	1,14±0,08
Умакс, Ом/с	2,15±0,13	1,89±0,10	1,94±0,10	2,22±0,29	2,13±0,23	2,03±0,17	2,25±0,28	1,82±0,19	1,97±0,22	2,03±0,16	1,79±0,15	1,87±0,13

Таблица 3

**Изменение показателей реоэнцефалограммы затылочной области левого полушария
под влиянием умственной нагрузки разной интенсивности**

Параметры РЭГ	Общая группа			Сангвиники			Меланхолики			Холерики		
	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка
Qx, с	0,14±0,003	0,14±0,004	0,15±0,01	0,15±0,01	0,14±0,01	0,13±0,003	0,14±0,01	0,14±0,01	0,15±0,02	0,14±0,004	0,15±0,01	0,15±0,01
РИ, усл. ед.	1,22±0,07	1,24±0,08	1,16±0,07	1,18±0,14	1,26±0,18	1,29±0,19	1,29±0,14	1,24±0,15	1,16±0,13	1,19±0,11	1,23±0,12	1,08±0,07
Альфа1, с	0,06±0,001	0,06±0,001	0,06±0,002	0,06±0,002	0,06±0,002	0,06±0,002	0,06±0,002	0,06±0,003	0,07±0,01	0,06±0,003	0,06±0,002	0,06±0,003
Альфа2, с	0,06±0,001	0,05±0,001	0,05±0,001	0,06±0,002	0,05±0,001	0,05±2,27	0,06±0,002	0,05±0,002	0,06±0,004	0,05±0,001	0,05±0,002	0,05±0,001
Альфа, с	0,12±0,002	0,12±0,002	0,12±0,003	0,12±0,003	0,12±0,004	0,12±0,002	0,12±0,002	0,12±0,003	0,13±0,01	0,12±0,003	0,12±0,003	0,12±0,003
КаРи, %	28,97±5,56	23,63±3,16	30,75±5,41	32,33±10,97	12,13±2,62	26,13±7,62	18,70±6,36	24,60±7,55	51,60±4,13	28,62±8,37	29,50±4,39	18,50±3,54
ПВО, %	27,06±2,28	28,06±2,43	30,69±2,74	28,25±5,22	33,38±5,23	35,88±8,75	27,60±4,35	23,30±3,36	30,60±4,49	26,00±3,29	28,43±4,14	27,79±2,23
ДИА, %	71,53±5,80	69,09±2,89	73,78±3,20	72,50±6,13	68,63±3,21	70,88±4,09	60,70±4,87	69,40±6,69	74,00±6,89	67,00±3,82	69,14±4,47	75,29±5,03
ДИК, %	64,06±4,86	62,41±2,59	60,78±3,59	69,00±6,91	63,13±3,74	59,38±7,47	55,60±4,86	61,40±6,62	65,10±5,92	58,69±5,13	62,71±3,25	58,50±5,76
Авен. Аарт, %	73,00±3,59	74,25±2,54	72,59±2,47	77,38±6,56	72,13±3,71	68,88±6,81	64,70±3,89	73,90±6,46	74,60±3,96	76,43±6,64	75,71±3,10	73,29±2,95
Уср, Ом/с	1,05±0,07	1,08±0,07	1,05±0,07	1,02±0,13	1,10±0,16	1,16±0,17	1,15±0,15	1,08±0,14	0,96±0,10	1,00±0,09	1,07±0,10	1,05±0,09
Умакс, Ом/с	1,77±0,12	1,61±0,10	1,63±0,10	1,71±0,21	1,77±0,22	1,77±0,31	1,94±0,28	1,44±0,14	1,58±0,17	1,69±0,15	1,65±0,16	1,59±0,11

Таблица 4

**Изменение показателей реоэнцефалограммы затылочной области правого полушария
под влиянием умственной нагрузки разной интенсивности**

Параметры РЭГ	Общая группа			Сангвиники			Меланхолики			Холерики		
	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка	Семестр	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка
Qx, с	0,15±0,004	0,14±0,004	0,14±0,004	0,15±0,01	0,14±0,01	0,14±0,004	0,14±0,01	0,14±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01	0,14±0,01	0,14±0,01
РИ, усл. ед.	1,35±0,18	1,11±0,06	1,10±0,07	1,63±0,60	1,28±0,15	1,19±0,17	1,22±0,17	1,04±0,10	1,08±0,15	1,27±0,23	1,06±0,06	1,07±0,07
Альфа1, с	0,06±0,001	0,06±0,001	0,06±0,002	0,06±0,004	0,06±0,002	0,06±0,003	0,06±0,002	0,06±0,003	0,06±0,004	0,06±0,002	0,06±0,002	0,06±0,002
Альфа2, с	0,05±0,001	0,05±0,001	0,05±0,001	0,05±2,62	0,05±2,27	0,06±0,001	0,06±0,003	0,06±0,002	0,05±0,001	0,05±0,001	0,05±0,002	0,05±0,001
Альфа, с	0,12±0,01	0,12±0,001	0,12±0,002	0,12±0,003	0,12±0,002	0,12±0,002	0,12±0,004	0,12±0,004	0,12±0,005	0,13±0,01	0,12±0,002	0,12±0,003
КаРи, %	28,97±5,56	23,63±3,16	29,50±5,46	32,33±10,97	12,13±2,62	21,13±7,71	18,70±6,36	24,60±7,55	51,60±4,13	28,62±8,37	29,50±4,39	18,50±3,54
ПВО, %	26,91±2,41	25,22±2,33	29,81±1,85	23,75±4,64	29,13±5,32	22,75±2,43	28,50±3,00	18,60±3,30	37,10±2,92	27,57±4,45	27,71±3,42	28,64±2,70
ДИА, %	67,28±2,76	71,44±2,62	75,53±3,89	63,13±4,78	68,75±4,89	71,50±5,79	70,90±6,64	70,90±5,57	84,20±10,56	67,07±3,34	73,36±3,70	71,64±3,38
ДИК, %	60,47±3,58	64,09±2,62	66,28±3,06	62,43±4,64	62,88±4,64	65,75±5,31	64,60±7,44	62,00±6,38	70,50±7,76	60,36±4,61	66,29±3,11	63,57±3,24
Авен. Аарт, %	73,19±2,91	75,66±2,31	75,13±2,94	70,63±3,58	73,63±4,73	75,75±5,19	73,40±7,56	76,50±5,35	77,60±7,67	74,50±3,68	76,21±2,57	73,00±2,94
Уср, Ом/с	1,09±0,14	0,97±0,06	1,00±0,07	1,39±0,49	1,04±0,13	1,00±0,14	1,09±0,17	0,92±0,10	0,95±0,15	0,91±0,10	0,96±0,08	1,03±0,09
Умакс, Ом/с	1,97±0,27	1,54±0,08	1,61±0,10	2,40±0,89	1,73±0,20	1,71±0,23	1,79±0,30	1,48±0,12	1,58±0,22	1,85±0,31	1,47±0,09	1,57±0,09

Выявлено, что при сильной умственной нагрузке у сангвиников показатель времени быстрого кровенаполнения крупных мозговых артерий в лобной области правого полушария достоверно больше в сравнении с таковым при слабой умственной нагрузке. Установленный факт указывает на большую силу сердечного выброса и повышенный тонус крупных артерий (табл. 1).

Отмечено, что при сильной умственной нагрузке в лобной области левого полушария у сангвиников показатель времени быстрого кровенаполнения средних и мелких мозговых артерий достоверно больше такового при слабой умственной нагрузке. Это свидетельствует о повышенном тонусе мелких сосудов. У холериков в лобной области левого и правого полушария, а также у меланхоликов и сангвиников в лобной области правого полушария данный показатель при сильной умственной нагрузке достоверно меньше, чем при слабой умственной нагрузке, т. е. у студентов данных групп тонус сосудов мелкого калибра ослаблен (табл. 1, 2).

Таким образом, полученный результат указывает на то, что умственные нагрузки приводят к снижению тонуса артерий мелкого калибра и улучшению кровоснабжения мозга практически у всех студенток с любым типом темперамента, но в большей степени это выражено при использовании сильных умственных нагрузок для правого полушария у студенток с холерическим типом темперамента.

Чрезмерное влияние информационного стресса влечет за собой повышение напряжения артериальных структур, что приводит к значительному снижению пульсового кровенаполнения, особенно выраженному в бассейне внутренних сонных артерий, при этом умеренные интеллектуальные нагрузки вызывают сдвиги церебрального кровотока, направленные на увеличение кровенаполнения, и вазодилатацию сосудов в лобных отделах головного мозга. Увеличение кровенаполнения фронтальных областей мозга компенсируется снижением его интенсивности в базальных отделах [6].

При сильной умственной нагрузке у меланхоликов в лобной области правого полушария показатель венозного оттока достоверно больше в сравнении с таковым при слабой умственной нагрузке, что свидетельствует о более значительном венозном оттоке (табл. 1).

Тонус артерий сопротивления классически определяется индексным методом, с помощью дикротического индекса, который является очень показательным параметром, но находится в зависимости от состояния венозного оттока [5]. Под влиянием сильной умственной нагрузки у холериков в лобной области левого полушария выявлено достоверное уменьшение показателя дикротического индекса (табл. 2), что указывает на снижение артериального тонуса и свидетельствует о сильном нервно-эмоциональном напряжении [7].

В затылочной области правого полушария отмечено достоверное уменьшение показателя венозного оттока при слабой умственной нагрузке в группе меланхоликов и достоверное увеличение данного показателя при сильной умственной нагрузке. Выявленная закономерность свидетельствует о том, что слабая умственная нагрузка приводит к уменьшению венозного оттока из полости черепа в сердце и снижению венозного тонуса, а при сильной умственной нагрузке наблюдается обратная зависимость (табл. 3).

Проведенное аналогичное исследование кровотока затылочной области головного мозга в основном не выявило достоверных различий между группами исследуемых студенток ни при слабой, ни при сильной умственных нагрузках (табл. 3, 4). Лишь для показателя венозного оттока были отмечены

такие же изменения, как и в лобной области. В правом полушарии у меланхоликов слабые умственные нагрузки вызывают некоторое усиление венозного оттока, а сильные умственные нагрузки приводят к его затруднению. Известно, что при регистрации реографических показателей в лобных отведениях оценивается в первую очередь кровоток в бассейне внутренней сонной артерии, а в затылочных отведениях — в бассейне позвоночной артерии.

Таким образом, изменение мозгового кровотока под влиянием умственных нагрузок обеспечивается в основном за счет изменения гемодинамики в бассейне внутренней сонной артерии.

В лобной области правого полушария достоверно уменьшается показатель максимальной скорости быстрого кровенаполнения при слабой умственной нагрузке в группе меланхоликов, т. е. снижается скорость кровотока. Данный показатель достоверно больше при сильной умственной нагрузке в сравнении с таковым при слабой умственной нагрузке (табл. 1). Этот показатель более точно определяет состояние магистральных сосудов и способен отреагировать в том случае, когда величина времени быстрого кровенаполнения крупных мозговых артерий находится в пределах нормы [4].

Выводы

1. При сильной умственной нагрузке у студентов-сангвиников повышается тонус артерий разного калибра в лобной области левого и правого полушарий головного мозга, что свидетельствует об улучшении церебрального кровотока и отвечает выполняемой организмом нагрузке.

2. Умственные нагрузки приводят к снижению тонуса артерий мелкого калибра и улучшению кровоснабжения лобных областей головного мозга практически у всех студенток с любым типом темперамента, но в большей степени это выражено для правого полушария мозга при сильных умственных нагрузках у студенток с холерическим типом темперамента.

3. Для студенток меланхолического типа темперамента под влиянием сильной умственной нагрузки характерно снижение тонуса мелких артерий на фоне затруднения венозного оттока и скорости кровотока в правом полушарии, что, возможно, свидетельствует о наименьшей способности справляться с поставленными задачами.

4. Изменения мозгового кровотока под влиянием умственных нагрузок обеспечиваются в основном за счет изменения гемодинамики в бассейне внутренней сонной артерии.

5. Приспособительные изменения церебрального кровотока в ответ на умственные нагрузки определяются преимущественно гемодинамическими сдвигами в правом полушарии головного мозга.

Библиографический список

1. Агаджанян Н. А., Гуженкова И. В., Старшинов Ю. П. и др. Особенности адаптации сердечно-сосудистой системы юношеского организма // Физиология человека. 1997. Т. 23, № 1. С. 93—103.
2. Батуев А. С. Нейрофизиология коры головного мозга. М. : Наука, 1984. 214 с.
3. Беликова Е. А. Ванюшкин П. Р. Психоэмоциональный показатель девушек 15—17 лет с различными типами кровообращения // Растущий организм: адаптация к учебной и физической нагрузке : материалы 7-го Всерос. симпоз. и школы молодых ученых, учителей. Набережные Челны, 2002. Ч. 2. С. 34.

4. Козачук И. В., Кириллова И. А., Золотухина А. Ю., Максинева Д. В. Особенности мозговой гемодинамики при умственной нагрузке // XII Державинские чтения. Институт естествознания : сб. тр. Тамбов, 2007. С. 32—33.
5. Полякова Г. И. Влияние умственных и физических нагрузок на мозговое кровообращение : автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2000. 16 с.
6. Сысоев В. М. Методика диагностики работоспособности. СПб. : ИМАТОН, 1996. 29 с.
7. Ткаченко Б. И. Физиология кровообращения. Физиология сосудистой системы. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1984. 437 с.
8. Юматов Е. А. Сердечно-сосудистые реакции при эмоциональных перенапряжениях // Физиология человека. 2001. Т. 6, № 5. С. 93—99.

УДК 582.28

Л. Ю. Минеева

НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О РЕДКИХ ВИДАХ ГРИБОВ В ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Для включения в Красную книгу Ивановской области рекомендован один новый редкий вид гриба. Даны его таксономические, морфологические, биологические и экологические характеристики.

Ключевые слова: редкие грибы, Красная книга.

One new species of rare fungi is recommended for entry in the Red Book of Ivanovo region. Its taxonomic, morphological, biological and ecological characteristics are given.

Key words: rare fungi, the Red Book.

В 2010 г. вышел в свет второй том Красной книги Ивановской области, в который, наряду с растениями, вошли представители царства грибов [1, 3]. В список занесенных в региональную Красную книгу редких грибов включены семь видов:

- трутовик лакированный — *Ganoderma lucidum* (W. Curt.: Fr.) P. Karst.;
- ежовик кораллоподобный — *Hericium coralloides* (Fr.) Pers.;
- веселка обыкновенная — *Phallus impudicus* L. Ex Pers.;
- мутинус собачий — *Mutinus caninus* Hunds.: Pers.;
- грифола курчавая, гриб-баран — *Grifola frondosa* (Dicks.: Fr.) Gray;
- трутовик разветвленный — *Polyporus umbellatus* (Pers.) Fr. [*Dendropolyporus umbellatus* (Pers.: Fr.) Julich; *Grifola umbellata* (Pers.: Fr.) Pilat];
- спарассис курчавый, грибная капуста — *Sparassis crispa* (Wulfen: Fr.) Fr.

Все перечисленные виды относятся либо к категории 3: «редкий вид, занесенный в Красную книгу РФ», либо к категории 4: «вид с неопределенным статусом», исключенный из Красной книги РФ в новой редакции [2].

Столь невысокая численность видов, включенных в Красную книгу Ивановской области, объясняется, с одной стороны, строгим подходом при их выборе под охрану, с другой — недостаточной степенью изученности

видового состава грибов в регионе [4, 5]. С целью проведения мониторинга редких видов осуществляется программа ведения региональной Красной книги.

По итогам микологических исследований территории региона в рамках этой программы выявлен и рекомендован для включения в Красную книгу Ивановской области вид *саркосцифа ярко-красная* — *Sarcoscypha coccinea* (*Scop.: Fr.*) *Lamotte*.

Класс Сумчатые грибы — Ascomycetes.

Порядок Пецицевые — Pezizales.

Семейство Саркосцифовые, или Блюдцевиковые, — Sarcoscyphaceae.



Статус: категория 3. Вид с неопределенным статусом, отсутствующий в Красной книге РФ в новой редакции [3].

Приведем для данного вида гриба морфологическое описание, биологические и экологические особенности, а также сведения о численности и тенденциях ее изменения.

Описание. Гриб имеет плодовые тела апотеции диаметром от 1 до 5—7 см бокаловидной или чашевидной формы (края иногда загнуты внутрь), мясистые. Внешняя поверхность апотециев розово-матовая, беловатая, бархатистая, внутренняя — гладкая, ярко-красная или киноварно-оранжевая, гимений ярко-красного цвета, споры порошок беловатый. Ножка апотеция может достигать в длину 3—5 см, в толщину 0,2—0,5 см и обычно погружена в субстрат.

Плодовые тела образуются одиночно или небольшими группами. Съедобен.

Сходные виды. Саркосцифу ярко-красную можно спутать с другими бокаловидными грибами красного цвета, например с алеврией оранжевой (*Aleuria aurantia* (Fr.) Fock.), которая отличается более крупными размерами, не такой яркой окраской, и ее плодовые тела появляются позже, чем у саркосцифы ярко-красной.

Распространение. Этот вид широко распространен в обоих полушариях: он известен в Европе, Африке, некоторых районах Азии, в Австралии, в Северной и Центральной Америке, на Кавказе, Дальнем Востоке, в Казахстане. Он встречается преимущественно в более теплых районах, однако в европейской части России заходит на север до Ленинградской области.

В Ивановской области отмечен в Ивановском (окр. с. Семеновского), Лежневском (окр. пос. Чернцы), Тейковском (лесной массив в окр. д. Бураково), Фурмановском (вблизи канала Волга — Увель, окр. д. Домовицы) районах.

Численность и тенденции ее изменения. Редкий вид. В известных местах обитания возобновляется из года в год.

Особенности биологии и экологии. Встречается в лиственных и смешанных лесах. Сапротроф: ксилофил. Обитает на гниющей древесине, на опавших и лежащих на почве отмерших сучьях лиственных деревьев. Ее плодовые тела образуются обычно ранней весной во время таяния снега, с апреля до середины мая.

Лимитирующие факторы. Рекреационные нагрузки, лесные пожары, уплотнение почвы. Механическое повреждение плодовых тел при вытаптывании. Возможен сбор декоративных плодовых тел населением.

Необходимые и принятые меры охраны. Мониторинг вида на территории области. Сохранение существующих биотопов, упорядочение рекреационного использования мест произрастания вида. Пропаганда среди населения важности сохранения редких грибов.

Таким образом, саркосцифа ярко-красная объективно нуждается в охранном статусе и включении в региональную Красную книгу.

Наряду с выявлением новых видов редких грибов, активизировался процесс мониторинга состояния объектов, уже включенных в Красную книгу Ивановской области [1], были выявлены новые места обитания некоторых видов охраняемых грибов. Обобщим эти сведения.

1. Ежовик коралловидный — *Hericium coralloides* (Fr.) Pers.

Класс Базидиальные грибы — Basidiomycetes.

Порядок Руссуловые (Сыроежковые) — Russulales.

Семейство Герициевые — Hericiaceae.

На территории Ивановской области в сентябре 2011 г. в г. Плесе Приволжского района обнаружено крупное свежее плодовое тело на стволе мертвой березы.

Численность и тенденции ее изменения. Ранние находки ежовика коралловидного в Ивановской области позже были зарегистрированы не в полной степени. Это объясняется разрушением (под влиянием белой гнили) и исчезновением субстрата — мертвых стволов и пней березы. Популяции малочисленны, встречается в виде единичных плодовых тел.

2. Веселка обыкновенная — *Phallus impudicus* L. Ex Pers.

Класс Базидиальные грибы — Basidiomycetes.

Порядок Веселковые — Phallales.

Семейство Веселковые — Phallaceae.

В августе 2010 г. обнаружен в лесном (лиственном) массиве в окрестностях г. Кинешмы Кинешемского района Ивановской области.

Численность и тенденции ее изменения. Встречается группами. Численность вида невелика и подвержена годичным колебаниям, что подтверждается отсутствием плодовых тел в некоторых известных местах обитания засушливым летом 2010 г.

3. Мутинус собачий — *Mutinus caninus* Hunds.: Pers.

Класс Базидиальные грибы — Basidiomycetes.

Порядок Веселковые — Phallales.

Семейство Веселковые — Phallaceae.

В Ивановской области впервые был отмечен в окрестностях совхоза «Тепличный» (июль 2011 г.), д. Хребтово (август 2010 г.) Ивановского района, в г. Плесе (сентябрь 2011 г.) и Приволжске (август 2011 г.) Приволжского района, на берегу р. Кинешемки в г. Кинешме (июль 2011 г.) Кинешемского

района. Как и прежде, повторяются находки в г. Иванове (парки, застройки частного сектора).

Численность и тенденции ее изменения. Встречается иногда большими группами. Численность вида стабильна.

Новые сведения о ранее включенных в Красную книгу Ивановской области видах грибов позволяют пополнить информацию об их биологии, распространении, динамике численности, а следовательно, грамотно на научной основе обеспечить их охрану. Необходимо продолжить и расширить исследования редких видов грибов с целью внесения их в следующее издание Красной книги Ивановской области.

Библиографический список

1. Красная книга Ивановской области / под ред. В. А. Исаева. Иваново : ПресСто, 2010. Т. 2 : Растения и грибы. 192 с.
2. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы) / М-во природ. ресурсов и экологии РФ, Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, РАН, Рос. ботан. о-во, МГУ им. М. В. Ломоносова ; гл. редкол.: Ю. П. Трутнев и др. ; сост.: Р. В. Камелин и др. М., 2008. 855 с.
3. *Минеева Л. Ю.* Редкие грибы в Красной книге Ивановской области // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Естественные, общественные науки. 2009. Вып. 2. С. 7—10.
4. *Минеева Л. Ю., Силаева Т. Б.* О редких видах грибов Ивановской области // Экологические чтения. Иваново, 1991. С. 17—20.
5. *Шилов М. П., Минеева Л. Ю., Шилова Т. Н.* Растения Красной книги в Ивановской области // Экология человека и природа : материалы II Всерос. науч. конф. Иваново, 2000. С. 58—61.

УДК 574

В. А. Исаев

КРАСНАЯ КНИГА ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ: В ПЕРИОД МЕЖДУ ИЗДАНИЯМИ

Обсуждаются проблемы редких видов, занесенных в Красную книгу.

Ключевые слова: Красная книга, редкие виды, сохранение.

The problems of rare species of the Red Book of Ivanovo region are discussed.

Key words: Red data book, rare species, keeping.

Направления исследований научного сообщества биологов и экологов, сосредоточенного в нашем регионе, в значительной мере определяются сформировавшимися научными школами, координацией усилий ученых, природоохранных государственных и общественных структур и населения области по решению проблем сохранения биоразнообразия и защиты окружающей среды, связанных с потребностью устойчивого экономического развития в центре Нечерноземной зоны РФ.

© Исаев В. А., 2012

При сотрудничестве всех заинтересованных сторон в конце предыдущего и начале нынешнего столетия была проведена работа по обобщению данных о видах, обитающих на территории области и подлежащих охране на федеральном и региональном уровнях. В первом десятилетии этого века были изданы два тома Красной книги Ивановской области [8, 9].

Результатом фундаментальных исследований по проекту Красной книги за последнее десятилетие стало прежде всего обоснование динамики численности большого числа редких и уязвимых видов животных, определяющих устойчивость различных типов сообществ под влиянием антропогенных факторов, результатом прикладных исследований — разработка подходов к интегральной оценке биоразнообразия по различным таксонам. По ряду групп проведен мониторинг отдельных видов, необходимый для разработки мер по устойчивому сохранению биоразнообразия.

В связи с подготовкой к новому изданию томов Красной книги (которое осуществляется 1 раз в 10 лет) следующей задачей (в период между изданиями) является ведение Красной книги, а также развитие концепции по созданию Красных книг не только отдельных видов, но и сообществ, сохранение биоразнообразия особо охраняемых природных территорий, развитие экологического образования населения и обеспечение устойчивого развития комплекса «природа — экономика — человек» в нашей области [1—7].

В Положении о Красной книге Ивановской области был определен круг задач по ее ведению [10]:

— сбор, обобщение и анализ информации об объектах животного и растительного мира, занесенных в Красную книгу Ивановской области, а также хранение информации и других материалов, касающихся этих видов;

— занесение в Красную книгу Ивановской области (или исключение из нее) того или иного объекта животного или растительного мира;

— подготовка, издание и переиздание Красной книги Ивановской области;

— обеспечение мониторинга за состоянием на территории Ивановской области объектов животного и растительного мира, занесенных в Красную книгу Ивановской области;

— подготовка предложений по организации особо охраняемых природных территорий, а также разработка и внедрение других мероприятий с целью сохранения объектов животного и растительного мира, занесенных в Красную книгу Ивановской области.

Подготовленные в 2011 г. материалы по ведению Красной книги Ивановской области были недавно обобщены и изложены согласно рекомендациям Комиссии по Красной книге Ивановской области [12, 13].

Для включения в основной список Красной книги Ивановской области были предложены 3 вида растений (овсяница Беккера, или полесская, бубенчик лилиецветный и колокольчик болонский). Кроме того, удалось повторить находку в окрестностях озера Рубского осоки двусемянной, обнаруживавшейся ранее лишь в 20-х гг. прошлого века, и установить новые местонахождения для 24 известных на территории области краснокнижных видов. Также было предложено изменить статус редкости одного из видов герани болотной с нулевого (считался исчезнувшим) на третий (редкий вид) [13].

В материалах по животным и грибам, рекомендуемых Комиссией по Красной книге Ивановской области, для внесения в Красную книгу Ивановской области были предложены 2 вида животных (большой веретенник и золотистая щурка) и 1 вид грибов (саркосцифа ярко-красная).

Предложено включение двух видов рыб — кесслеровской сельди *Alosa kessleri* (Grimm, 1887), а именно ее подвида — волжской сельди (*A. kessleri volgensis*), а также каспийско-черноморского пузанка *Alosa caspia* (Eichwald, 1838), встречи которых не зарегистрированы в течение последних 50 лет, в особое приложение к Красной книге Ивановской области — список видов, исчезнувших на ее территории.

Для четырех видов животных (1 вида моллюсков, 1 вида насекомых, 2 видов рыб) после проведенных исследований предложено изменить статус.

В дополнительные списки уязвимых объектов, нуждающихся в особой заботе научных и общественных организаций, всего населения области, 1-го тома Красной книги Ивановской области в 2007 г. было внесено 17 видов животных: 1 вид моллюсков, 2 вида рыб, 2 вида земноводных, 10 видов птиц и 2 вида млекопитающих, а в вышедшем в 2010 г. 2-м томе Красной книги Ивановской области («Растения и грибы»), несмотря на большой дополнительный список сосудистых растений (124 вида), нуждающихся в охране, для грибов таких рекомендуемых видов указано не было [8, 9].

В материалах по ведению Красной книги Ивановской области «Редкие животные и грибы» дан дополнительный перечень видов, нуждающихся в особой охране, но не включаемых в Красную книгу Ивановской области. Он пополнился 28 видами насекомых, требующих особой заботы и внимания.

Ряд видов животных Красной книги Ивановской области издания 2007 г. были отнесены к 1-й и 2-й категориям. Мониторинг за состоянием части этих видов позволил обосновать сохранение или изменение их статуса. Например, из 21 вида насекомых, относимых ранее к категории 2 (сокращающиеся в численности виды), 4 вида были выбраны как индикаторные (рогачик жужелицевидный, аполлон, мнемозина и шашечница Феба). Для 3 первых из них по результатам наблюдений было предложено оставить тот же статус, а для последнего вида перевести оценку нагрузок на него на более низкий уровень (для шашечницы Феба установлена новая, 3-я категория — редкий вид).

К сожалению, искусственно проведенное в 2011 г. разделение материалов по ведению Красной книги на части «Сосудистые растения» и «Животные и грибы» не позволяет в настоящий момент учесть новые находки, например, водорослей или лишайников, которые могли бы быть включены в данные издания.

Более удачным, на наш взгляд, является рассмотрение материалов по ведению Красной книги в комплексе для редких видов живых организмов, как, например, это сделано в Нижегородской области [11], или объединение высших и низших растений и грибов, как это традиционно делается в ботанических изданиях, в частности в мониторинговых исследованиях в Мордовии [14].

Различия в перечнях и статусах животных, растений и грибов, включаемых в Красные списки и Красные книги в разных областях, в значительной мере отражают как нагрузки на эти виды в регионах, так и состояние их охраны. В ряде случаев их нельзя объяснить лишь ландшафтно-географическими особенностями фауны и флоры или отсутствием потребности в охране целых крупных таксонов. Подобные ситуации связаны с немногочисленностью кадров специалистов, отсутствием исследований по целому ряду групп, недостаточной координацией работы разных административных, научных, вузовских и общественных структур, недооценкой в целом развития в образовании и на практике областей биологических и экологических знаний, входящих в комплекс наук о природе. Решать задачи рационального природополь-

зования, поддержания статуса краснокнижных видов и улучшения экологической ситуации в области необходимо опираясь на научные и методические разработки, практическую деятельность в образовательных учреждениях, экологическое образование и просвещение населения, формирование культуры отношения к природе в течение всей жизни каждого человека [1—7, 15].

Библиографический список

1. *Исаев В. А.* Красный список особо охраняемых редких и находящихся под угрозой исчезновения животных и растений и Красная книга Ивановской области — «экологический профиль региона» // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Биология. Химия. Физика. Математика. 2007. № 3. С. 3—13.
2. *Исаев В. А.* О Красной книге (животные) Ивановской области // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Биология. Химия. Физика. Математика. 2006. № 3. С. 3—7.
3. *Исаев В. А.* Природолюбие — одно из приоритетных направлений рационального природопользования // Экологические проблемы уникальных природных и антропогенных ландшафтов : материалы Всерос. науч.-практ. конф., 23—24 нояб. 2006 г. Ярославль, 2006. С. 345—350.
4. *Исаев В. А.* Устойчивое развитие и экологическое образование // Экология человека и природа : материалы 7-й Междунар. науч. конф., Москва — Плес, 27 июня — 2 июля 2008 г. М. ; Плес, 2008. С. 6—9.
5. *Исаев В. А.* Красная книга Ивановской области (животные, грибы, растения) // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Естественные, общественные науки. 2009. Вып. 2. С. 5—7.
6. *Исаев В. А.* О Красной книге Ивановской области (животные, грибы, растения): итоги и перспективы // Борисовский сборник. Иваново : Референт, 2009. Вып. 1. С. 206—210.
7. *Исаев В. А., Захарова М. Н., Исаева М. В.* Формирование у школьников и студентов Ивановской области культуры Природолюбия как одного из инструментов устойчивого развития системы «Природа — общество» // Региональное устойчивое развитие: комплексные биосферно-ноосферные исследования, проектирование и реализация / отв. ред. В. А. Исаев, Г. С. Смирнов. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. С. 224—225.
8. Красная книга Ивановской области / под ред. В. А. Исаева. Иваново : ПресСто, 2007. Т. 1 : Животные. 236 с.
9. Красная книга Ивановской области / под ред. В. А. Исаева. Иваново : ПресСто, 2010. Т. 2 : Грибы и растения. 192 с.
10. Положение о Красной книге Ивановской области : утв. постановлением правительства Ивановской области от 07.09.2006 г. № 146-п «О Красной книге Ивановской области» // Красная книга Ивановской области. Т. 1. С. 9—15.
11. Редкие виды живых организмов Нижегородской области : сб. рабочих материалов Комиссии по Красной книге Нижегородской области. Н. Новгород, 2008. Вып. 1. 138 с.
12. Редкие животные и грибы : материалы по ведению Красной книги Ивановской области / под ред. В. А. Исаева. Иваново : ПресСто, 2012. 132 с.
13. Редкие растения : материалы по ведению Красной книги Ивановской области / Е. А. Борисова, М. А. Голубева, А. И. Сорокин, М. П. Шилов ; под ред. Е. А. Борисовой. Иваново : ПресСто, 2011. 108 с.
14. Редкие растения, лишайники и грибы : материалы для ведения Красной книги Республики Мордовия за 2010 г. / под общ. ред. Т. Б. Силаевой. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2010. 44 с.
15. Создание системы непрерывного ноосферного образования через дошкольную подготовку учащихся / под ред. В. А. Исаева ; Метод. центр в системе дополн. пед. образования. Иваново, 2009. 109 с.

УДК 541.128

М. Г. Абдуллаев, З. Ш. Абдуллаева, М. В. Ключев

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ *n*-НИТРОФЕНОЛА НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изучено получение парацетамола и оксафенамида в одну стадию восстановительным ацилированием *n*-нитрофенола на палладиевых катализаторах в мягких условиях (органические растворители, температура 45 °С, давление водорода 1 атм). В присутствии палладийсодержащих анионитов АВ-17-8 и АН-1 выход целевых продуктов (в зависимости от условий) составил: парацетамола — 81—91 %, оксафенамида — 70—81 %, что существенно выше, чем в случае промышленного Pd/C: 57—63 % и 42—52 % соответственно.

Ключевые слова: восстановительное ацилирование, парацетамол, оксафенамид, катализ.

One-pot synthesis of paracetamol and oxaphenamide by reductive acylation of *p*-nitrophenol on palladium catalysts under soft conditions (organic solvents, temperature 45 °C, hydrogen pressure 1 atm) is studied. In the presence of palladium containing anionites АВ-17-8 and АН-1 the goal product yields are equal to 81—91 % for paracetamol and 70—81 % for oxaphenamide (in dependence of conditions). That is essentially higher than in the presence of industrial Pd/C catalyst (57—63 % and 42—52 % for paracetamol and oxaphenamide correspondingly).

Key words: reductive acylation, paracetamol, oxaphenamide, catalysis.

Парацетамол — *n*-ацетаминофенол (I) — применяют в качестве болеутоляющего средства при головной боли или невралгиях, в качестве жаропонижающего и др. Он входит в состав многих комбинированных препаратов [9]. Оксафенамид — *n*-оксифенилсалициламид (II) — является желчегонным средством, оказывает спазмолитическое действие [9].

Обычно при получении обоих препаратов исходят из *n*-нитрофенола (III), который вначале восстанавливают до *n*-аминофенола (IV), а затем ацилируют последний для получения I уксусной кислотой или уксусным ангидридом, а для получения II — салициловой кислотой.

Ранее нами было показано [2, 6], что для производства этих и некоторых других лекарственных препаратов можно использовать одностадийный синтез. Суть его заключается в восстановительном ацилировании ароматических нитросоединений на палладиевых катализаторах. Предложенный метод позволяет устранить многие существенные недостатки, характерные для промышленных процессов. В настоящей работе изложены результаты дальнейших исследований синтеза важнейших лекарственных препаратов — парацетамола и оксафенамида восстановительным ацилированием *n*-аминофенола на палладиевых катализаторах.

© Абдуллаев М. Г., Абдуллаева З. Ш., Ключев М. В., 2012

Экспериментальная часть

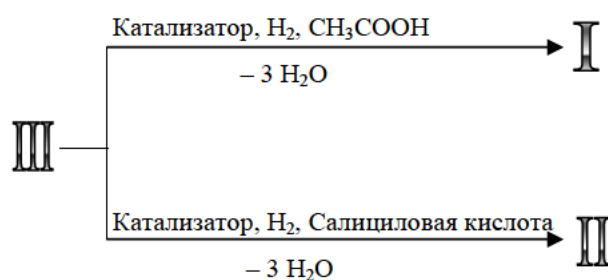
Методика получения катализаторов и проведения процессов и анализа реакционных смесей описаны в работе [1].

Парацетамол. После реакции отфильтровывают катализатор, затем выпаривают растворитель. После охлаждения отсасывают выделившийся *n*-ацетаминофенол и промывают его на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды. Перекристаллизовывают из воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Т. пл. = 168 °С.

Оксафенамид. По окончании реакции отфильтровывают фарфоровую чашку. После охлаждения и выпаривания растворителя твердый продукт переносят в стакан емкостью 100 мл и обрабатывают 50 мл 1н раствора HCl для удаления не вступившего в реакцию *n*-аминофенола. После декантации эту операцию повторяют. Затем подобным же образом продукт промывают 3—4 раза водой, 2 раза — 1н раствором NaOH для удаления остатка салициловой кислоты и опять несколько раз водой. Промытый оксафенамид отсасывают на воронке Бюхнера и сушат сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 100 °С. Очищают продукт перекристаллизацией из этанола с добавлением активированного угля.

Полученные результаты и их обсуждение

Исучаемые реакции можно представить схемой:



В качестве катализаторов были использованы промышленный Pd/C и палладийсодержащие полимеры — аниониты АН-1 и АВ-17-8 [5], причем во всех катализаторах было одинаковое количество палладия — 4 мас. %.

Таблица 1

Выход I в зависимости от концентрации уксусной кислоты при восстановительном ацилировании III на различных палладийсодержащих катализаторах в этаноле

Концентрация, моль/л	Выход, мас. %		
	Pd/C	АН-1-Pd	АВ-17-8-Pd
0,1	57	81	88
0,3	61	81	88
0,5	63	82	88
0,7	63	83	90
1,0	63	85	91

Примечание к табл. 1, 2. Условия: объем раствора 50 мл; давление водорода 1 атм; T = 45 °С; катализатор 0,4 г. с содержанием 4 мас. % палладия (d = 0,075—0,102 мм); концентрация III 0,1 моль/л.

Таблица 2

**Выход II в зависимости от концентрации салициловой кислоты
при восстановительном ацилировании III
на различных палладийсодержащих катализаторах в этаноле**

Концентрация, моль/л	Выход, мас. %		
	Pd/C	АН-1-Pd	АВ-17-8-Pd
0,1	42	70	78
0,3	45	72	78
0,5	48	73	80
0,7	49	75	81
1,0	52	74	83

Предварительные исследования показали, что реакция восстановительного ацилирования III протекает в кинетической области и имеет первый порядок по водороду и катализатору, а также нулевой по *n*-аминофенолу. Зависимость скорости процесса от концентрации ацилирующего агента неоднозначна. Увеличение концентрации ацилирующего агента приводит к увеличению выхода целевых продуктов I и II (табл. 1, 2). Однако оно незначительно, и, по-видимому, этот путь повышения эффективности процесса использовать нельзя из-за затрат на избыток ацилирующих агентов. Причем большее влияние ацилирующего агента на выход целевых продуктов I и II наблюдается в обеих реакциях для промышленного катализатора Pd/C при меньшей селективности процесса. В целом по селективности в реакции восстановительного ацилирования III катализаторы располагаются в ряд: АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > Pd/C (табл. 1, 2, рис. 1, 2). Для Pd/C выход I существенно выше (табл. 1), чем выход II (табл. 2). В то время как снижение селективности для металлополимеров не столь существенно (табл. 1, 2). По-видимому, это связано, с одной стороны, с их большей селективностью в гидрировании нитросоединений [3, 8], с другой — с участием свободных функциональных групп анионитов в качестве катализаторов при ацилировании образующегося *in situ* IV. Кроме того, в органическом синтезе часто наблюдается быстрое отравление Pd/C [4], тогда как металлополимеры практически не теряют своей активности и селективности [1, 7].

Высокую селективность металлополимеров подтверждают и кинетические кривые (рис. 1, 2). При прочих равных условиях восстановительное ацилирование на металлополимерах протекает без образования каких-либо промежуточных или побочных продуктов (рис. 1, а; 2, б). В то время как на Pd/C восстановительное ацилирование III салициловой кислотой осложняется образованием неидентифицированных веществ (возможно, это продукты алкилирования IV растворителем (этанолом) или ацилирования IV салициловой кислотой по фенольной группе; рис. 2, а). По активности в восстановительном ацилировании III катализаторы располагаются в ряд: Pd/C АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd.

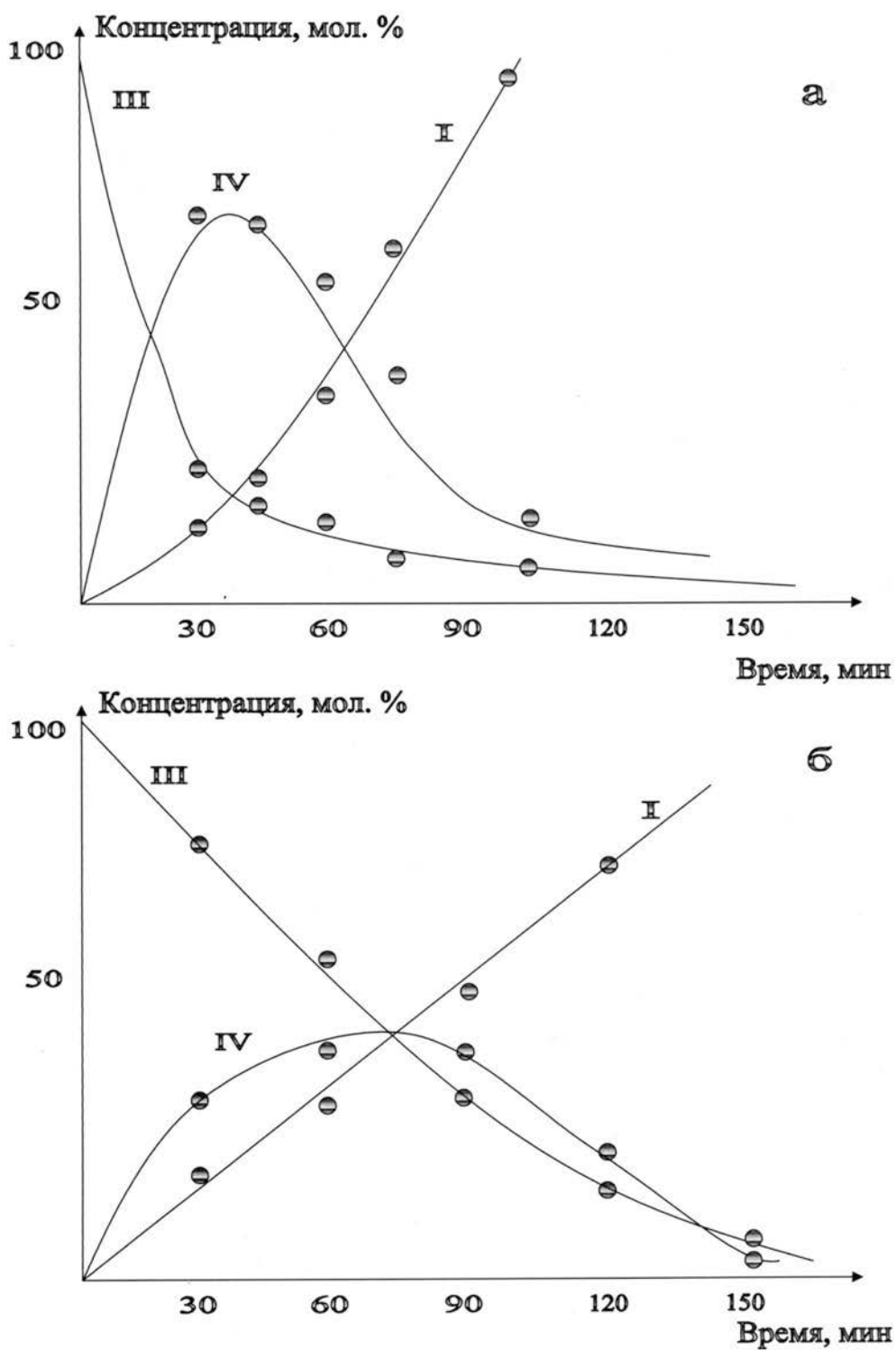


Рис. 1. Зависимость концентрации III и продуктов его восстановительного ацилирования при получении I на АВ-17-8-Pd (а) и Pd/C (б) от времени: условия см. в примечании к табл. 1, 2

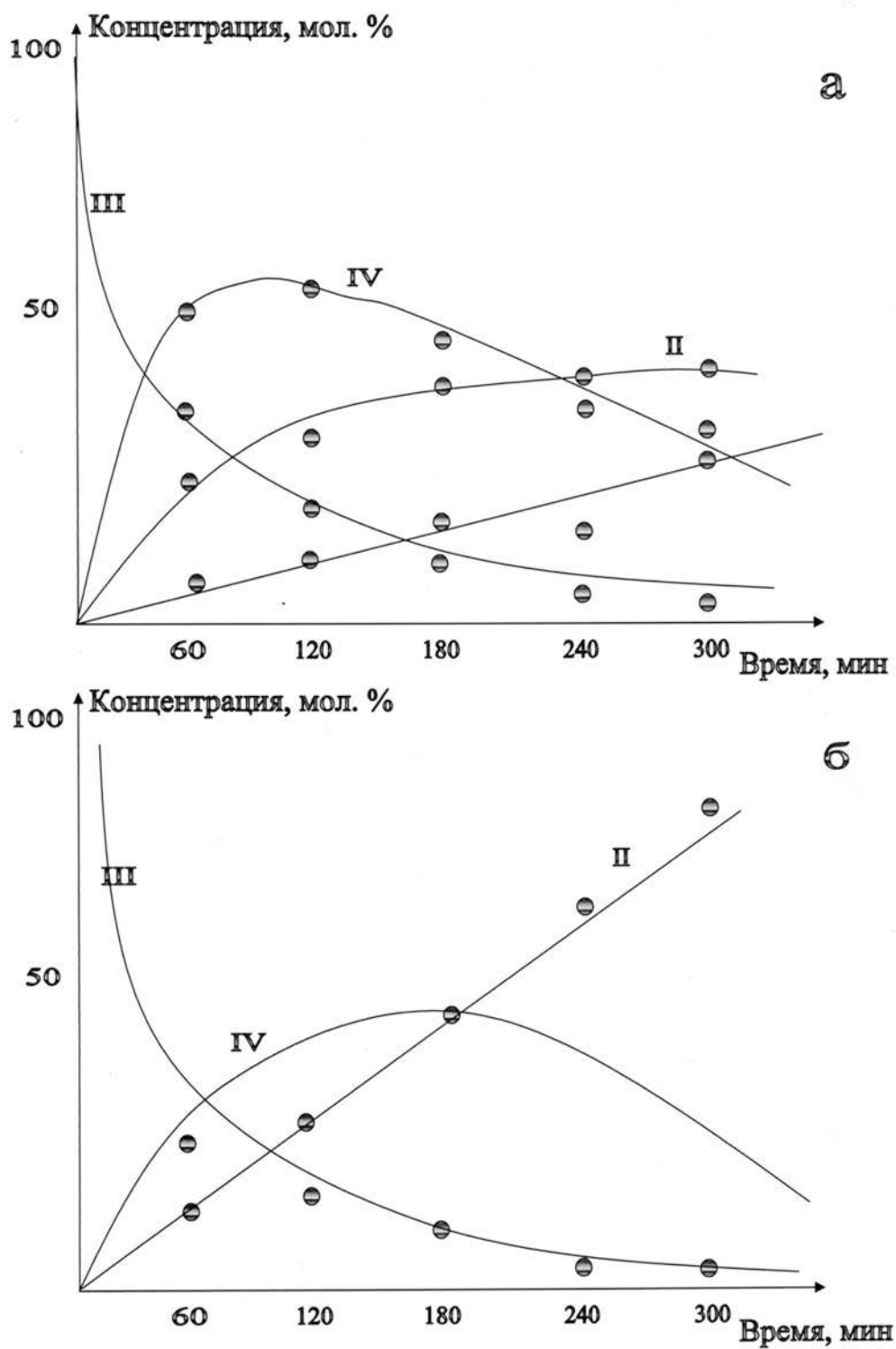


Рис. 2. Зависимость концентрации III и продуктов его восстановительного ацилирования при получении II на Pd/C (а) и АВ-17-8-Pd (б) от времени: условия см. в примечании к табл. 1, 2

Таким образом, одностадийный синтез I и II восстановительным ацилированием на палладийсодержащих полимерах позволяет получить требуемые препараты с достаточно высоким выходом (70—90 %) в отличие от их гетерогенного аналога (41—63 %). Кроме того, использование в качестве ацилирующих агентов кислот, а не их ангидридов или хлорангидридов делает привлекательным данный метод для использования в фармацевтической промышленности.

Библиографический список

1. Абдуллаев М. Г. // Хим.-фармацевт. журн. 2001. Т. 35, № 1. С. 42—45.
2. Абдуллаев М. Г. // Там же. 2002. Т. 36, № 6. С. 40—41.
3. Абдуллаев М. Г., Насибулин А. А., Клюев М. В. // ЖОрХ. 1997. Т. 33, № 11. С. 1759—1760.
4. Белослюдова Г. М., Балякина М. В., Гунар В. И. // Хим.-фармацевт. журн. 1978. Т. 12, № 12. С. 109—111.
5. Клюев М. В. // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 1982. Т. 25, № 6. С. 751—755.
6. Клюев М. В., Абдуллаев М. Г., Абдуллаева З. Ш. // Хим.-фармацевт. журн. 2010. Т. 44, № 8. С. 31—38.
7. Клюев М. В., Абдуллаев М. Г., Насибулин А. А. // Нефтехимия. 1994. Т. 34, № 2. С. 185—187.
8. Клюев М. В., Волкова Т. Г., Абдуллаев М. Г. // Там же. 2002. Т. 42, № 1. С. 32—35.
9. Машковский М. Д. // Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2000. Т. 1. 540 с.

УДК 542.943.7:546.215

А. К. Жармагамбетова, А. С. Ауезханова,
К. А. Алтынбекова, А. И. Джумекеева

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ-МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Изучены каталитические свойства полимермодифицированных никелевых катализаторов, закрепленных на оксидах кремния, алюминия и цинка, в реакциях разложения пероксида водорода и гидропероксидного окисления циклогексана (ЦГ) и *n*-октана в мягких условиях. Выявлено влияние кислотно-основных свойств носителя и природы полимера на выход продуктов реакции и селективность процесса. Наибольшая конверсия ЦГ и *n*-октана наблюдается при использовании носителей (SiO_2 и Al_2O_3) с сильными кислотными центрами.

Ключевые слова: никелевые катализаторы, окисление, пероксид водорода, полимер-модификатор, циклогексан, *n*-октан, носитель.

The catalytic properties of polymer-modified nickel catalysts supported on silica, alumina and zinc oxide in the reactions of hydrogen peroxide decomposition

© Жармагамбетова А. К., Ауезханова А. С., Алтынбекова К. А., Джумекеева А. И., 2012

and oxidation of cyclohexane (CH) and *n*-octane by hydroperoxide under mild conditions are studied. The effect of acid-base properties of supports and polymer nature on the product yield and selectivity of the reaction process has been observed. The highest conversion of CH and *n*-octane was on Ni catalysts supported on SiO₂ and Al₂O₃ characterized with strong acid centers (TPD of ammonia).

Key words: nickel catalysts, oxygenation, hydrogen peroxide, polymer modifier, cyclohexane, *n*-octane, support.

Перспективным направлением в области создания катализаторов, обладающих новыми свойствами, является разработка полимерметаллических комплексов (ПМК), закрепленных на неорганических носителях, что позволяет не только стабилизировать ПМК на твердой поверхности с сохранением относительной структурной подвижности, но и получать высокоселективные системы, работающие при низких температурах и давлении, т. е. в мягких условиях.

Известно [5—7, 9], что системы на основе никеля входят в состав активных участков природных ферментов, на которых протекают различные окислительные процессы. Реакции гидропероксидного окисления алканов, составляя основную часть сложных ферментативных превращений в живой природе, являются предметом интенсивных исследований, направленных на создание катализаторов биомиметического действия [1, 3, 4, 8].

В данной работе исследуются гетерогенизированные каталитические системы на основе полимерметаллических комплексов Ni²⁺, закрепленных на различных оксидах, и анализируется влияние природы неорганического носителя и полимера-модификатора на выход продуктов и селективность процесса оксифункционализации циклогексана и *n*-октана пероксидом водорода в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Катализаторы с содержанием активной фазы (Ni) 7 % готовили согласно работе [2] адсорбционным методом: при комнатной температуре и постоянном перемешивании водного раствора исходной соли никеля (NiCl₂ · 6H₂O) закрепляли металл на полимермодифицированных неорганических носителях (ZnO, γ-Al₂O₃, SiO₂). В качестве модификаторов использовали водорастворимые полимеры, содержащие азотные и кислородные функциональные группы — полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВПД). Для сравнения были приготовлены никелевые катализаторы без обработки носителя полимером.

В качестве субстратов использовали циклогексан (ЦГ) и *n*-октан марки «х. ч.». Окислитель — 30 %-ный водный раствор пероксида водорода марки «о. с. ч.». Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра. Растворитель — ацетонитрил (CH₃CN) марки «о. с. ч.». Он обладает слабощелочным характером, повышающим основность раствора, что препятствует полному распаду перекиси водорода.

Для проведения реакции окисления вначале в реактор вносилась навеска катализатора (0,03 г), затем 5 мл ацетонитрила. Далее вводились субстрат (2,7 · 10⁻³ моль) и окислитель. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температура проведения процесса 40 °С, давление атмосферное. Время реакции — 4 ч (для циклогексана) и 6 ч (для *n*-октана). Количество выделившегося кислорода определялось волюмо-

метрически. Погрешность определения скорости окисления циклогексана находится в пределах 1—5 %.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали универсальную капиллярную колонку для органических соединений из меди длиной 50 м и внутренним диаметром 0,20 мм. Температура термостата 90 °С, испарительной камеры — 180 °С, газ-носитель — гелий. Величина вводимой пробы — 0,2 мкл.

Методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака исследованы кислотные свойства носителей. Навеску образца носителя $0,2500 \pm 0,0003$ г помещали в ячейку и вакуумировали в течение 0,5 ч для удаления с поверхности воды и слабо адсорбированных газообразных веществ. С этой же целью образец прогревали при температуре 400 °С в течение 2 ч в токе осушенного инертного газа, после чего температуру снижали до рабочей (80 °С), при которой в потоке аргона проводили насыщение образца осушенным NH_3 . Далее слабо адсорбированный аммиак отдували осушенным аргоном в течение 2 ч, и затем образцы охлаждали до комнатной температуры. Процесс десорбции NH_3 изучали хроматографически, регистрируя аммиак, десорбирующийся в поток газа-носителя. Для расчета количества выделяющегося NH_3 катарометр предварительно калибровали. Калибровочную кривую строили по весу участков хроматограммы, ограниченных соответствующими пиками кривых ТПД.

Результаты и их обсуждение

Определение скорости и полноты разложения пероксида водорода является важной стадией для выявления активности катализаторов в последующем процессе окисления углеводородов пероксидом водорода.

Исследования разложения H_2O_2 на никелевых катализаторах, модифицированных ПГМГ, показало, что уменьшение скорости реакции (рис. 1) и количества выделившегося кислорода (рис. 2) зависит от природы носителя и уменьшается в ряду $\text{SiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$.

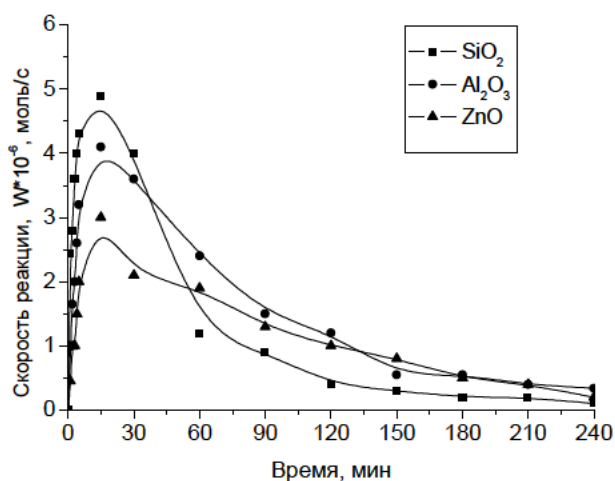


Рис. 1. Влияние природы носителя на скорость разложения пероксида водорода на катализаторах 7 % Ni-ПГМГ/носитель:

условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, CH_3CN — 5 мл, $T = 40$ °С, $P = 1$ атм

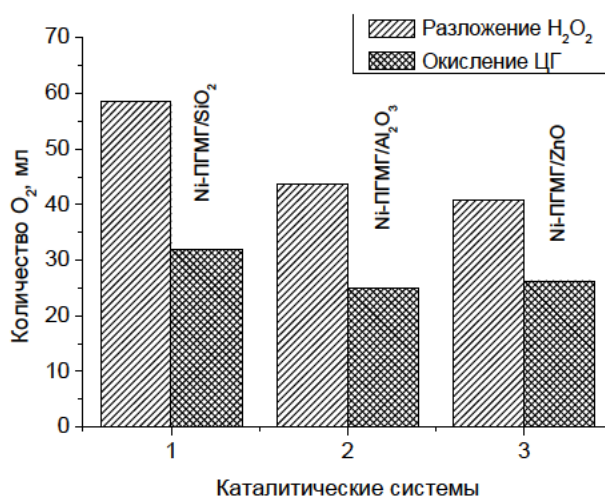


Рис. 2. Количество выделившегося кислорода при разложении H₂O₂ и окислении циклогексана на синтезированных системах: условия опыта: [H₂O₂] = 0,31 · 10² моль/л, C₆H₁₂ — 2,7 · 10⁻³ моль, CH₃CN — 5 мл, m_{кат} = 0,03 г, T = 40 °C, P = 1 атм, время реакции 240 мин

При изучении этих же катализаторов в процессе гидропероксидного окисления циклогексана в мягких условиях установлено (рис. 2), что в результате окисления выделяется меньше кислорода, чем при разложении H₂O₂. Это свидетельствует об его участии в процессе образования кислородсодержащих продуктов реакции. Прослеживается корреляция по влиянию природы носителя на оксидную активность катализаторов, которая, так же как и пероксидазная, снижается в ряду 7 % Ni-ППМГ/SiO₂ > 7 % Ni-ППМГ/Al₂O₃ > 7 % Ni-ППМГ/ZnO.

Полученные данные подтверждаются результатами хроматографического анализа. В процессе окисления ЦГ происходит селективное образование двух продуктов: циклогексанона (ЦОН) и циклогексанола (ЦОЛ). Наибольшая конверсия циклогексана достигается на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид кремния (табл. 1). Выход продуктов окисления на каталитических системах, закрепленных на SiO₂, в 2 раза выше, чем на ZnO.

Таблица 1

Влияние природы носителя в катализаторах 7 % Ni-ППМГ/носитель на выход продуктов реакции окисления циклогексана

Носитель		Продукты реакции, %		Конверсия, %	S _{кетон} , %
		ЦОН	ЦОЛ		
Ni	ZnO	14,9	4,7	19,6	76,0
	Al ₂ O ₃	28,0	7,8	35,8	78,2
	SiO ₂	30,2	9,5	39,7	76,0

Примечания. Условия опыта: [H₂O₂] = 0,31 · 10² моль/л, C₆H₁₂ — 2,7 · 10⁻³ моль, CH₃CN — 5 мл, m_{кат} = 0,03 г, T = 40 °C, P = 1 атм, 240 мин.

Аналогичные зависимости свойств катализаторов от природы носителя получены и при окислении *n*-октана, но выходы целевых кислородсодержащих продуктов (кетонов и спиртов) значительно ниже (табл. 2). Образование

карбоновых кислот и других побочных соединений не наблюдалось (отсутствие RCOOH подтверждалось методом ИКС). Наименьшая конверсия *n*-октана и селективность по образованию кетонов наблюдается на системах, нанесенных на оксид цинка.

Таблица 2

Влияние природы носителя в катализаторах 7 % Ni-ПГМГ/носитель на выход продуктов реакции окисления *n*-октана

Носитель		Продукты реакции, %		Конверсия, %	S _{кетон} , %
		∑кетоны	∑спирты		
Ni	ZnO	5,4	2,5	7,9	68,4
	Al ₂ O ₃	4,5	10,0	14,5	68,9
	SiO ₂	8,1	4,1	16,0	69,4

Примечания. Условия опыта: [H₂O₂] = 0,31 · 10² моль/л, C₈H₁₈ — 1,8 · 10⁻³ моль, CH₃CN — 5 мл, m_{кат} = 0,03 г, T = 40 °C, P = 1 атм, время реакции 360 мин.

Для выявления влияния природы полимера на свойства каталитических систем были приготовлены никелевые катализаторы, нанесенные на SiO₂, модифицированный различными полимерами: ПГМГ, ПЭГ, ПВПД. Для сравнения была исследована система 7 % Ni/SiO₂ без полимера.

На рис. 3 представлены данные по разложению пероксида водорода на разработанных катализаторах. Оптимальной оказалась система 7 % Ni-ПГМГ/SiO₂, на которой пероксид водорода разлагается со скоростью 4,9 · 10⁻⁶ моль/с.

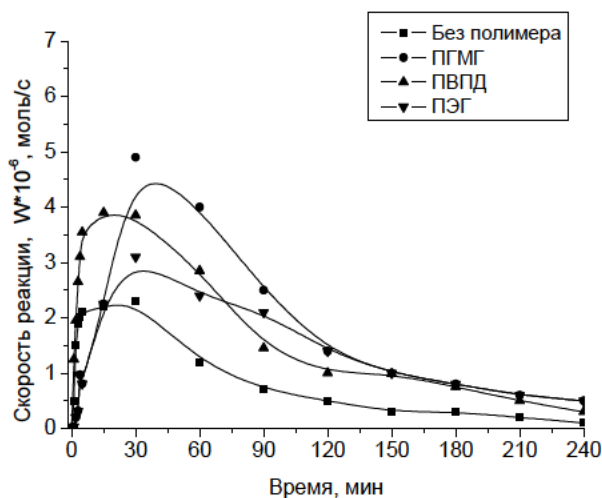


Рис. 3. Влияние природы полимера на скорость разложения пероксида водорода на никелевых катализаторах: условия опыта: [H₂O₂] = 0,31 · 10² моль/л, CH₃CN — 5 мл, T = 40 °C, P = 1 атм

Максимальное количество кислорода выделяется также на 7 % Ni-ПГМГ/SiO₂ — 58,5 мл (рис. 4). Глубина разложения H₂O₂ на ПГМГ-протектированной системе составила 59,8 %. На катализаторе, приготовленном без полимера-модификатора, наблюдается незначительное выделение кислорода (рис. 4).

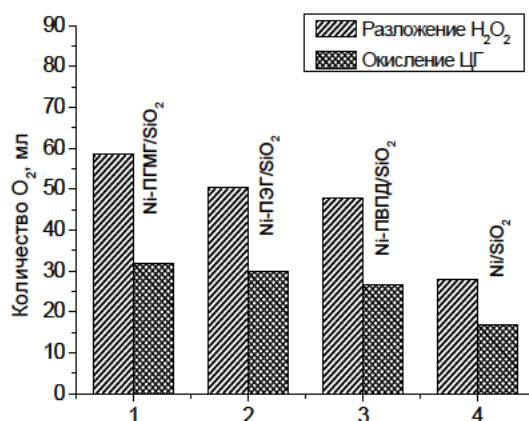


Рис. 4. Количество выделившегося кислорода на синтезированных каталитических системах при разложении пероксида водорода и окислении циклогексана: условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $C_6H_{12} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль, $CH_3CN = 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T = 40$ °С, $P = 1$ атм, время реакции 240 мин

С целью определения влияния введения макромолекул в состав катализаторов на оксидазную активность катализаторы были исследованы в окислении ЦГ (рис. 5). Максимальная конверсия ЦГ после 4 ч достигается на 7 % Ni-ПГМГ/SiO₂ и составляет 39,7 %.

По влиянию на селективность полимеры-модификаторы в катализаторе 7 % Ni-полимер/SiO₂ можно расположить в ряд: ПГМГ > ПВПД > ПЭГ.

При окислении *n*-октана наблюдается аналогичная зависимость (рис. 6).

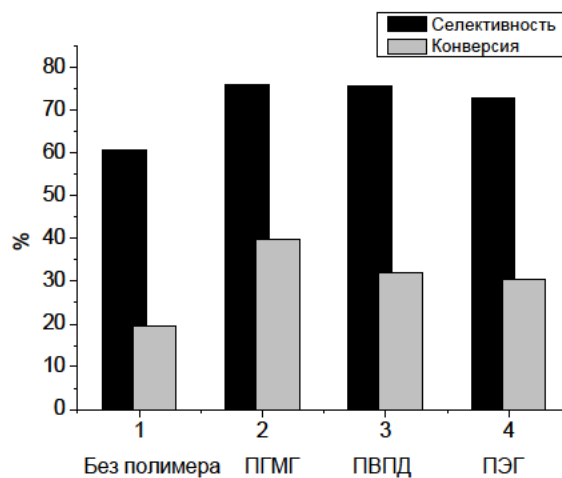


Рис. 5. Влияние природы полимера на конверсию и селективность окисления ЦГ на катализаторах 7 % Ni-полимер/SiO₂: условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $C_6H_{12} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль, $m_{кат} = 0,03$ г, $CH_3CN = 5$ мл, $T = 40$ °С, $P = 1$ атм, время реакции 240 мин

Таким образом, разработанные гетерогенизированные каталитические системы на основе полимерметаллических комплексов Ni^{2+} , закрепленные на различных оксидах, активны как в пероксидазном процессе разложения H_2O_2 , так и в реакциях каталитического окисления алканов (ЦГ и *n*-октана) в мягких условиях.

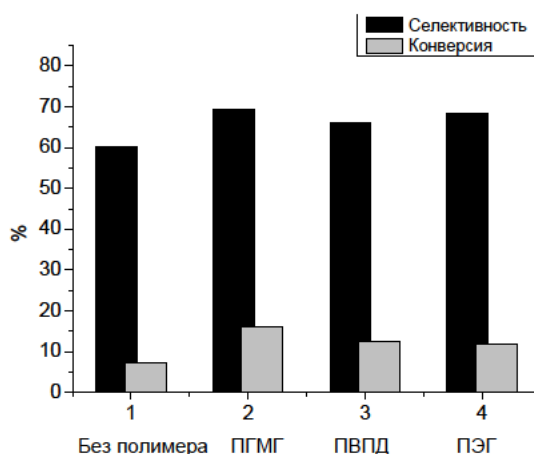


Рис. 6. Влияние природы полимера на конверсию и селективность окисления *n*-октана на катализаторах 7 % Ni-полимер/SiO₂: условия опыта: H₂O₂ = 0,31 · 10² моль/л, C₈H₁₈ — 1,8 · 10⁻³ моль, CH₃CN — 5 мл, m_{кат} = 0,03 г, T = 40 °C, P = 1 атм, время реакции 360 мин

Полученные результаты исследований показали, что при переходе от основных к кислотным носителям, модифицированным сильным полиоснованием — ПГМГ, возрастает конверсия и селективность никелевых катализаторов в процессе оксигенирования углеводородов пероксидом водорода. Можно предположить, что ПГМГ будет прочнее связываться с носителями, обладающими кислотными свойствами. Для подтверждения данного предположения носители изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (табл. 3). При наличии нескольких типов адсорбции с разными энергиями связи на десорбционной диаграмме появляется несколько пиков. На SiO₂ и γ-Al₂O₃ около 80 % от общего количества адсорбированного NH₃ десорбируется при температурах 620—660 °C, что указывает на наличие преимущественно сильнокислых поверхностных центров. С поверхности ZnO десорбция аммиака незначительна и протекает при более низкой температуре — 85 °C. Это свидетельствует о том, что на поверхности ZnO находятся лишь слабокислые центры и в небольшом количестве. По-видимому, высокая каталитическая активность систем с ПГМГ, нанесенных на оксид кремния и алюминия, и обусловлена более прочным связыванием этого полимера с носителями, обладающими сильными кислотными свойствами.

Таблица 3

Характеристика кислотно-основных свойств используемых носителей

№	Носитель	T ¹ _{max}		T ² _{max}		S _{поверх.} , м ² /г
		°C	%	°C	%	
1	SiO ₂	145	24,2	660	75,8	88,0
2	γ-Al ₂ O ₃	135	20,9	620	79,1	96,0
3	ZnO	85	100	—	—	7,5

Примечания. Навеска носителя — 0,2500 ± 0,0003 г, T_{кол} = 50 °C, T_{дет} = 50 °C, I_{дет} = 70,0 мА, чувствительность детектора 1 : 4, скорость изменения температуры ячейки 15 °C/мин.

Таким образом, для процесса оксигенирования углеводородов пероксидом водорода в мягких условиях разработаны новые никелевые катализаторы на основе модифицированных полимерами неорганических носителей. Наибольшая конверсия ЦГ и *n*-октана достигается на образцах, закрепленных на оксидах кремния и алюминия. Оптимальным полимером-модификатором для нанесенных никелевых катализаторов является полигексаметиленгуанидин. Конверсия ЦГ и селективность по кетону на 7 % Ni-ПГМГ/SiO₂ составляет 39,7 и 76,0 % соответственно. Степень превращения *n*-октана — 16,0 % при селективности по сумме кетонов — 69,4 %.

Библиографический список

1. Помогайло А. Д. Катализ гетерогенизированными металлополимерными комплексами: достижения и перспективы // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 1. С. 67—114.
2. Селенова Б. С., Тумабаев Н. Ж., Молдабеков А. К., Токтабаева Ф. М., Картоножкина О. И., Жармагамбетова А. К. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. № 3. С. 72—78.
3. Giannandrea R., Mastrorilli P., Nobile C. F., Suranna G. P. Aerobic oxidation of aldehydes, ketones, sulfides, alcohols and alkanes catalyzed by polymerizable, β -ketoesterate complexes of iron(III), nickel(II) and cobalt(II) // J. of Molecular Catal. 1994. Vol. 94, № 1. P. 27—36.
4. Gurta K. C., Sutar A. K., Lin C.-C. Polymer-supported schiff base complexes in oxidation reactions // Coordination Chemistry Reviews. 2009. Vol. 253, № 13. P. 1926—1946.
5. Halcrow M. A., Chistou B. Biomimetic chemistry of nickel // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 2421—2481.
6. Kolodziej A. F. The chemistry of nickel-containing enzymes // Progress in Inorganic Chemistry. Singapore, 1994. P. 493—597.
7. Lamble S. E., Albraht S. P. J., Armstrong F. A. Electrochemical potential-step investigation of the aerobic interconversions of [NiFe]-hydrogenase from *allohromatium vinosum*: insights into the puzzling difference between unready and ready oxidized inactive states // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 14899—14909.
8. Maslinska-Solich J., Szalajko U., Szaton A., Macionga A. Oxidation of paraffins by polymeric Co(II) catalysts // Reactive Polymers. 1993. Vol. 19. № 3. P. 191—199.
9. Pelmentschicov V., Siegbahn E. M. Nickel superoxide dismutase reaction mechanism studied by hydride density functional methods // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 7466—7477.

УДК 541.128:678.744

А. К. Жармагамбетова, А. Т. Заманбекова

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРПРОТЕКТИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОВЫХ И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

Изучено влияние природы носителя на каталитическую активность нанесенных полимерпротектированных наночастиц никеля и кобальта в процессе гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецан-1-ола-3 (ацетиленовый спирт C_{20}) в мягких условиях (при атмосферном давлении водорода и температуре 40 °С). Показано, что оптимальным носителем является оксид магния. Методом электронной микроскопии обнаружено образование полимерстабилизированных частиц металлов с размерами 2—3 нм, равномерно распределенных на поверхности оксида магния. Катализаторы показали высокую активность, селективность и стабильность при гидрировании длинноцепочного ацетиленового спирта C_{20} в мягких условиях.

Ключевые слова: полимерметаллический катализатор, носитель, гидрирование, ацетиленовый спирт, никель, кобальт.

The effect of support nature on the catalytic activity of the polymer-protected nickel and cobalt nanoparticles in the process of 3,7,11,15-tetramethylhexadecan-1-ol-3 (acetylene alcohol C_{20}) hydrogenation under mild conditions (atmospheric hydrogen pressure and 40 °C) has been studied. MgO was found the optimal support. Electron microscopy study of the developed catalysts showed the formation of polymer-stabilized metal particles of 2—3 nm sizes uniformly distributed on the MgO surface. The catalysts showed high activity, selectivity and stability in the hydrogenation of long-chain C_{20} acetylene alcohol under mild conditions.

Key words: polymer-metal complexes, support, hydrogenation, long-chain acetylene alcohol, nickel, cobalt.

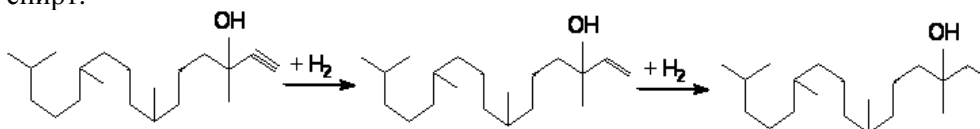
В последние годы благодаря развитию нанотехнологий появилась возможность направленного конструирования новых типов катализаторов с однородными наноразмерными частицами активной фазы. Для стабилизации, микрокапсулирования, модифицирования наноразмерных частиц катализаторов во многих методиках используются полимеры [1, 3, 7]. При взаимодействии растворов полимеров, например поливинилпиридинов [9], и солей переходных металлов образуются нерастворимые набухающие полимерметаллические соединения, показавшие высокую каталитическую активность, селективность и стабильность при гидрировании различных классов непредельных соединений [8]. Однако существенным недостатком таких катализаторов является затрудненный перенос субстрата к активным центрам (наноразмерным частицам металлов), часто расположенным внутри полимерной матрицы. Для снижения влияния диффузионного фактора нами предложен простой способ закрепления активной фазы на поверхности неорганических сорбентов (природные и синтетические цеолиты, оксиды металлов), модифицированных полимерами [2]. Разработанная методика позволяет легко варьировать содержание металлов в катализаторах гидрогенизации, повысить их эффективность и проводить процесс в мягких условиях.

© Жармагамбетова А. К., Заманбекова А. Т., 2012

• Серия «Естественные, общественные науки»

Известно, что характер носителя оказывает влияние как на адсорбцию полимеров, так и на каталитические свойства образующихся систем [4—6]. В связи с этим было изучено влияние различных оксидов на активность, селективность и стабильность низкопроцентных никелевых и кобальтовых катализаторов, модифицированных полиэтиленгликолем (ПЭГ) в процессе гидрирования ацетиленового спирта C_{20} — 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (далее АС).

Гидрирование АС на катализаторах осуществляется с образованием этиленового производного и последующим его превращением в насыщенный спирт:



Огромные успехи каталитической науки в области теории и практики позволяют разработать катализаторы, которые проводят каталитическое гидрирование ацетиленовых соединений с полной конверсией и высокой селективностью. Создание катализаторов, способных проводить селективное гидрирование такого типа сложных ацетиленовых соединений, дает возможность осуществлять синтезы целого ряда биологически активных веществ, таких как полупродукты витаминов, некоторые фармацевтические препараты и феромоны насекомых-вредителей, применяющиеся для защиты полезных растений.

Таким образом, в данном процессе целевым продуктом является олефиновый спирт C_{20} (3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3), а нежелательным продуктом гидрирования — предельный спирт C_{20} (3,7,11,15-тетраметилгексадекан-1-ол-3).

Экспериментальная часть

Катализаторы готовились по разработанной ранее методике последовательным закреплением полимера, а затем ионов металла на неорганических оксидах [2]. В качестве полимера был взят полиэтиленгликоль (ПЭГ), который закреплялся на оксидах цинка, магния и алюминия. При приготовлении катализатора Ni-ПЭГ/ZnO фотоэлектродиметрически по изменению оптической плотности раствора соли до и после адсорбции было установлено, что независимо от количества вводимого никеля на поверхности носителя осаждается не более 0,7 вес. % металла, поэтому все последующие исследования каталитических свойств нанесенных комплексов Ni-ПЭГ проводились на 0,7 %-ных катализаторах. Аналогично готовились кобальтовые катализаторы. Содержание металла в них составляло 1 вес. %. Фотоколориметрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-103 «Аквилон» (Россия).

Разработанные никелевые и кобальтовые системы тестировались в гидрировании 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола (ацетиленового спирта C_{20}) (АС) в мягких условиях при атмосферном давлении водорода и температуре 40 °С. Гидрирование АС проводили при атмосферном давлении водорода. Навеску катализатора (0,05 г) помещали в реактор «утку», вносили 20 мл растворителя (этанол), промывали систему водородом (1 л), затем катализатор при встряхивании насыщали водородом в течение получаса и вводили АС в количестве $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль из расчета на поглощение 50 мл водорода. Определение скорости реакции осуществляли волюметрическим методом по поглощению водорода.

Анализ реакционных смесей проводили на газожидкостном хроматографе «ЛХМ-80М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 3—5 м и внутренним диаметром 3 мм, наполненную неподвижной жидкой фазой 4—10 % Ariezon-L (Великобритания) + 1,0—2,0 % ПГ-20М на носителе «Хроматон-N-AW-DMCS» с размером частиц 0,250—0,315 мм. Температура термостата 523 К, испарительной камеры — 543 К, газ-носитель — аргон. Величина вводимой пробы — 2—4 мкл. Жидкую реакционную смесь отбирали в ходе опыта 4—5 раз при помощи пробоотборника жидкости. Порядок выхода вещества на хроматограмме идентифицирован по индивидуальным веществам. Погрешность измерений находится в пределах 0,4—2,3 %.

Катализаторы исследовались методом просвечивающей (ПЭМ) и растворовой электронной микроскопии (РЭМ).

Результаты и их обсуждение

Результаты гидрирования АС на приготовленных никелевых катализаторах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Гидрирование АС на катализаторах 0,7 % Ni-ПЭГ/оксид

Катализатор	Удельная поверхность оксида, м ² /г	$W \cdot 10^{-5}$ моль/л · с	Время реакции, мин	Селективность S_{C-C} , %	TON
Ni-ПЭГ/MgO	6,8	6,3	160	80,2	1700
Ni-ПЭГ/ZnO	7,5	4,1	200	79,0	1200
Ni-ПЭГ/Al ₂ O ₃	88,0	1,2	320	75,6	450

Примечания. Условия опыта: T = 40 °С, P_{H₂} = 1 атм, m_{кат} = 0,05 г, растворитель — C₂H₅OH, количество АС — 2,2 · 10⁻³ моль.

Экспериментальные данные показывают, что максимальная скорость реакции достигается на катализаторе, нанесенном на оксид магния. По уменьшению воздействия на активность синтезированных никель-полимерных катализаторов использованные носители располагаются в ряд: MgO > ZnO > Al₂O₃. Полученная зависимость антибатна удельной поверхности оксидов, т. е. чем меньше удельная поверхность, тем большей активностью и селективностью обладает катализатор Ni-ПЭГ/оксид.

Подобным образом меняется и избирательность действия данных катализаторов. Наименьшая селективность (75,6 %) при конверсии 44,3 % наблюдается на 0,7 % Ni-ПЭГ/γ-Al₂O₃, а самая высокая — на системе, нанесенной на MgO, она достигает 80,2 % по C_{20-ену} при конверсии 81 %.

Для изучения стабильности систем проводилось гидрирование последовательных порций АС на одной навеске катализатора (0,05 г) (рис. 1). Стабильность определялась значениями TON (turnover number — число каталитических циклов на атом металла).

Выявлено, что при гидрировании первых десяти последовательных порций АС на 0,7 % Ni-ПЭГ/MgO скорость реакции остается одинаково высокой. Полная потеря активности наблюдалась после введения 13 порций АС. Таким образом, на катализаторе 0,7 % Ni-ПЭГ/MgO прогидрировано без потери активности 12 порций АС, или 26,9 · 10⁻³ моль. Отмытый водой и высу-

шенный катализатор вновь приобретает достаточно высокую активность в гидрировании (скорость реакции возрастает в 1,6 раза по сравнению с дезактивированным образцом и достигает $3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с). Следует отметить, что катализатор на основе оксида цинка проявляет меньшую стабильность — 9 порций ($20,2 \cdot 10^{-3}$ моль). Быстрее всех дезактивируется система Ni-ПЭГ/ γ - Al_2O_3 , на которой процесс прекращается после восстановления всего 3 порций ($6,7 \cdot 10^{-3}$ моль) АС. Установлено, что наибольшей стабильностью обладает полимермодифицированная система, нанесенная на MgO. Число каталитических циклов на атом металла в единицу времени определялось как TOF (turnover frequency) и составило на катализаторе 0,7 % Ni-ПЭГ/MgO 90 циклов в минуту, т. е. за этот период конверсия фактически достигает 34,3 %. На катализаторах 0,7 % Ni-ПЭГ/ZnO и 0,7 % Ni-ПЭГ/ γ - Al_2O_3 значение TOF составило 80 (30,5 %) и 50 (29,6 %) соответственно.

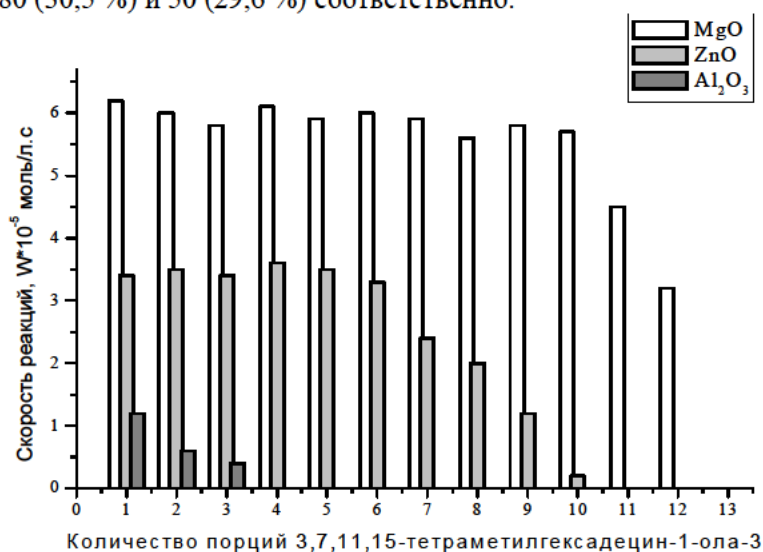


Рис. 1. Гидрирование последовательных порций АС на катализаторах 0,7 % Ni-ПЭГ/оксид: условия опыта: $T = 40$ °С; $P = 1$ атм; $m_{\text{кат}} = 0,05$ г, растворитель — C_2H_5OH , 1 порция АС = $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль

При изучении влияния природы носителя на активность однопроцентных кобальтовых катализаторов, модифицированных ПЭГ в гидрировании АС, как и в случае исследованных никелевых катализаторов (табл. 2), прослеживается аналогичная закономерность. По уменьшению активности, селективности и стабильности изученные катализаторы располагаются в ряд: Co-ПЭГ/MgO > Co-ПЭГ/ZnO > Co-ПЭГ/ Al_2O_3 . В этой же последовательности увеличивается удельная поверхность и снижается основность исследованных носителей.

При изучении нанесенных никелевых катализаторов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано, что на оксиде магния формируется равномерный объемный слой металлполимерного соединения (рис. 2, а), тогда как макромолекулярный слой на оксиде алюминия прилегает более плотно, однако обнаруживаются достаточно большие участки поверхности, где полимерный слой отсутствует (рис. 2, б). Это, возможно, связано с тем, что оксид алюминия обладает развитой поверхностью, которая почти в 10—12 раз больше, чем у оксида магния.

Таблица 2

Гидрирование АС на катализаторах 1 % Со-ПЭГ/оксид

Оксид	Удельная поверхность оксида, м ² /г	W · 10 ⁻⁵ моль/л · с	Время реакции, мин	Селективность S _{C=C} , %	TON
MgO	6,8	4,5	174	79,7	1600
ZnO	7,5	3,8	220	72,2	1200
γ-Al ₂ O ₃	80,8	3,4	420	66,0	870

Примечания. Условия опыта: T = 40 °C; P = 1 атм; m_{кат} = 0,05 г; растворитель — C₂H₅OH, количество АС составило 2,2 · 10⁻³ моль.

Данные ПЭМ (рис. 3, а) подтверждают формирование объемного слоя полимерметаллического комплекса вокруг оксида магния. Внутри приповерхностного полупрозрачного слоя отчетливо видны темные вкрапления частиц металла с размерами 2—3 нм, которые становятся еще более выраженными в восстановленном водородом образце (рис. 3, б).

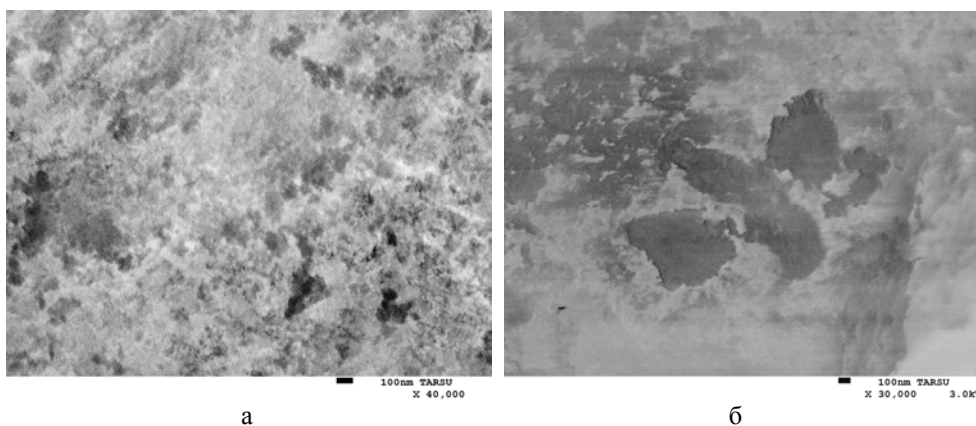


Рис. 2. Микрофотография (РЭМ) 0,7 % Ni-ПЭГ/MgO (а) и 0,7 % Ni-ПЭГ/γ-Al₂O₃ (б) катализаторов

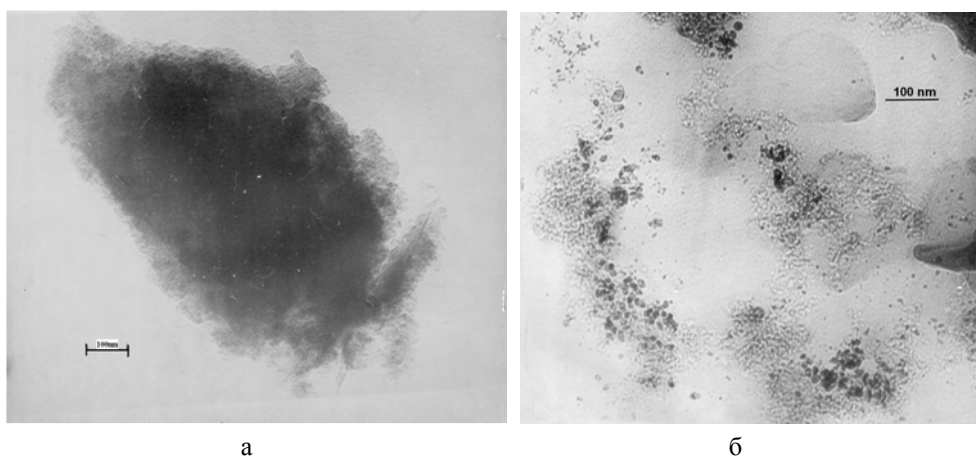


Рис. 3. Микрофотография (ПЭМ) исходного 0,7 % Ni-ПЭГ/MgO катализатора (а) и восстановленного водородом в реакторе (б)

Известно, что верхний слой катализатора является подвижным из-за гибкости полимерных цепей и чрезвычайно чувствительным к изменениям среды. Это свойство присуще полимерметаллическим комплексам. В процессе жидкофазного гидрирования под воздействием растворителя происходит набухание системы, что облегчает доступ субстратов к частицам металла-катализатора. При одном и том же количестве вводимого полимера и металла на носители с различной удельной поверхностью слой полимерного комплекса, вероятнее всего, будет более объемным на носителе с малой удельной поверхностью. В случае носителей с высокой удельной поверхностью (γ - Al_2O_3) полимер как бы «растекается» по носителю, обволакивает ее, образуя более тонкий слой активной фазы. Вероятно, активация, а следовательно, скорость и стабильность таких систем будут ниже.

Таким образом, при разработке низкопроцентных полимермодифицированных катализаторов на основе наночастиц никеля и кобальта найден оптимальный носитель — MgO . Катализаторы показали высокую активность, селективность и стабильность при гидрировании длинноцепочного АС в мягких условиях (при атмосферном давлении водорода и температуре 40 °С). По данным электронной микроскопии низкая удельная поверхность носителя способствует образованию полимерметаллического комплекса в виде объемного слоя, в котором формируются равномерно распределенные частицы металлов, способствующие высокой активности в ходе каталитического процесса.

Библиографический список

1. *Беляев С. В., Вайнштейн Э. Ф., Клюев М. В.* Влияние полимерной матрицы катализатора на его активность в реакции гидрирования // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43, № 2. С. 269—272.
2. Пат. № 11176 Республика Казахстан. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений / А. К. Жармагамбетова, С. Г. Мухамеджанова, Б. С. Селенова, И. А. Курманбаева, Л. В. Комашко. Оpubл. 16.04.2001, Бюл. № 2.
3. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М. : Химия, 2000. 672 с.
4. *Сокольский Д. В., Омаркулов Т. О., Жубанова Л. К., Мукатаев Ж., Попов Н. И.* Изменение избирательности действия палладиевых катализаторов, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов, в реакции гидрирования ацетиленовых спиртов // *ЖОрХ.* 1987. Т. 23, № 7. С. 1430—1432.
5. *Dominquez-Quintero O., Martinez S., Henriquez Y., Ornelas L., Krentzien H., Osuna J.* Silica-supported palladium nanoparticles show remarkable hydrogenation catalytic activity // *J. of Mol. Catal. A : Chemical.* 2003. Vol. 197, № 1/2. P. 185—191.
6. *Panpranot J., Kontapakdee K., Praserttham P.* Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene on micron-sized and nanocrystalline TiO_2 supported Pd catalysts // *Applied catalysis: A. General.* 2006. Vol. 314. P. 128—133.
7. *Toshima N.* Polymer protected bimetallic clusters. Preparation and application to catalysis // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1990. Vol. A 27. № 9. P. 1225—1238.
8. *Zharmagambetova A., Golodov V., Saltykov Yu. P.* The study of the composition and catalytic properties of palladium (II) complexes with poly(vinylpyridine) // *J. Mol. Catal.* 1989. Vol. 55. P. 406—414.
9. *Zharmagambetova A. K., Mukhamedzhanova S. G., Bekturov E. A.* Hydrogenation catalysts based on palladium complexes with poly(vinylpyridine) // *Reactive Polymers.* 1994. Vol. 24. P. 17—20.

УДК 541.128:542.943:542.97

М. В. Клюев, Д. Н. Рамазанов

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$

Изучено окисление циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$. Показано, что в водно-ацетонитрильных смесях при оптимальных условиях наблюдается окисление циклогексана с образованием циклогексанола, циклогексанона и кислот.

Ключевые слова: катализ, окисление, комплексы меди, пероксид водорода, циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, адипиновая кислота.

Cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide is studied under mild conditions in presence of $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$. It is shown that in water-acetonitrile mixtures at optimal conditions cyclohexane undergoes oxidation with formation of cyclohexanol, cyclohexanone and acids.

Key words: catalysis, oxidation, complexes of cuprum, hydrogen peroxide, cyclohexane, cyclohexanone, cyclohexanol.

Исследование окисления алканов и циклоалканов пероксидом водорода в мягких условиях стимулируется наличием в природе ферментов монооксигеназ, которые способны окислять разнообразные органические соединения, и каталаз, отвечающих в организмах за разложение H_2O_2 . В этой связи интенсивно ведется поиск комплексов металлов — простейших моделей этих ферментов [2]. Ранее [1, 5, 6] нами сообщалось о каталитических свойствах некоторых комплексов меди в модельной реакции окисления циклогексана (ЦГ) пероксидом водорода (рис. 1). Было показано, что в мягких условиях основными продуктами реакции являются циклогексанол (ЦГЛ), циклогексанон (ЦГН) и адипиновая кислота (АДП). В настоящей работе приведены экспериментальные подробности изучения этой реакции в присутствии комплекса меди с диметилглиоксимом ($\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$).

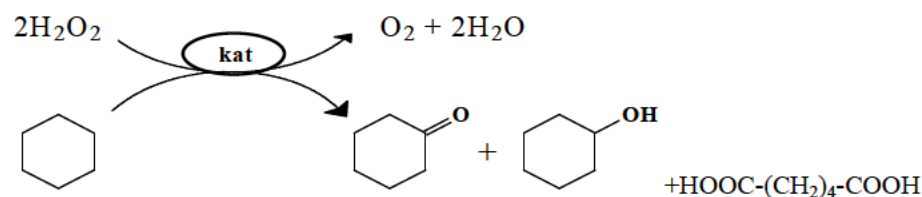


Рис. 1. Схема реакции окисления ЦГ H_2O_2

Экспериментальная часть

Комплекс ($\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$) синтезировали по известной методике [4]. Эксперименты по окислению циклогексана водным раствором H_2O_2 (30—33 %) проводили при интенсивном перемешивании в трехгорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, или в стеклянном термостатируемом реакторе типа «утка» с частотой колебаний

720 об/мин при атмосферном давлении. Температуру реакционной смеси поддерживали при помощи термостата с точностью $\pm 0.5^\circ$.

При проведении эксперимента придерживались следующего общего порядка опыта: вначале загружали катализатор, затем растворители и субстрат. Реакционную смесь термостатировали в течение 2—3 мин при интенсивном перемешивании. Затем добавляли водный раствор H_2O_2 . Отсчет времени реакции проводили с момента добавления первой капли H_2O_2 . Концентрацию водного раствора H_2O_2 контролировали методом иодометрического титрования. Для анализа продуктов реакции в заданное время отбирали пробу реакционной смеси. Количественное определение выхода продуктов реакции проводили: методом ГЖХ на хроматографе модели 3700 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором — колонка из нержавеющей стали (3 мм \times 1 м) с неподвижной фазой 5 % ХЕ-60 на носителе «Chezasorb AW» (0.20—0.36 мм); газ-носитель — гелий (1.8 л/ч) — и «Chrompack CP 9001» — кварцевая колонка 30 м \times 0,2 мм с неподвижной привитой фазой SE-30; газ-носитель — азот (3 л/ч); методом ГХ-МС на приборе «Varian 3500» с использованием в качестве детектора ионной ловушки при энергии ионизации 80 эВ (в этом методе применяли стеклянную капиллярную колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой SE-30 (5 %) при программировании температуры анализа от 70 до 200 $^\circ\text{C}$); методом ВЭЖХ-МС на хроматографе «Agilent SL-1100 series», в качестве подвижной фазы выступала смесь вода/ацетонитрил — градиент от 100 % воды при 0 мин до 50 % воды при 20 мин; скорость подвижной фазы 0.25 мл/мин; колонка «Zorbax SBC-C18» (2.4 \times 150 мм). В качестве внутреннего стандарта были использованы нафталин, нонан и анизол. Концентрация кислых продуктов окисления контролировалась также методом титрования КОН [3].

Полученные результаты и их обсуждение

Первоначально было изучено влияние природы растворителя на выходы продуктов окисления ЦГ (табл. 1) и на скорость разложения H_2O_2 в присутствии $Cu_2(\text{ДМГ})_2Cl_4$. Выходы ЦГЛ, ЦГН в среде CH_3NO_2 и CH_3COOH оказались незначительными. В CH_3CN выход ЦГЛ и ЦГН достигает в сумме около 10 %. Следует отметить, что этот растворитель обладает слабощелочным характером, что должно препятствовать полному распаду перекиси водорода.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на выход ЦГЛ, ЦГН в присутствии $Cu_2(\text{ДМГ})_2Cl_4$

№	Растворитель, моль/л	Время, мин	Продукты окисления ЦГ, %	
			ЦГЛ	ЦГН
1	CH_3CN 15.45	15	8	2
		30	5	2
2	$CH_3CN-CH_3NO_2$ 7.495-7.495	15	9	3
		30	7	3

Примечание. Условия (концентрация, моль/л): C_6H_{12} — 0.509; H_2O — 5.52; H_2O_2 — 1.684; 1.53 мг Cu^{2+} ; $T = 323\text{ K}$.

При проведении реакции в присутствии смеси двух разных по природе растворителей CH_3CN и CH_3NO_2 (состава 1 : 1) оказалось, что разложение H_2O_2 идет почти с такой же скоростью, как в чистом CH_3NO_2 (4.6 и $3.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин соответственно) и значительно отличается от скорости разложения в чистом CH_3CN ($6.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин). Суммарный выход ЦГЛ и ЦГН в смеси $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{NO}_2$ (12 % за 15 мин) почти такой же, как в чистом CH_3CN (10 % за 15 мин), хотя скорость разложения H_2O_2 значительно ниже в смеси $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{NO}_2$ по сравнению с чистым CH_3CN .

Наиболее активно разложение H_2O_2 наблюдается при использовании в качестве растворителя CH_3CN (в этот и другие растворители вода, кроме содержащейся в H_2O_2 , отдельно не вносилась) (рис. 2). В целом по скорости разложения H_2O_2 в начальный момент реакции растворители можно расположить в следующий ряд: $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{NO}_2, \text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{NO}_2$.

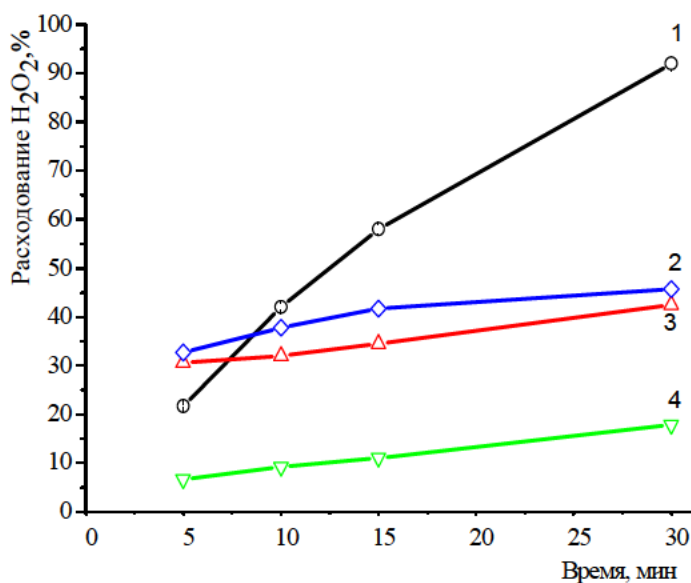


Рис. 2. Влияние природы растворителя на расходование H_2O_2 в присутствии $\text{Cu}_2(\text{DMG})_2\text{Cl}_4$:

1 — CH_3CN — 15.45; 2 — $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{NO}_2$ — (7.495-7.495); 3 — CH_3NO_2 — 15.06;
4 — CH_3COOH — 14.1 (концентрация, моль/л); условия: C_6H_{12} — 0.509; H_2O — 5.52;
 H_2O_2 — 1.684 (концентрация, моль/л); 1.53 мг Cu^{2+} ; $T = 323$ К

С увеличением концентрации CH_3CN в реакционной смеси (14—17 моль/л) суммарный выход продуктов окисления увеличивается на 17 %, при этом скорость разложения H_2O_2 падает почти 3 раза (табл. 2). Изменение концентрации CH_3CN влияет и на селективность окисления. Наибольшая селективность по кислоте (83 %) наблюдается при малых концентрациях растворителя (14 моль/л).

На рис. 3—5 представлены зависимости выхода продуктов окисления ЦГ от температуры. При высоких температурах отношение ЦГЛ/ЦГН существенно уменьшается (рис. 4). По-видимому, при повышении температуры происходит их окисление в кислоты. Выход кислот растет с 6 до 25 % при росте температуры с 303 до 323 К (рис. 5), однако при дальнейшем увеличении температуры — падает, возможно, из-за их глубокого окисления.

Таблица 2

Влияние концентрации CH_3CN на выход продуктов окисления ЦГ пероксидом водорода в присутствии $\text{Cu}_2(\text{DMG})_2\text{Cl}_4$

№	CH_3CN , моль/л	Расход. H_2O_2 , %	Расход. H_2O_2 , моль/л · мин	Продукты окисления ЦГ, %				Селективность по продуктам, %		
				ЦГЛ	ЦГН	АДП	Сумм. выход	Спирт	Кетон	Кислота
1	14.07	84	0.113	2	1	15	18	11	5	83
2	16.97	81	0.083	8	2	25	35	23	6	71
3	17.09	60	0.033	9	3	18	30	30	10	60

Примечание. Условия (концентрация, моль/л): № 1 — C_6H_{12} — 0.407, H_2O — 9.705, H_2O_2 — 2.031; № 2 — C_6H_{12} — 0.254, H_2O — 5.715, H_2O_2 — 1.536; № 3 — C_6H_{12} — 0.165, H_2O — 3.92, H_2O_2 — 0.82; 1.53 мг Cu^{2+} ; время реакции 15 мин.

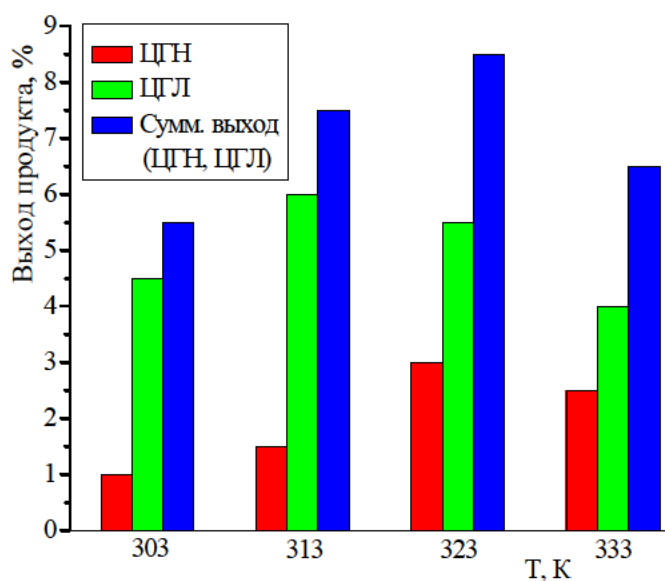


Рис. 3. Зависимость выхода ЦГЛ, ЦГН от температуры в присутствии $\text{Cu}_2(\text{DMG})_2\text{Cl}_4$:

условия (концентрация, моль/л): C_6H_{12} — 0.509; CH_3CN — 15.45; H_2O — 5.52; H_2O_2 — 1.684; 1.53 мг Cu^{2+} ; время реакции 30 мин

Следует отметить, что скорость расходования H_2O_2 существенно возрастает с увеличением температуры, что свидетельствует о росте активности катализатора. Полученная зависимость Аррениуса показана на рис. 6. Величина энергии активации в интервале 303—333 К составила 62 ± 10 кДж/моль.

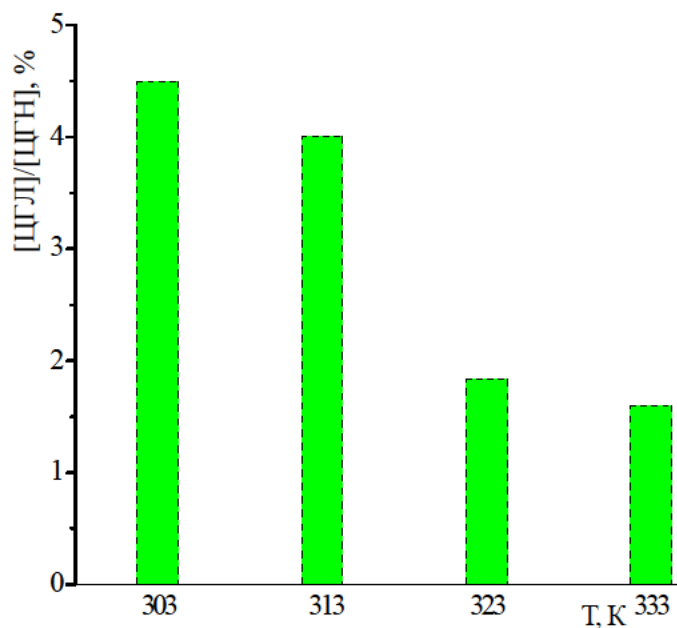


Рис. 4. Зависимость выхода [ЦГЛ]/ [ЦГН] от температуры в присутствии $\text{Cu}_2(\text{DMG})_2\text{Cl}_4$:

условия (концентрация, моль/л): C_6H_{12} — 0.509; CH_3CN — 15.45; H_2O — 5.52; H_2O_2 — 1.684; 1.53 мг Cu^{2+} ; время реакции 30 мин

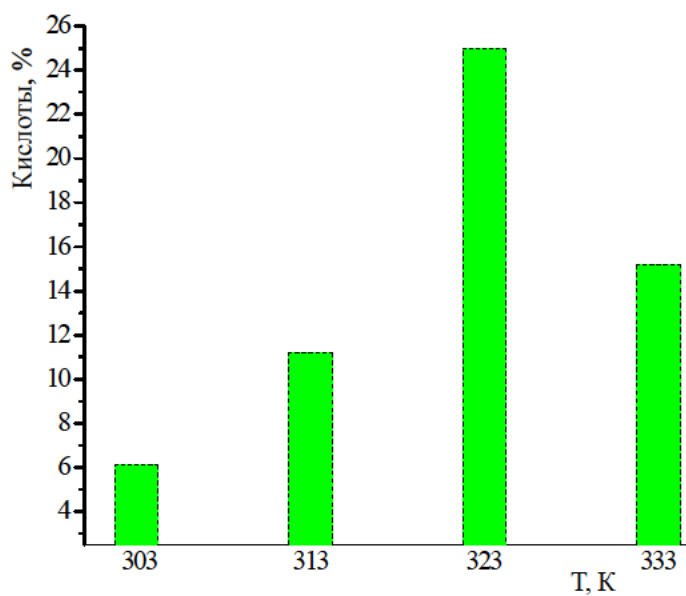


Рис. 5. Зависимость выхода кислот от температуры в присутствии $\text{Cu}_2(\text{DMG})_2\text{Cl}_4$:

условия (концентрация, моль/л): C_6H_{12} — 0.509; CH_3CN — 15.45; H_2O — 5.52; H_2O_2 — 1.684; 1.53 мг Cu^{2+} ; время реакции 30 мин

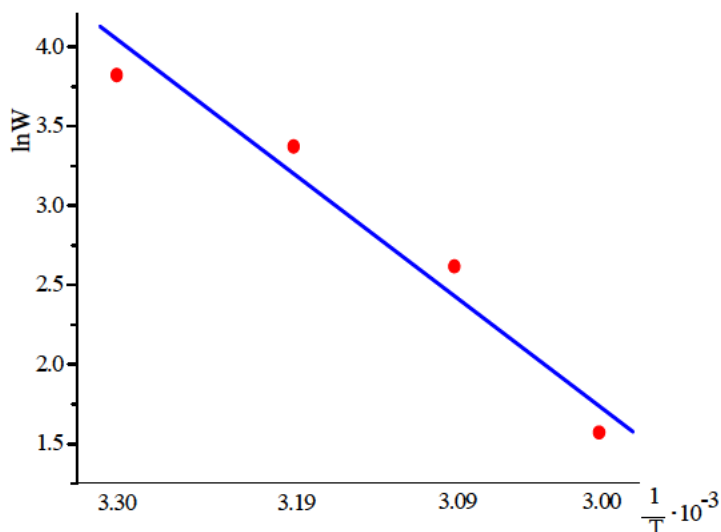


Рис. 6. Зависимость логарифма скорости расходования H_2O_2 от обратной температуры в присутствии $Cu_2(ДМГ)_2Cl_4$:

условия (концентрация, моль/л): C_6H_{12} — 0.509; CH_3CN — 15.45; H_2O — 5.52; H_2O_2 — 1.684; 1.53 мг Cu^{2+} ; время реакции 5 мин, $E_{акт} = 62 \pm 10$ кДж/моль

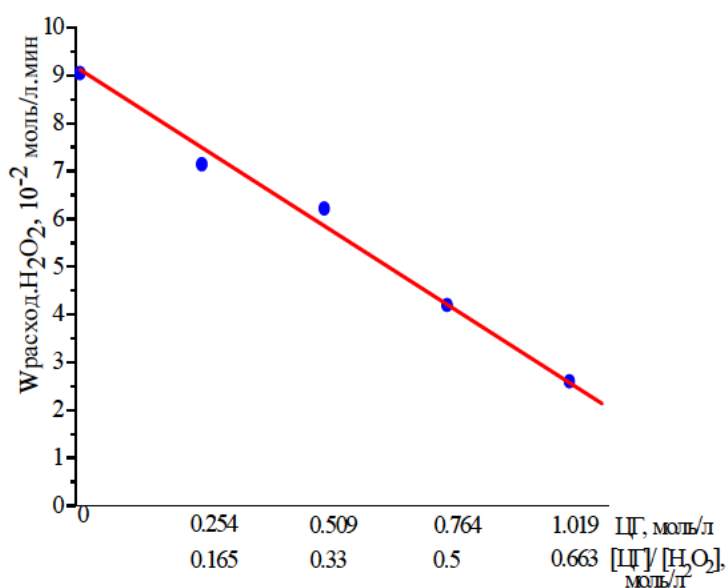


Рис. 7. Зависимость скорости расходования H_2O_2 от концентрации ЦГ в присутствии $Cu_2(ДМГ)_2Cl_4$:

условия (концентрация, моль/л): CH_3CN — 15.45; H_2O — 5.715; H_2O_2 — 1.536; 1.53 мг Cu^{2+} ; $T = 323$ К; время реакции 5 мин

Увеличение концентрации ЦГ сопровождается уменьшением суммарного выхода продуктов окисления, что коррелируется с уменьшением скорости разложения H_2O_2 (рис. 7, табл. 3). Так, при увеличении соотношения $[ЦГ]/[H_2O_2]$ с 0.165 до 0.663 суммарный выход продуктов окисления падает с 40 до 19 %. Селективность окисления до спирта и кетона не превышает 55 %,

уже через 5 мин протекания реакции она уменьшается (табл. 3). Возможно, снижение скорости разложения H_2O_2 вызвано либо конкуренцией за место в координационной сфере $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$ между молекулами ЦГ и (или) продуктов его окисления H_2O_2 , либо ингибирующим действием ЦГ и (или) продуктов его окисления. Наибольшая селективность по спирту достигается при соотношении $[\text{ЦГ}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.33 (около 40 % за 5 мин), а для кетона (20 % за 5 мин) при соотношении $[\text{ЦГ}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.5.

Таблица 3

**Влияние концентрации ЦГ на выход продуктов окисления
в присутствии $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$**

№	$[\text{ЦГ}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, моль/л	Время, мин	Продукты окисления ЦГ, %				Селективность, %		
			ЦГЛ	ЦГН	Кислоты	Сумм. выход	Спирт	Кетон	Кислоты
1	0.165	2	5	2	13	20	25	10	65
		5	7	3	17	27	26	11	63
		15	8	4	26	38	21	10	68
		30	7	3	30	40	17	7	75
2	0.33	2	4	2	6	12	33	16	50
		5	7	3	8	18	39	16	44
		15	5	2	16	23	22	8	69
		30	3	2	25	30	10	6	83
3	0.5	2	2	1	3	6	33	16	50
		5	3	2	5	10	30	20	50
		15	6	2	10	18	33	11	55
		30	6	3	19	28	21	10	68
4	0.663	2	0.5	0.2	1	2	29	12	59
		5	1	0.5	3	4	22	11	66
		15	4	1	7	12	33	8	58
		30	5	2	12	19	26	10	63

Примечание. Условия (концентрация, моль/л): CH_3CN — 15.45; H_2O — 5.715; H_2O_2 — 1.536; 1.53 мг Cu^{2+} ; $T = 323$ К.

С увеличением концентрации H_2O_2 и по мере протекания реакции окисления происходит снижение выхода ЦГЛ и ЦГН (табл. 4, 5).

Из полученных данных видно, что при проведении процесса при более высоких концентрациях H_2O_2 (табл. 4, поз. 5 и 6, рис. 8) наблюдается наибольшая селективность по кислотам, причем максимальный выход АДП в этих условиях составил более 10 % за 30 мин. Избыток H_2O_2 окисляет смесь спирта и кетона до кислот, которые, в свою очередь, образуют CO_2 и H_2O . Существенный рост конверсии субстрата (ЦГ) и выхода кислот (рис. 8 и 9) наблюдается одновременно.

Таблица 4

**Влияние концентрации H_2O_2 на селективность продуктов окисления ЦГ
в присутствии $Cu_2(DMG)_2Cl_4$**

№	$[H_2O_2]/[ЦГ]$, моль/л	Селективность продуктов (во времени, мин), %			Продукты реакции
		5	15	30	
1	4.42	33.5	33.5	33.5	ЦГЛ
		13	13	13	ЦГН
		53.5	53.5	53.5	Кислоты
2	6.63	21.5	19.5	19.5	ЦГЛ
		10	9.5	9.5	ЦГН
		68	71	71	Кислоты
3	8.85	14.5	12	12	ЦГЛ
		8	8	8	ЦГН
		77	80	80	Кислоты
4	11.97	10.7	9	9	ЦГЛ
		6.7	7.5	7.5	ЦГН
		82.5	83	83	Кислоты
5'	11.10	–	–	7	ЦГЛ
		–	–	3.4	ЦГН
		–	–	89.5	Кислоты
6"	11.10	–	–	7	ЦГЛ
		–	–	2.5	ЦГН
		–	–	90.5	Кислоты

Примечание. Условия (концентрация, моль/л): № 1 — C_6H_{12} — 0.274, CH_3CN — 16.673, H_2O — 3.972, H_2O_2 — 1.212; № 2 — C_6H_{12} — 0.261, CH_3CN — 15.887, H_2O — 5.676, H_2O_2 — 1.732; № 3 — C_6H_{12} — 0.249, CH_3CN — 15.171, H_2O — 7.228, H_2O_2 — 2.205; № 4 — C_6H_{12} — 0.234, CH_3CN — 14.271, H_2O — 9.175, H_2O_2 — 2.801; 2.6 мг Cu^{2+} ; $T = 323$ К; № 5', 6" — C_6H_{12} — 0.372, CH_3CN — 11.304, H_2O — 15.334, H_2O_2 — 4.123; № 5' — 7.66 мг Cu^{2+} ; № 6" — 15.33 мг Cu^{2+} ; $T = 323$ К.

Таблица 5

**Влияние концентрации H_2O_2 на выход ЦГЛ и ЦГН
в присутствии $Cu_2(DMG)_2Cl_4$**

№	H_2O_2 , моль/л	$[H_2O_2]/[ЦГ]$, моль/л	Выход продуктов реакции, %	
			ЦГЛ	ЦГН
1	2.23	6.52	6	5
2	1.26	2.65	3	3
3	0.86	1.73	4	2
4	0.28	0.53	0.5	

Примечание. Условия (концентрация, моль/л): № 1 — CH_3CN — 13.91; H_2O — 9.798; № 2 — CH_3CN — 15.69; H_2O — 5.544; № 3 — CH_3CN — 16.41; H_2O — 3.826; № 4 — CH_3CN — 17.48; H_2O — 1.231; 1.53 мг Cu^{2+} ; $T = 323$ К; время реакции 30 мин.

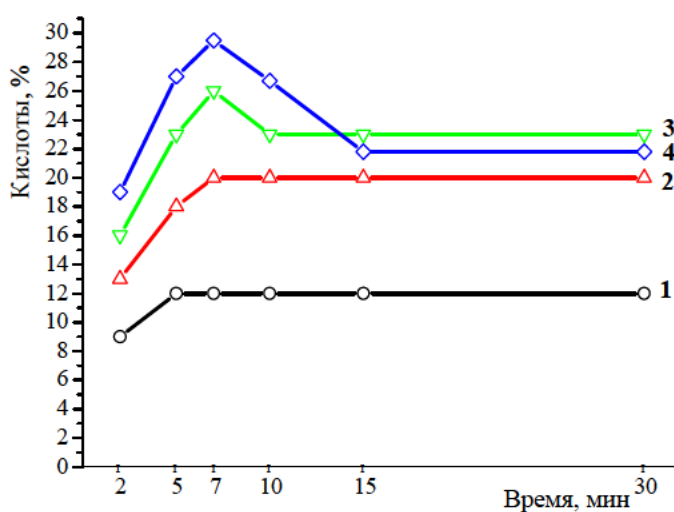


Рис. 8. Влияние концентрации H_2O_2 на выход кислот в присутствии $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$:

условия (концентрация, моль/л): 1 — C_6H_{12} — 0.274, CH_3CN — 16.673, H_2O — 3.972, H_2O_2 — 1.212; 2 — C_6H_{12} — 0.261, CH_3CN — 15.887, H_2O — 5.676, H_2O_2 — 1.732; 3 — C_6H_{12} — 0.249, CH_3CN — 15.171, H_2O — 7.228, H_2O_2 — 2.205; 4 — C_6H_{12} — 0.234, CH_3CN — 14.271, H_2O — 9.175, H_2O_2 — 2.801; 2.6 мг Cu^{2+} ; $T = 323 \text{ K}$

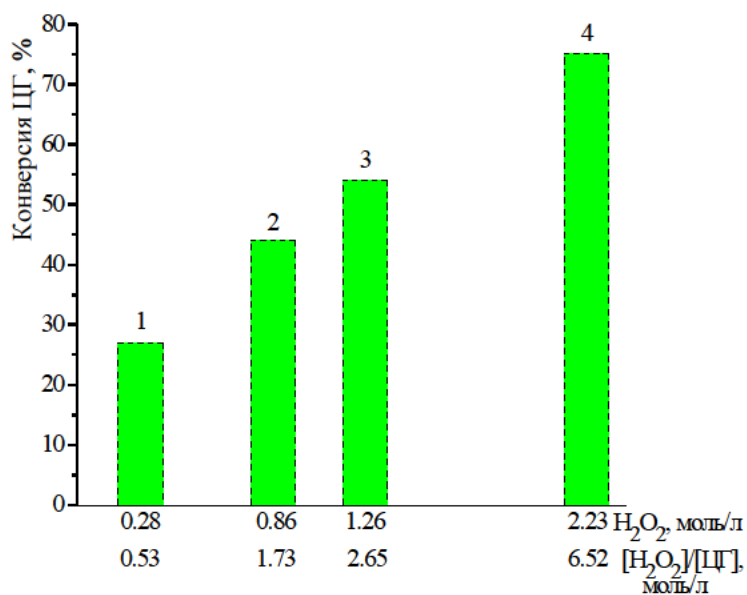


Рис. 9. Зависимость конверсии ЦГ от концентрации H_2O_2 в присутствии $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$:

условия (концентрация, моль/л): 1 — H_2O_2 — 0.28, H_2O — 1.231, CH_3CN — 17.48; 2 — H_2O_2 — 0.86, H_2O — 3.826, CH_3CN — 16.41; 3 — H_2O_2 — 1.26, H_2O — 5.544, CH_3CN — 15.69; 4 — H_2O_2 — 2.23, H_2O — 9.798, CH_3CN — 13.91; 1.53 мг Cu^{2+} ; $T = 323 \text{ K}$; время реакции 30 мин

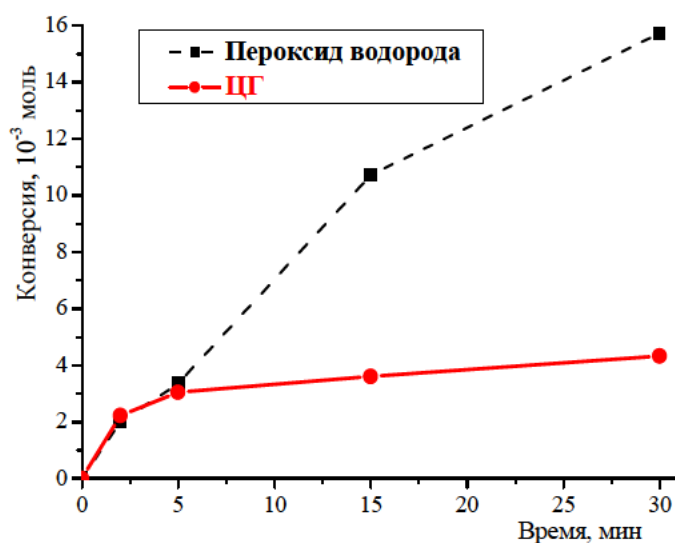


Рис. 10. Зависимость расходования H_2O_2 и конверсии ЦГ в присутствии $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$: условия (концентрация, 10^{-3} моль): C_6H_{12} — 5.55; H_2O_2 — 16.75; 1.53 мг Cu^{2+} ; $T = 323$ К

Кинетические кривые (рис. 10) показывают, что в начальный момент реакции расход пероксида водорода и количество превращенного ЦГ совпадают, т. е. весь пероксид идет на его окисление. После 5 мин реакции наблюдается резкое снижение конверсии ЦГ. По-видимому, это можно объяснить превращением биядерных частиц $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$ в моноядерные.

Таким образом, $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4$ эффективно катализирует окисление циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях в среде «вода — ацетонитрил» с образованием циклогексанола, циклогексанона и кислот.

Библиографический список

1. Клюев М. В., Рамазанов Д. Н. // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Естественные, общественные науки. 2011. Вып. 2. С. 46—55.
2. Клюев М. В., Рамазанов Д. Н., Михеева Н. Н. // Там же. Сер.: Биология. Химия. Физика. Математика. 2007. Вып. 3. С. 13—23.
3. Коростелёв П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 311 с.
4. Михельсон П. Б., Евтушенко Н. П. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15, № 6. С. 1539—1543.
5. Рамазанов Д. Н., Клюев М. В. // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Естественные, общественные науки. 2008. Вып. 2. С. 33—39.
6. Рамазанов Д. Н., Клюев М. В. // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2009. Т. 52, вып. 4. С. 44—46.

УДК 544.424.2:547.53:544.362.4:544.432.22

Е. Н. Крылов, Е. А. Зубанова, Ю. М. Иванова

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОБОБЩЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ «ФИЛЬНОСТИ»

Рассмотрены теоретические основы концепции «фильности» и характеристики реакционной способности органических соединений на ее основе (на примере электрофильности и нуклеофильности), а также их приложение для описания селективности реакций замещения как в ароматическом ряду (реакции нитрования и бромирования), так и в алифатическом на примере замещения на sp^3 -гибридном атоме углерода. Показано, что наблюдаемые закономерности отвечают физическому смыслу взаимодействий «жесткий — жесткий» и «жесткий — мягкий» в соответствии с теорией Пирсона.

Ключевые слова: электрофильность, нуклеофильность, относительная реакционная способность, квантовохимические индексы реакционной способности, ароматическое нитрование, ароматическое бромирование, нуклеофильное алифатическое замещение.

Theoretical bases of «felicity» concepts and reaction ability indexes of organic compounds (on example of electrophilicity and nucleophilicity) and their applications for description of both selectivity of aromatic substitution reactions (nitration and brominations) and of aliphatic nucleophilic substitution on sp^3 -hybrid atom of carbon are examined. It is shown that observed regularities correspond to physical sense of interactions «hard — hard» and «hard — soft» in accordance with Pearson's theory of hard and soft acid and bases.

Key words: electrophilicity, nucleophilicity, relative reaction ability, quantum indexes of reaction ability, aromatic nitration, aromatic bromination, nucleophilic aliphatic substitution.

Введение

Квантовохимическая теория функционала плотности (DFT) [22] успешно используется в последнее время для описания и понимания реакционной способности органических соединений как в плане химической активности, так и в плане селективности органических реакций [22, 23]. Химический электронный потенциал, глобальная жесткость и мягкость, электроотрицательность и электрофильность представляют собой глобальные (отнесенные ко всей молекуле или другой химической частице) параметры (дескрипторы, или, в дословном переводе, описатели), применяемые для предсказания и описания химической реакционной способности и субстратной селективности. Функции Фукуи и локальные дескрипторы (локальные мягкость и жесткость, электрофильность и нуклеофильность) используются аналогичным образом для описания и предсказания региоселективности химических реакций [33]. Все они объединены обобщенным термином «фильность», обозначающим ту или иную реакционную способность. Формальные определения всех дескрипторов и рабочие уравнения, применяемые для этого (методом квантовохимического расчета), приводятся в ряде основных работ по данному вопросу [9, 10, 13] и обзорных книгах [11, 27].

© Крылов Е. Н., Зубанова Е. А., Иванова Ю. М., 2012

• Серия «Естественные, общественные науки»

Глобальная электрофильность

Концепция электрофильности (ω) была введена Парром и его соавторами в качестве глобального индекса реакционной способности (ИРС), сходного с химической жесткостью и электронным химическим потенциалом [21]. Этот новый ИРС характеризует энергию стабилизации системы, если она приобретает некоторый электронный заряд δN из окружения (N — число переданных электронов), причем чем выше электрофильность, тем выше и стабилизация, а следовательно, и реакционная способность, поскольку органические реакции протекают наиболее быстро через более устойчивые переходные состояния и (или) интермедиаты [3]. Электрофильность определяется из выражения (1), где μ — электронный химический потенциал, η — жесткость системы. Под системой подразумевается молекула или иная химическая частица, принимающая участие в химическом взаимодействии.

$$\omega = \mu^2 / (2 \cdot \eta). \quad (1)$$

В уравнении (1)

$$\mu \approx -(IP + EA)/2, \quad (2)$$

$$\eta \approx (IP - EA)/2, \quad (3)$$

причем электронный химический потенциал μ и химическая жесткость η относятся к основному состоянию молекулы или частицы, а приближение реализовано в рамках вертикальных первого потенциала ионизации IP и сродства к электрону EA .

Электрофильность является дескриптором реакционной способности и характеризует общую электрофильную природу частицы в относительной шкале [21].

Происхождение глобального индекса электрофильности основано на применении теории DFT к химической реакционной способности. Понятие электроотрицательности (χ), представляющей собой электронный химический потенциал, взятый с обратным знаком, соответствует изменению общей энергии системы (E) при изменении числа электронов (что всегда происходит в химической реакции):

$$\chi = -\mu = -\delta E / \delta N. \quad (4)$$

В то же самое время жесткость системы, определяемая из теории DFT, соответствует второй производной от общей энергии системы по числу переданных электронов и характеризует устойчивость системы по отношению к изменению числа электронов в системе (5), иначе говоря, изменение химического потенциала системы при изменении числа электронов:

$$\eta = \delta^2 E / \delta N^2 = \delta \mu / \delta N. \quad (5)$$

В соответствии с принципом уравнивания электроотрицательности, все атомы в молекуле имеют одинаковую электроотрицательность в отличие от электроотрицательности изолированных атомов [7], поэтому в процессе образования молекулы происходит такое перераспределение электронной плотности, что вновь создавшееся ее распределение обеспечивает одинаковую электроотрицательность атомов. При этом происходит изменение энергии (ΔE), определяемое выражением (6), которое использовано на основе метода конечных разностей в целях перехода от дифференциальных выражений (4) и (5) к выражению (7) для электроотрицательности и (3) для жесткости:

$$\Delta E = \mu \cdot \delta N + 0.5 \cdot \eta \cdot \Delta N^2; \quad (6)$$

$$\chi = 0.5 \cdot (IP + EA). \quad (7)$$

Поэтому выражения (2) и (3), а следовательно, и (1) являются не вполне строгими. Однако энергии ВЗМО и НСМО в теории DFT точно соответствуют вертикальному ионизационному потенциалу и средству к электрону [12, 24].

Из выражений (1), (2), (3) следует выражение (8) для расчета глобальной электрофильности:

$$\omega = (IP + EA)^2 / [4 \cdot (IP - EA)]. \quad (8)$$

Глобальная электрофильность характеризует активность частицы (молекулы или иона) в процессе взаимодействия с нуклеофилом. В этом случае чем выше электрофильность, тем выше общая реакционная способность. Если же частица взаимодействует с электрофилом, то должна наблюдаться антибатная зависимость между электрофильностью нуклеофила (например, ароматического углеводорода) и относительной реакционной способностью. Иллюстрацией к данному положению может служить антибатная зависимость между глобальной электрофильностью полиметилбензолов и их относительной реакционной способностью (рис. 1) в реакции бромирования молекулярным бромом в среде уксусной кислоты, соответствующая по физическому смыслу взаимодействию мягкого реагента, какой является поляризованная водородной связью с уксусной кислотой молекула брома, с мягкими субстратами (полиметилбензолами).

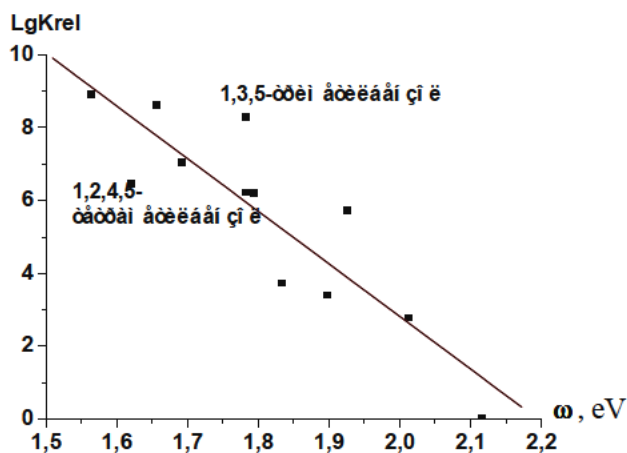


Рис. 1. Корреляция между относительной реакционной способностью и электрофильностью (ω , eV) молекул полиметилбензолов: коэффициент корреляции $R = -0.881$, стандартное отклонение $SD = 1.323$, нормированное стандартное отклонение [4] $SD/\delta y = 14.5\%$

Некоторые отклонения от линейности наблюдаются только для полиметилбензолов с большой относительной долей *орто*-реакционных центров, подверженных стерическим препятствиям замещению, что, естественно, не учитывается теорией ИРС, основанной только на перемещении электронной плотности.

Формальные заряды на атомах углерода в молекулах бензола, полиметилбензолов и их катион-радикалах определены расчетом на уровне теории DFT с предварительной полной оптимизацией геометрии без ограничений по типу симметрии, поскольку образование катион-радикалов сопровождается

деформацией молекулы. Использован гибридный трехпараметрический обменный потенциал Беке [6] в сочетании с корреляционным потенциалом Ли — Янга — Парра [17] (функционал B3LYP — гибридный GGA-функционал [34]) и базисным набором Попла 6-311++G** [31]. Структуры катион-радикалов бензола и полиметилбензолов рассчитаны в однодетерминантном приближении по аналогии с расчетом катион-радикалов изомерных этилтолуолов [1]. Заряды определены в схеме NBO [30], поскольку схема Малликена часто дает некорректный или недостаточно точный результат, как это было показано ранее при аналогичном анализе реакции ароматического нитрования [2]. Здесь и далее расчет проведен программным комплексом FireFly v.7.1.G [14].

Локальная электрофильность и функция Фукуи

По аналогии с глобальной электрофильностью введено понятие локальной электрофильности, отнесенной к конкретным реакционным центрам и характеризующей их относительную реакционную способность, а следовательно, позиционную селективность [10]. Локальная электрофильность представляет собой соответствующий глобальный параметр, разделенный между реакционными центрами пропорционально их электроноакцепторной способности, характеризуемой другим квантовохимическим ИРС — функцией Фукуи (FF). Этот параметр определяется [27] из выражений (9), (10), соответствующих упомянутой процедуре передачи электронной плотности на реакционный центр (k) или с него в зависимости от вида атакующего реагента:

$$FF^+(k) = \rho(N+1)(k) - \rho(N)(k) \quad (9)$$

при нуклеофильной атаке,

$$FF^-(k) = \rho(N-1)(k) - \rho(N)(k) \quad (10)$$

при электрофильной атаке.

Здесь $\rho(N)$ — электронная плотность на реакционном центре в нейтральной молекуле (частице в основном состоянии), $\rho(N+1)$ — то же в частице, принявшей электрон при нуклеофильной атаке, $\rho(N-1)$ — то же для частицы, отдавшей электрон при электрофильной атаке, k — индекс или обозначение реакционного центра, N — число электронов в системе. Обозначения соответствуют оригиналу [27].

Поскольку оперировать с электронной плотностью ρ не всегда представляется возможным, методом конечных разностей Янг и Мортье [32] получили выражения (11), (12) для расчета FF, содержащие вместо электронной плотности заряды на реакционных центрах (k), для которых рассчитывается FF(k), а следовательно, и локальная электрофильность для реакционных центров с индексом k:

$$FF^+(k) = Q(N+1)(k) - Q(N)(k) \quad (11)$$

при нуклеофильной атаке,

$$FF^-(k) = Q(N-1)(k) - Q(N)(k) \quad (12)$$

при электрофильной атаке,

где величины $Q(k)$ аналогичны соответствующим величинам $\rho(k)$.

Функция Фукуи сама по себе также может исполнять роль дескриптора относительной реакционной способности — на этот раз позиционной селективности реакций ароматического замещения, что показано наличием корреляций между относительным количеством образующихся *пара*- и *орто*-изо-

меров в реакции ароматического нитрования субстратов XPh азотной кислотой в среде серной кислоты (13) и разностями соответствующих функций Фукуи (табл. 1). Расчет зарядов на атомах молекул XPh и их катионов проведен по теории DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базе 6-311G**. Как и в предыдущем случае, результаты, полученные с использованием схемы разделения зарядов NBO, как правило, лучше по параметрам корреляций сравнительно с аналогичными, полученными по схеме Малликена. В качестве модельной выбрана реакция нитрования ароматических субстратов (HPhX, где X — заместитель в монозамещенном бензоле) азотной кислотой в среде серной кислоты (13), поскольку для нее имеются экспериментальные данные, полученные в сопоставимых условиях [19]. Учет влияния среды на распределение зарядов проведен методом PCM с усредненной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 90$.



Таблица 1

Статистический анализ зависимостей вида $Y = A + B \cdot X$ субстратной и позиционной селективности (Y) и соответствующих разностей FF (X) для реакции нитрования XPh азотной кислотой в среде серной кислоты

X	Y	Выборка X	Схема расчета	A ± sA	B ± sB	R	SD	N	P	A
FFп – FFм(3)	lg2П/М	Доноры	МРА	0.71 ± 0.10	-5.96 ± 1.03	-0.945	0.112	6	0.004	11.6
FFп – FFм(5)	lg2П/М	Доноры	МРА	0.193 ± 0.55	-17.01 ± 9.04	-0.685	0.252	6	0.133	26.2
FFп – FFм(5)	lg2П/М	Общая	NBO	-0.005 ± 0.24	-5.551 ± 1.30	-0.803	0.789	12	0.0016	18.0
FFп – FFм(5)	lg2П/М	Акцеп.	NBO	-0.09 ± 0.29	-5.14 ± 1.57	-0.778	0.875	9	0.014	20.0
FFп – FFо(2)	lg2П/О	Общая	МРА	0.031 ± 0.14	-10.89 ± 3.12	-0.657	0.495	18	0.003	22.7
FFп – FFо(6)	lg2П/О	Акцеп.	МРА	-0.06 ± 0.16	-12.71 ± 3.62	-0.743	0.521	12	0.006	23.9
FFп – FFо(6)	lg2П/О	Общая	МРА	0.03 ± 0.14	-10.89 ± 3.12	-0.657	0.495	18	0.003	22.7
FFп – FFм(3)	lg2П/М	Акцеп.	NBO	-0.32 ± 0.24	-5.64 ± 1.21	-0.869	0.687	9	0.002	15.7
FFп – FFм(3)	lg2П/М	Доноры	NBO	-0.97 ± 0.99	-10.27 ± 4.68	-0.785	0.247	5	0.116	25.7
FFо(2)	lgFo	Общая	NBO	0.43 ± 1.52	17.42 ± 10.03	0.707	2.090	5	0.181	32.4
FFо(2)	lgFo	Общая	МРА	9.83 ± 3.72	45.40 ± 36.83	0.875	1.431	5	0.052	22.2
FFм(3)	lgFm	Общая	NBO	0.93 ± 0.31	26.16 ± 2.72	0.984	0.403	5	0.002	7.9
FFм(3)	lgFm	Общая	МРА	1.86 ± 1.98	42.17 ± 23.54	0.718	1.580	5	0.171	31.0
FFм(5)	lgFm	Общая	NBO	-0.09 ± 1.04	12.02 ± 6.69	0.719	1.578	5	0.171	31.0
FFм(5)	lgFm	Общая	МРА	3.73 ± 1.52	75.85 ± 21.24	0.899	0.992	5	0.038	19.5
FFо(6)	lgFo	Общая	NBO	1.61 ± 0.63	35.18 ± 5.67	0.963	0.796	5	0.0084	12.3
FFо(6)	lgFo	Общая	МРА	1.73 ± 1.25	42.72 ± 13.59	0.875	1.428	5	0.052	22.1
FFп	lgFp	Общая	NBO	-4.13 ± 1.02	-20.73 ± 5.76	-0.901	1.658	5	0.036	20.6
FFп	lgFp	Общая	МРА	-7.22 ± 3.49	-68.13 ± 39.74	-0.703	2.717	5	0.185	33.7

Примечание. R — коэффициент корреляции; SD — стандартное отклонение, N — число точек в выборке (число субстратов); A — нормированное стандартное отклонение, равное $SD \cdot 100/\Delta Y$, %, где ΔY — интервал изменения ординаты, sA и sB — статистический разброс величин A и B; цифра в скобках у FF означает номер атома углерода относительно положения заместителя.

Величины $FF(k)$ могут быть рассчитаны для каждого реакционного центра (например, для *орто*-, *мета*- и *пара*-положений в монозамещенных бензола), поэтому локальные значения электрофильности $\omega(k)$ (k — *орто*-, *мета*-, *пара*-) можно определить [20] из выражения (14):

$$\omega(k) = \omega \cdot FF(k) \quad (14)$$

для обоих видов атаки.

Поскольку речь идет как о нуклеофильной, так и электрофильной атаке, эти ИРС обозначены как локальные индексы «фильности» — соответственно нуклео- и электрофильности.

Антибатная зависимость между парциальными факторами *мета*-нитрования (F_m) ароматических субстратов XPh по положению 5 (заместители X обозначены на рис. 2) азотной кислотой в среде серной кислоты и локальной электрофильностью *мета*-положений согласуется по физическому смыслу с аналогичной зависимостью для реакции бромирования (рис. 1).

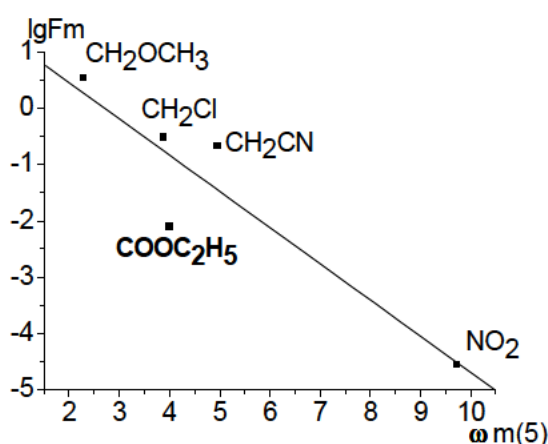
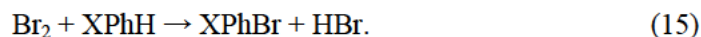


Рис. 2. Корреляция между локальной электрофильностью *мета*-положения (5) в ароматических субстратах XPh и соответствующим фактором парциальной скорости реакции нитрования этих субстратов азотной кислотой в среде серной кислоты

Мягкость непосредственно и прямо связана с поляризуемостью молекулы [5], поэтому при взаимодействии мягких субстратов (полиметилбензолов) с мягким реагентом (молекулярным бромом в среде $AcOH$, схема 15) наблюдается симбатная зависимость между данным ИРС и относительной реакционной способностью (субстратной селективностью) (рис. 3). Из указанной зависимости заметно отклоняются лишь точки, соответствующие субстратам, в которых все реакционные центры испытывают стерические затруднения замещению (1,4-диметилбензол и 1,3,5-триметилбензол):



Для реакционных центров характеристиками активности являются локальные величины мягкости $S(k)$ (k — индекс реакционного центра), жесткости $\eta(k)$ и электрофильности $\omega(k)$, определяемые [28] по аналогии с локальной мягкостью (16):

$$S(k) = S \cdot FF(k); \quad \eta(k) = \eta \cdot FF(k). \quad (16)$$

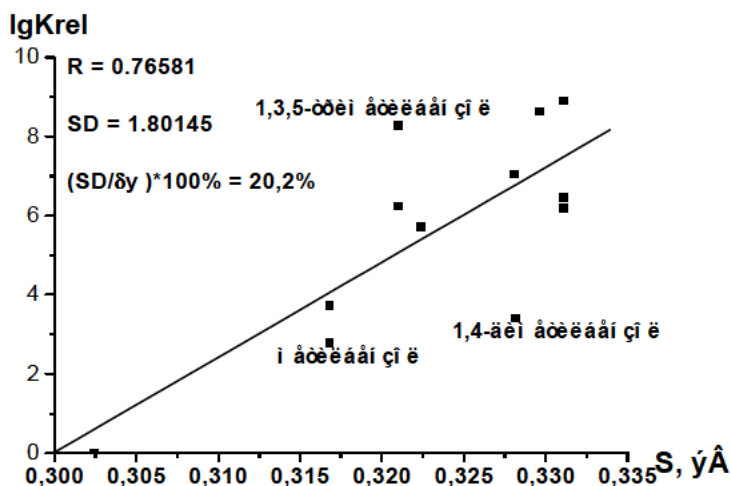


Рис. 3. Корреляция между величиной мягкости (S) и относительной реакционной способностью полиметилбензолов (lgKrel) при бромировании полиметилбензолов: величины ИРС для субстратов определены методом DFT B3LYP/6-311+G* (NBO)

Таблица 2

Корреляционный анализ соответствия между ИРС и селективностью реакции ароматического нитрования ($Y = A + B \cdot X$)

N	Y	X	A ± sA	B ± sB	R	SD
1	lgFm	$\eta(m)$	-1.22 ± 0.31	-34.6 ± 12.2	-0.853	0.57
2	lgFm	S(m)	-1.42 ± 0.25	-0.69 ± 0.16	-0.927	0.41
3	lgFm	FF(m)	-1.33 ± 0.27	-5.13 ± 1.39	-0.905	0.46
4	lgFm	$\omega(m)$	-1.30 ± 0.26	-4365 ± 1182	-0.906	0.45
5	lgFp	$\eta(p)$	-1.51 ± 0.30	28.6 ± 4.7	0.962	0.53
6	lgFp	S(p)	-1.97 ± 0.19	0.57 ± 0.05	0.988	0.30
7	lgFp	FF(p)	-1.76 ± 0.20	4.17 ± 0.41	0.986	0.33
8	lgFp	$\omega(p)$	-1.80 ± 0.24	4049 ± 485	0.979	0.39

При этом характер зависимостей между относительной реакционной способностью (в данном случае позиционной селективностью) и локальными ИРС «фильности» могут иметь различный характер в зависимости от жесткости реагента [25]. Так, например, при взаимодействии ароматических соединений с жестким реагентом, каким является нитроний-катион, в соответствии со схемой реакции (13) зависимости между парциальными факторами скорости ароматического нитрования (F) и соответствующими ИРС являются антибатными для *мета*-замещения и симбатными для *пара*-замещения (табл. 2) вследствие различия в жесткости этих реакционных центров.

Глобальная нуклеофильность

Обобщенная концепция «фильности» позволяет определить и глобальную нуклеофильность (Nf). Это представление введено Парром [22] и развито в ряде дальнейших работ [8, 15, 16]. В соответствии с определением [15], шкала нуклеофильности является относительной (в отличие от шкалы электрофильности [21]), поскольку она связана с электронным химическим потенциалом $\mu(Nu)$ и жесткостью $\eta(Nu)$, а также с аналогичными параметрами для взаимодействующего с данным нуклеофилом электрофила — $\mu(E)$ и $\eta(E)$:

$$Nf = [\mu(\text{Nu}) - \mu(\text{E})]/[\eta(\text{Nu}) + \eta(\text{E})]. \quad (17)$$

На этой шкале нуклеофильности основана шкала индексов нуклеофильности ω^- [15] в виде

$$\omega^- = 0.5 \cdot \eta(\text{Nu})[\mu(\text{Nu}) - \mu(\text{E})]^2/[\eta(\text{Nu}) + \eta(\text{E})]^2, \quad (18)$$

поскольку показано [25], что локальный индекс нуклеофильности является относительным.

Эффективность приложения обобщенной концепции «фильности» к реакции алифатического нуклеофильного замещения на sp^3 -гибридном атоме углерода иллюстрирует рис. 4, т. к. симбатность указанной зависимости согласуется с физическим смыслом данного ИРС. Аналогичная зависимость может быть обнаружена и для замещения на sp^2 -атоме ароматического кольца.

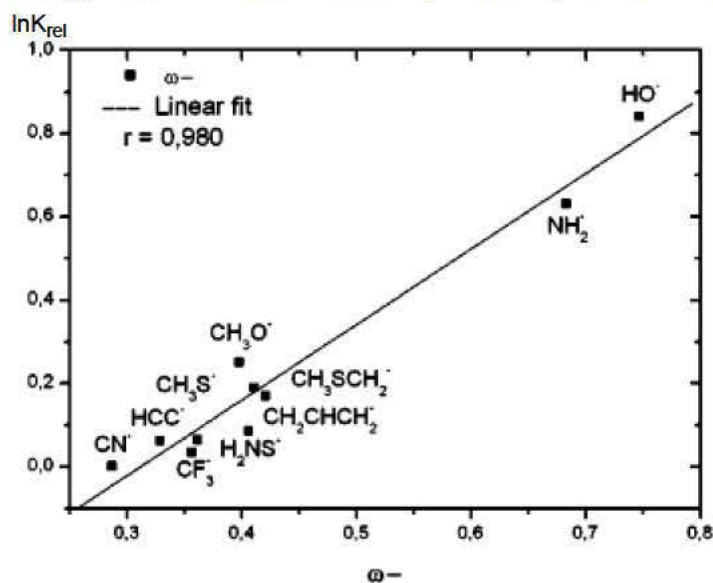


Рис. 4. Корреляция между индексом глобальной нуклеофильности ω^- и относительной константой скорости взаимодействия $\text{Nu}^- + \text{CH}_3\text{-Cl} \rightarrow \text{Nu-CH}_3 + \text{Cl}^-$ [15]

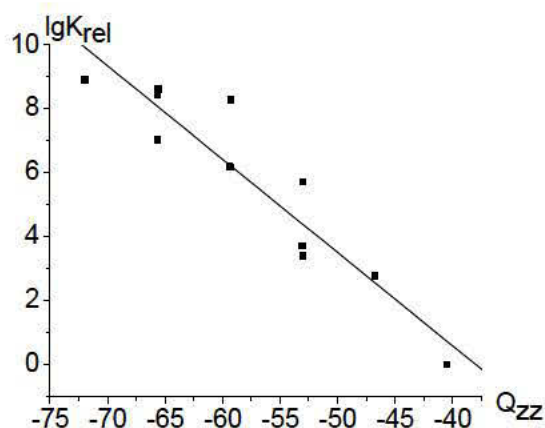


Рис. 5. Корреляция относительной реакционной способности полиметилбензолов в реакции бромирования и компонента тензора квадрупольной поляризуемости Q_{zz} :

$$\lg K_{\text{rel}} = (-11.1 \pm 2.0) - (0.29 \pm 0.03) \cdot Q_{zz}, \quad R = 0.936, \quad SD = 1.03$$

Известно, что в ряде случаев для мягких нуклеофилов (какими являются полиметилбензолы) нуклеофильность непосредственно связана с поляризуемостью [5]. Поскольку молекула брома для образования мягкого электрофильного реакционного центра поляризована водородной связью с уксусной кислотой (в виде комплекса $\text{Br}^{+\delta}-\text{Br}^{+\delta}\dots\text{HOAc}$) и образует нековалентные комплексы с ароматическими структурами на дистанции 3.29—3.23 Å, обнаруженные экспериментально [29], взаимосвязь (рис. 5) относительной реакционной способности этих соединений и величины компонента тензора квадрупольной поляризуемости в направлении оси Z (Q_{ZZ}) также представляется физически обоснованной [10] для взаимодействия «мягкий — мягкий», что подтверждает корреляция между ними, близкая к линейной. Расчет Q_{ZZ} проведен на уровне теории B3LYP/6-311+G*, схема разделения зарядов АРТ [34].

Библиографический список

1. Гарифзянова Г. Г., Шамов А. Г., Храповский Г. М. // Структура и динамика молекулярных систем : материалы XV Всерос. конф. / Марийский гос. техн. ун-т. Йошкар-Ола, 2008. Т. 3. С. 17—20.
2. Крылов Е. Н., Вирзум Л. В., Иванова Ю. М. // В мире научных открытий. 2010. № 4 (10), ч. 10. С. 30—33.
3. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М. : Химия, 1986. 248 с.
4. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л. : Химия, 1977. 360 с.
5. Реакционная способность и пути реакций / под ред. Г. Клопмана. М. : Мир, 1977. 384 с.
6. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648—5652.
7. Bultinck P., Vanholme R., Popelier P. L. A., De Proft F., Geerlings P. // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108, № 46. P. 10359—10366.
8. Cedillo A., Contreras R., Galván M., Aizman A., Andrés J., Safont V. S. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 12. P. 2442—2447.
9. Chattaraj P. K., Maiti B., Sarkar U. // J. Phys. Chem. 2003. Vol. 107, № 25. P. 4973—4975.
10. Chattaraj P. K., Sarkar U., Roy D. R. // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 2065—2091.
11. Chemical reactivity theory. A density functional view / ed. P. K. Chattaraj. Boca Raton : CRC Press, 2009. 612 p.
12. De Proft F., Sablon N., Tozer D. J., Geerlings P. // Faraday Discuss. 2007. Vol. 135. P. 151—159.
13. Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 1793.
14. Granovsky A. A. Firefly ver. 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.01.2012).
15. Jaramillo P., Pérez P., Contreras R., Tiznado W., Fuentealba P. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110, № 26. P. 8181—8187.
16. Jaramillo P., Pérez P., Fuentealba P. // J. Phys. Org. Chem. 2007. Vol. 20. P. 1050—1057.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785—789.
18. Lewis M., Beg S., Clements A., Tran D., Waggoner K. // Can. J. Chem. 2010. Vol. 88, № 1. P. 5—13.
19. Olah J., Van Alsenoy C., Sannigrahi A. B. // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106, № 15. P. 3885—3890.
20. Padmanabhan J., Parthasarathi R., Elango M., Subramanian V., Krishnamoorthy B. S., Gutierrez-Oliva S., Toro-Labbe A., Roy D. R., Chattaraj P. K. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 37. P. 9130—9138.

21. Parr R. G., Scentpaly L. V., Liu S. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 111, № 2. P. 1922—1924.
22. Parr R. G., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. Oxford : Oxford University Press, 1989. 336 p.
23. Pearson R. G. Chemical hardness — applications from molecules to solids. Weinheim : VCH-Wiley, 1997. 208 p.
24. Perez P., Domingo L. R., Duque-Norena M., Chamorro E. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2009. Vol. 895. P. 86—91.
25. Roy R. K., Krishnamurti S., Pal S., Geerlings P. // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, № 21. P. 3746—3755.
26. Singh P., Singh N. P., Yadav R. A. // J. Chem. Pharm. Res. 2011. Vol. 3 (1). P. 737—755.
27. Theoretical aspects of chemical reactivity / ed. A. Toro-Labbe. Amsterdam : Elsevier, 2007. 320 p.
28. Torrent-Sucarrat M., De Proft F., Ayers P. W., Geerlings P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12. P. 1072—1080.
29. Vasiyev A. V., Lindeman S. V., Kochi J. K. // Chem. Commun. 2001. P. 909—910.
30. Weinhold F. A., Landis C. R. // Chem. Educ. Res. Pract. Eur. 2001. Vol. 2, № 2. P. 91—104.
31. Young D. C. Computation chemistry. New-York : Wiley and Sons, 2001. 380 p.
32. Yang W., Mortier, W. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. P. 5708—5711.
33. Yang W., Parr R. G. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1985. Vol. 82. P. 6723—6726.
34. Zhang G., Musgrave Ch. B. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 8. P. 1554—1561.

УДК 544.18:544.122.4:543.632.554

М. С. Федоров, Н. И. Гиричева, Ю. С. Медведева, Г. В. Гиричев

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ

Проведено исследование геометрического и электронного строения молекул метилового эфира бензолсульфоновой кислоты и его *орто*- и *пара*-нитрозамещенных методом квантовой химии (расчеты DFT/B3LYP/сс-pVTZ, пакет Gaussian-03). Установлено количество конформеров изучаемых газообразных молекул, определены их геометрические и колебательные характеристики, указаны причины стабилизации полученных структур.

Ключевые слова: метиловый эфир бензолсульфоновой кислоты, нитрозамещенные, конформеры, энантиомеры, квантово-химические расчеты.

The study of geometric and electron structure of benzenesulfonic acid methyl ester and its *ortho*- and *para*-nitrosubstituted representatives was carried out by quantum chemical method (DFT/B3LYP/сс-pVTZ, Gaussian-03). The number of conformers, the geometrical and electron characteristics of each conformer were determined. The explanation of specified geometrical structures stability is proposed.

Key words: benzenesulphonic acid methyl ester, nitrosubstituted representatives, conformers, enantiomers, quantum chemical calculations.

Аренсульфоновые кислоты и их производные являются важными объектами промышленной химии. Метиловые эфиры применяются в производстве

© Федоров М. С., Гиричева Н. И., Медведева Ю. С., Гиричев Г. В., 2012

лекарственных веществ, дисперсных и кубовых красителей, а также в качестве метилирующего агента (менее токсичны, чем диметилсульфат) [1, 2]. Сведения об их геометрическом и электронном строении важны для понимания химических процессов, протекающих с участием данных соединений.

В настоящее время нами проводится систематическое изучение структуры газообразных замещенных бензолсульфонокислот [4, 7] и их производных [6, 8]. Общей целью исследования является создание базы экспериментальных и теоретических данных, которая составит основу стереохимии класса замещенных аренсульфоновых кислот и их производных. В данной работе изучена структура представителей производных бензолсульфоновой кислоты — метилового эфира (МЭБСК), его *орто*- и *пара*-нитрозамещенных (2- и 4-МЭНБСК).

Сведения о структуре молекулярного кристалла 4-МЭНБСК отсутствуют. В то же время кристаллические структуры МЭБСК [3] и 2-МЭНБСК [5] определены авторами методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая ячейка 2-МЭНБСК содержит две молекулы, ориентированные друг относительно друга бензольными кольцами (рис. 1).

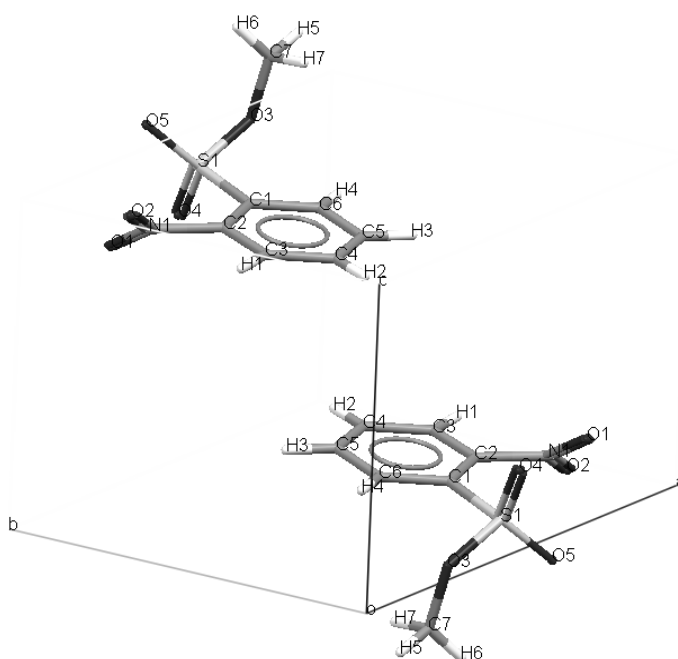


Рис. 1. Кристаллическая ячейка 2-МЭНБСК

Причем молекулы в ячейке являются энантиомерами (оптическими изомерами). Межмолекулярные водородные связи отсутствуют. Для МЭБСК также характерно наличие энантиомеров в кристаллической ячейке.

Молекулы МЭБСК и 4-МЭНБСК имеют 3 и 4 нежесткие координаты соответственно, связанные с вращениями группы $-\text{OCH}_3$ вокруг связи $\text{C}-\text{S}$, группы $-\text{SO}_2\text{OCH}_3$ вокруг связи $\text{S}-\text{C}$, группы CH_3 вокруг $\text{C}-\text{O}$ и, для 4-МЭНБСК, группы $-\text{NO}_2$ вокруг связи $\text{C}-\text{N}$. Квантово-химические расчеты (DFT/B3LYP/cc-pVTZ) позволили выделить в обеих молекулах по 3 устойчивых конформера, 2 из которых являются энантиомерами (рис. 2).

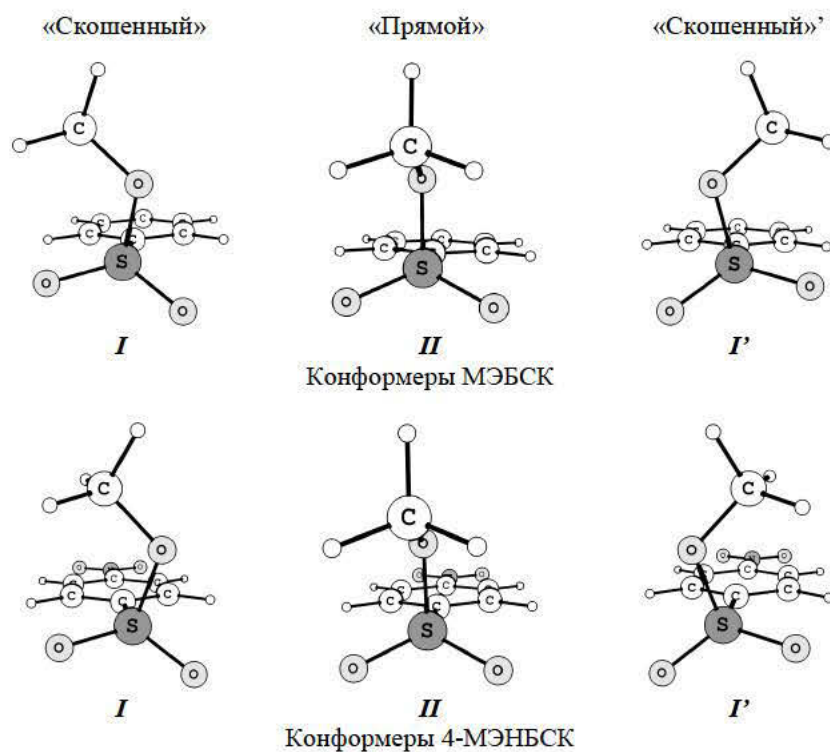


Рис. 2. Конформеры молекул МЭБСК и 4-МЭНБСК

Конформеры этих молекул образуются по одинаковому принципу (рис. 3).

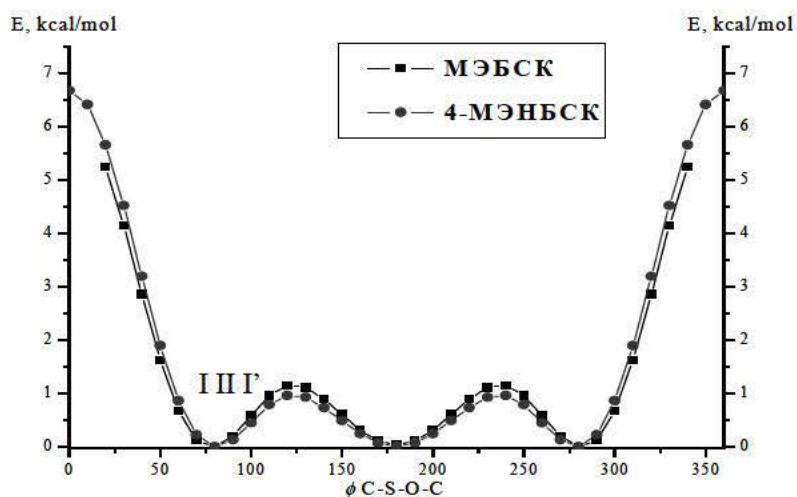


Рис. 3. Потенциальная функция внутреннего вращения

Для выявления причин устойчивости найденных конформеров был проведен НВО-анализ. Стабилизация таких структур происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей бензольного кольца с орбиталями заместителей, а также за счет сильных аномерных эффектов (рис. 4).

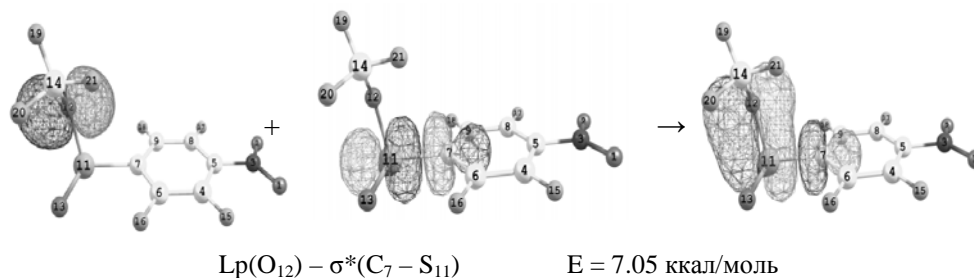


Рис. 4. Аномерный эффект

Конформационные свойства молекулы 2-МЭНБСК отличаются от МЭБСК и 4-МЭНБСК. Так же как и 4-МЭНБСК, она имеет 4 нежесткие торсионные координаты, но количество устойчивых конформеров гораздо больше (6 пар энантиомеров; рис. 5). Это связано с тем, что в 2-МЭНБСК нитрогруппа находится в *орто*-положении к группе $-SO_2OCH_3$. Количество и вид конформеров были предсказаны путем анализа известных конформеров у 4-МЭНБСК и МЭБСК, а потом подтверждены квантово-химическими расчетами уровня DFT/B3LYP/cc-pVTZ (рис. 4).

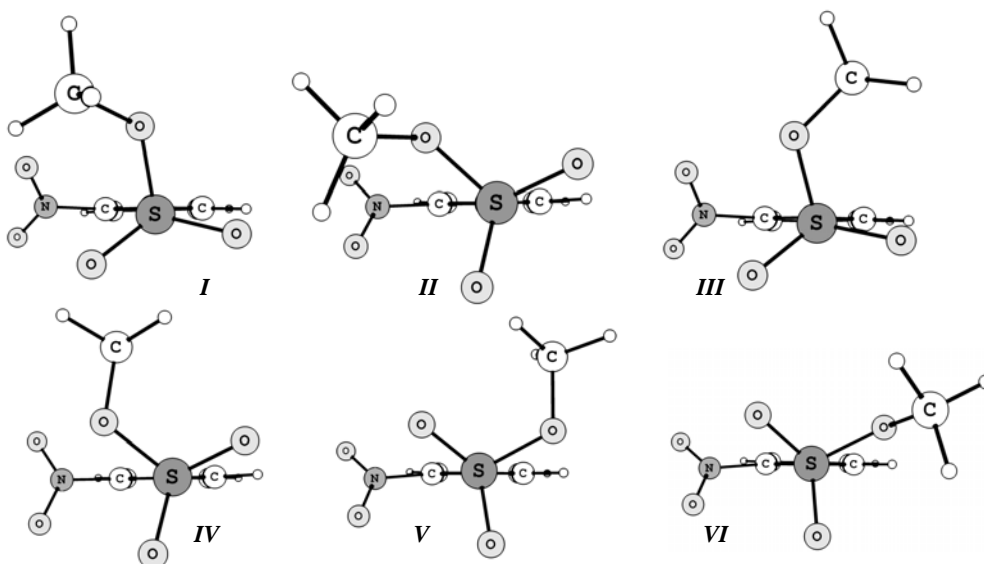


Рис. 5. Конформеры 2-МЭНБСК

Во всех конформерах положение фрагментов SO_3 и NO_2 относительно плоскости бензольного кольца определяется эффектом «cog wheel», т. е. один из атомов O группы NO_2 попадает между двумя атомами O группы SO_3 . При этом расстояние $(SO_2)O \dots O(NO)$ во всех конформерах превышает сумму ван-дерваальсовых радиусов двух атомов кислорода (2.8 \AA) и колеблется в пределах ($2.87\text{—}3.11 \text{ \AA}$). Группа NO_2 не копланарна плоскости бензольного кольца, а развернута вокруг связи C–N, причем значение торсионного угла O–N–C–C(S) в разных конформерах изменяется в широких пределах ($41\text{—}65^\circ$).

Для выяснения причин стабилизации найденных структур был сделан NBO-анализ. При проведении NBO-анализа основное внимание уделено донорно-акцепторному взаимодействию орбиталей групп заместителей (NO_2 и

SO_3CH_3) с орбиталями бензольного кольца и внутренним взаимодействием в группе $-\text{SO}_3\text{CH}_3$. В табл. 1 указаны суммарные энергии взаимодействий орбиталей групп $-\text{NO}_2$ и $-\text{SO}_3\text{CH}_3$ с орбиталями бензольного кольца в конформерах молекулы 2-НМЭБСК.

Сумма энергий взаимодействия орбиталей заместителей и бензольного кольца практически коррелирует со значениями относительной энергии конформеров. Таким образом, чем больше величина взаимодействия, тем устойчивее конформер.

Таблица 1

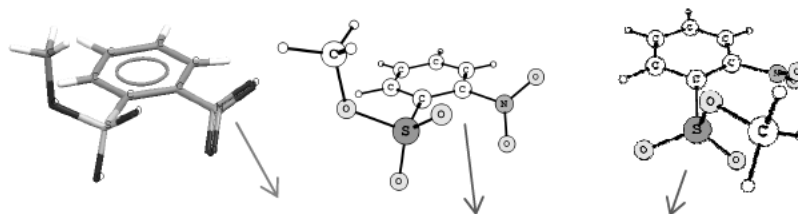
Сумма энергий орбитальных взаимодействий, ккал/моль

Конформер	Энергия взаимодействия $-\text{SO}_2\text{-O-}$ и $-\text{C}_6\text{H}_4$	Энергия взаимодействия $-\text{NO}_2$ и $-\text{C}_6\text{H}_4$	Сумма	ΔE	ΔG
I	10.25	27.82	38.07	0	0
II	8.34	28.51	36.85	1.08	0.73
III	11.45	26.37	37.82	0.89	0.78
IV	9.50	22.39	31.89	1.77	1.26
V	8.87	22.76	31.63	2.22	1.88
VI	8.15	24.55	32.70	2.91	2.40

В кристалле стабилизирована конформация, близкая по строению к конформеру V свободной молекулы, который энергетически на 2.22 ккал/моль менее выгоден, чем конформер I. Структуры в кристалле и конформер I свободной молекулы отличаются взаимным расположением групп NO_2 и OCH_3 (табл. 2).

Таблица 2

Геометрические параметры 2-МЭНБСК



Параметры	Кристалл 2-МЭНБСК (X-ray)	Конформер V' (B3LYP/ cc-pvtz)	Конформер I (B3LYP/ cc-pvtz)
$(\text{C-C})_{cp}$	1.384	1.389	1.389
C-S	1.778	1.813	1.806
C-N	1.468	1.480	1.479
S-O	1.562	1.618	1.606
N-O	1.219	1.218	1.218
$\angle \text{C-C(S)-C}$	118.400	118.500	118.700
$\angle \text{C-C(N)-C}$	121.800	121.200	121.000
$\phi \text{O-N-C-C}$	142.700	139.200	46.500
$\phi \text{C-C-S-O}$	-154.400	-151.200	-78.700

Сравнение торсионных углов, определяющих взаимное положение групп NO_2 и OCH_3 , показывает, что их рассчитанные значения в конформере V' очень близки к таковым в кристаллической структуре.

Таким образом, установлено количество и структура конформеров молекул МЭБСК, 2-МЭНБСК и 4-МЭНБСК, причем среди них обнаружены энантиомеры. В энантиомерах атом серы является хиральным центром. Структура 2-МЭНБСК, стабилизированная в кристалле, отлична от структуры наиболее устойчивого конформера свободной молекулы.

Библиографический список

1. Добровольский Ю. А., Волков Е. В., Писарева А. В., Федотов Ю. А., Лихачев Д. Ю., Русанов А. Л. // РХЖ. 2006. Т. 50, № 6. С. 95—104.
2. Общая органическая химия / под. ред. Д. Бартона, У. Оллиса. М. : Химия, 1983. Т. 5. 720 с.
3. Chenevert R., Gagnon R., Chamberland D., Simard M. // Can. J. Chem. 1993. Vol. 71, № 8. P. 1225.
4. Giricheva N. I., Girichev G. V., Medvedeva Yu. S., Ivanov S. N., Petrov V. M. // J. Struct. Chem. 2012. doi:10.1007/s11224-011-9935-4.
5. Kucsman A., Kapovits I., Czugler M., Parkanyi L., Kalman A. // J. Mol. Struct. 1989. Vol. 198. P. 339.
6. Petrov V. M., Girichev G. V., Oberhammer H., Petrova V. N., Giricheva N. I., Bardina A. V., Ivanov S. N. // J. Phys. Chem. 2008. Vol. 112, № 3. P. 2969—2976.
7. Petrov V. M., Giricheva N. I., Girichev G. V., Petrova V. N., Ivanov S. N., Bardina A. V. // J. Struct. Chem. 2011. Vol. 51, № 1. P. 65—73.
8. Petrov V. M., Petrova V. N., Girichev G. V., Oberhammer H., Giricheva N. I., Ivanov S. N. // J. Organic Chem. 2006. Vol. 71, № 8. P. 2952—2956.

УДК 536.24

М. И. Давидзон

ЗАКОН ОХЛАЖДЕНИЯ НЬЮТОНА — РИХМАНА И КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛООБМЕН

Показано, что закон охлаждения Ньютона — Рихмана является линейной аппроксимацией более общего закона и не описывает передачу тепла при конвекции.

Ключевые слова: тепловой поток, конвективный теплообмен, закон охлаждения Ньютона — Рихмана.

It is shown that the Newton — Rihman law of cooling is a liner approximation of a more general law and doesn't describe heat transfer by convection.

Key words: heat flux, heat transfer by convection, the Newton — Rihman law of cooling.

В основу теории и практических расчетов теплообмена конвекцией положено равенство (1), именуемое законом охлаждения Ньютона в англоязычной научно-технической литературе [6, 7, 8, 9] и законом охлаждения Ньютона — Рихмана — в отечественной [1, 2, 3, 5]:

$$q = \alpha(T_w - T_\infty), \quad (1)$$

где q — поверхностная плотность теплового потока ($\text{Дж/с} \cdot \text{м}^2$), T_w — температура стенки (К), T_∞ — температура окружающей среды (К), α — величина, именуемая коэффициентом теплоотдачи ($\text{Дж/с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}$).

Заметим, что при расчете теплообмена в каналах (трубах) вместо температуры T_∞ используют среднemasсовую температуру в данном сечении движущейся в канале среды или постоянную по сечению температуру жидкости на входе в обогреваемый участок [3]. Равенство (1) по-прежнему именуется законом охлаждения Ньютона — Рихмана.

Цель настоящего исследования показать, что даже для условий задачи Ньютона — Рихмана равенство (1) только приближенно описывает передачу тепла, а для конвективного теплообмена оно не соответствует физике явления теплообмена.

Напомним, что в опытах Рихмана [4] охлаждению подвергались небольшие по размеру стеклянные сферы, заполненные горячей водой. Размеры сфер и их температура были настолько малы, что температура помещения, в которых они охлаждались, оставалась постоянной (неизменной, несмотря на поступление тепла от сфер). Таким образом, в задаче Ньютона — Рихмана речь идет о затухании слабого возмущения (тепло нагретых сфер) при передаче тепла другой большой физической системе (воздуху помещения). Температура большой физической системы при этом не изменяется: $T_\infty = \text{const}$.

© Давидзон М. И., 2012

Она остается одной и той же до и после теплового взаимодействия со слабо-мощным источником. В этой задаче температура стенки T_w и температура окружающей среды T_∞ (температура воздуха в помещении) являются независимыми аргументами функции q . Можно полагать, что $q = q(T_w, T_\infty)$. Соответственно полный дифференциал функции q запишем в виде

$$dq = \frac{\partial q}{\partial T_w} dT_w + \frac{\partial q}{\partial T_\infty} dT_\infty. \quad (2)$$

Если принять частную производную от теплового потока по температуре стенки равной некоторой постоянной k_1

$$\frac{\partial q}{\partial T_w} = k_1, \quad (3)$$

то с учетом того, что $dT_\infty = 0$, решение уравнения (2) можно представить в виде

$$q = k_1 T_w + C. \quad (4)$$

После определения постоянной C из условия $q = 0$, когда $T_w = T_\infty$, решение уравнения (2) представимо в виде

$$q = k_1 (T_w - T_\infty), \quad (5)$$

что полностью совпадает с законом охлаждения Ньютона — Рихмана (1).

Однако из равенств (4) и (5) следует, что температура стенки может оказаться ниже температуры окружающей среды, что противоречит термодинамическим принципам. Известно, что термодинамическая система, будучи предоставленной самой себе, приходит в равновесное состояние. Если, например, закрытый стакан горячего чая принести в помещение, то он остынет, придет в равновесие с окружающей средой. Но его температура не может быть ниже температуры T_∞ , а из полученного решения следует, что возможна ситуация, когда $T_w < T_\infty$. Это означает, что предположение (3), приведшее к выражению закона охлаждения Ньютона — Рихмана (1), не совсем корректно. Закон изменения $q(T_w)$ не должен быть линейным. Это противоречит и математическим принципам. Закон должен описываться плавной кривой, удовлетворяющей условиям: при $T_w = T_\infty$ $q = 0$ и при $T_w \rightarrow \infty$ $q \rightarrow \infty$. Последнее условие выполнимо, когда касательная к функциям $q(T_w)$ и $q(T_w, T_\infty)$ стремится к бесконечности. А так как касательная к функции — это тангенс угла наклона, то следует искать условия, при которых тангенс угла стремится к бесконечности. Нетрудно заметить, что таким является угол, когда косинус угла стремится к нулю, т. е. угол стремится к $\pi/2$, что противоречит линейным зависимостям (4) и (5).

Вышеприведенным условиям удовлетворяет экспоненциальная функция. Пусть

$$\frac{\partial q}{\partial T_w} = B \cdot \exp(k_2 T_w), \quad (6)$$

где постоянные B и k_2 требуются для соблюдения размерности в правой и левой частях уравнения (6). Вместо выражения (2) в этом случае следует писать

$$dq = B \cdot \exp(k_2 T_w) dT_w. \quad (7)$$

Интегрирование выражения (7) при условии $q = 0$, если $T_w = T_\infty$, позволяет записать решение в виде

$$q = \frac{B}{k_2} [\exp(k_2 T_w) - \exp(k_2 T_\infty)]. \quad (8)$$

Решение (8) не противоречит термодинамическим и математическим принципам, а в случае низких температур (когда показатели экспонент малы) выражение (8) преобразуется в (1) — закон охлаждения Ньютона — Рихмана. Можно заключить, что закон охлаждения Ньютона — Рихмана является частным случаем экспоненциальной модели (8). Справедливость закона охлаждения Ньютона — Рихмана ограничивается условиями аппроксимации экспоненциального закона в линейный.

Выше был рассмотрен случай теплового взаимодействия между нагретым телом и окружающей средой, когда внутренняя энергия источника много меньше энергии окружающей среды, — слабое возмущение среды. В результате возмущение затухает, а система (окружающая среда) остается в неизменном виде. Естественно рассмотреть ситуацию, когда внутренняя энергия возмущения сопоставима с внутренней энергией взаимодействующей системы. Можно ли пользоваться законом охлаждения Ньютона — Рихмана в этом случае?

С формальной точки зрения в выражении (2) следует принять, что температура теплоотдающей поверхности T_w меняется, ($T_w \neq const$) и температура помещения T_∞ не остается постоянной ($T_\infty \neq const$). При этом следует знать вид функций $\frac{\partial q}{\partial T_w}$ и $\frac{\partial q}{\partial T_\infty}$. Рассмотрим ситуацию, когда производные постоянны:

$$\frac{\partial q}{\partial T_w} = k_3 \quad \text{и} \quad \frac{\partial q}{\partial T_\infty} = -k_4.$$

Тогда выражение (2) можно записать в виде

$$q = k_3 dT_w - k_4 dT_\infty. \quad (8)$$

В результате интегрирования при условии $q = 0$, если $T_w = T_\infty$, получим выражение

$$q = k_3 (T_w - T_\infty), \quad (9)$$

которое совпадает с выражением (1) закона охлаждения Ньютона — Рихмана.

В случае нелинейных законов для частных производных от q (более соответствующих действительности), например экспоненциальных:

$$\frac{\partial q}{\partial T_w} = B_1 \exp(\gamma T_w) \quad \text{и} \quad \frac{\partial q}{\partial T_\infty} = B_2 \exp(-\gamma_1 T_\infty),$$

решение уравнения (2) при прежних начальных условиях ($q = 0$, если $T_w = T_\infty$) приводит к выражению

$$q = \frac{B_1}{\gamma} [\exp(\gamma T_w) - \exp(\gamma T_\infty)], \quad (10)$$

где γ, B_1, B_2 — некоторые постоянные.

Можно заключить, что в этом случае закон охлаждения Ньютона — Рихмана не справедлив. Однако, когда температура стенки и помещения не высокие, экспоненты можно разложить в ряд Маклорена, и, если ограничиться линейным приближением, придем к закону охлаждения Ньютона — Рихмана (1).

В законе охлаждения Ньютона — Рихмана не учитывается важная особенность: плотность теплового потока убывает с увеличением расстояния от поверхности теплообмена. Формально это означает, что в равенстве (2) справа должно появиться слагаемое, учитывающее изменение теплового потока с изменением расстояния от нагретой поверхности. Но с точки зрения физики явления передача тепла определяется не расстоянием от источника, а разностью температур у источника и в какой-то фиксированной точке пространства (с координатой x). И эксперименты, и логика рассуждений подсказывают, что локальное значение температуры с изменением расстояния от поверхности теплообмена изменяется от значения $T = T_w$ вблизи поверхности теплообмена ($x = 0$) до $T = T_\infty$, когда x формально стремится к бесконечности. Следовательно, в задаче Ньютона — Рихмана необходимо учитывать изменение температуры среды T с изменением расстояния до поверхности теплообмена. Формально это означает, что равенство (2) должно быть записано в форме (11), когда учитывается возникновение градиента температуры $\frac{dT}{dx}$ и его влияние на плотность теплового потока q :

$$dq = \frac{\partial q}{\partial T_w} dT_w + \frac{\partial q}{\partial (dT/dx)} \frac{dT}{dx} + \frac{\partial q}{\partial T_\infty} dT_\infty. \quad (11)$$

Необходимо задать функции, описывающие частные производные. Если принять, что каждая из частных производных равна некоторой постоянной:

$$\frac{\partial q}{\partial T_w} = k_5, \quad \frac{\partial q}{\partial (dT/dx)} = k_6, \quad \frac{\partial q}{\partial T_\infty} = k_7,$$

то решением (11) при условии $q = 0$ $dT/dx = 0$ является выражение

$$q = k_6 \frac{dT}{dx}. \quad (12)$$

Таким образом, мы пришли к закону Фурье (12). В задаче Ньютона — Рихмана (1) предполагается, что разность температур $dT = T_w - T_\infty$ фиксируется на определенном конечном расстоянии $dx = x - 0 = x = const$. Получается, что

$$q = const(T_w - T_\infty) = \alpha(T_w - T_\infty). \quad (13)$$

Из закона Фурье (12) в рассматриваемых условиях следует закон охлаждения Ньютона — Рихмана (1), (13).

Обратим внимание, что при решении задач конвективного теплообмена в каналах для аналитического определения значений коэффициента теплообмена α в условиях вынужденной конвекции как раз приравнивают выражение (12) к выражению (13). Представляется, что при конвективном теплообмене перенос тепловой энергии связан со скоростью движения среды. Соответственно в уравнение, описывающее конвективный перенос энергии, должна входить скорость.

Общая энергия, переносимая выделенным элементом среды, включает кинетическую энергию, потенциальную внутренних сил и тепловую (внутреннюю энергию выделенного элемента единицы объема движущейся среды). Плотность потока внутренней энергии (именно она нас интересует в данной ситуации) из термодинамических соображений может быть определена по соотношению

$$q = \rho \cdot c_p \cdot T \cdot v. \quad (14)$$

Здесь ρ — плотность среды переносимого элементарного объема ($\text{кг}/\text{м}^3$), c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении ($\text{Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}$), T — температура элемента среды (К), v — скорость движения среды ($\text{м}/\text{с}$).

Если учесть конвективный перенос энергии в задаче Ньютона — Рихмана, то, помимо молекулярного переноса, выражаемого законом Фурье (12), следует учесть конвективный — равенство (14). Формально это означает, что плотность теплового потока является функцией не только градиента температуры, но и самой температуры, а также скорости движения среды, т. е. $q = q(dT/dx, T, v)$. Выражение (2) приобретает вид

$$dq = \frac{\partial q}{\partial T} dT + \frac{\partial q}{\partial(dT/dx)} \frac{dT}{dx} + \frac{\partial q}{\partial v} dv. \quad (15)$$

Для решения уравнения (15) следует записать в явном виде выражения для частных производных. Если принять их линейными:

$$\frac{\partial q}{\partial T} = k_8, \quad \frac{\partial q}{\partial(dT/dx)} = k_6, \quad \frac{\partial q}{\partial v} = k_9,$$

то решение (15) при естественных условиях отсутствия теплообмена, если нет градиента температуры и обдува поверхности воздухом, т. е. $q = 0$ при $\partial T/\partial x = 0$ и $v = 0$, можно записать в виде

$$q = k_6 \frac{dT}{dx} + k_9 v. \quad (16)$$

Из решения следует, что при отсутствии конвективного переноса передача тепла осуществляется путем теплопроводности.

Однако линейные зависимости для частных производных лишь приближенно описывают перенос тепловой энергии даже в случае задачи Ньютона — Рихмана. Здесь возможны различные варианты. Например, при отсутствии конвекции, если частная производная от плотности теплового потока по градиенту температуры является не линейной функцией, а экспоненциальной, в которой L и γ некоторые постоянные:

$$\frac{\partial q}{\partial(dT/dx)} = L \cdot \exp(\gamma dT/dx), \quad (17)$$

интегрирование уравнения (15) при соответствующих начальных условиях ($q=0$, если $dT/dx=0$) приводит к выражению

$$q = \frac{L}{\gamma} \left[\left(\exp \gamma \frac{dT}{dx} \right) - 1 \right]. \quad (18)$$

Если показатель экспоненты мал (небольшие градиенты температуры), то, представляя экспоненту в виде линейного ряда, приходим к выражению (12), что соответствует задаче Ньютона — Рихмана при фиксированных значениях температуры помещения и координаты x , т. е. закону охлаждения Ньютона — Рихмана.

При наличии конвекции, но не линейном изменении плотности теплового потока по температуре и градиенту температуры решение будет иным. Можно рассмотреть и другие задачи, когда одни частные производные постоянны, а другие не линейны. Здесь хотелось бы обратить внимание еще на один случай теплообмена.

Обычно при расчете теплообмена влияние скорости потока среды учитывается в виде степенной зависимости с показателем степени, равным единице или меньше. Представляется, что скорость движения среды неоднородно влияет на интенсивность теплообмена. При малых значениях скорости ее увеличение приводит к увеличению интенсивности процесса теплообмена, т. к. в соответствии с выражением (14) увеличивается конвективный перенос энергии. Однако ввиду ограниченности длины поверхности теплообмена может наступить момент, когда при увеличении скорости время взаимодействия потока с поверхностью теплообмена будет столь мало, что отвод тепла уменьшится. Это означает, что должна существовать оптимальная скорость отвода тепловой энергии. А функция, учитывающая влияние скорости, может описываться параболой, имеющей максимум.

Формализуем сказанное в виде

$$\frac{\partial q}{\partial(dT/dx)} = L \cdot \exp(\gamma dT/dx), \quad \frac{\partial q}{\partial v} = (D - 2Av) \quad \text{и} \quad (19)$$

$$dq = L \cdot \exp(\gamma dT/dx) \frac{dT}{dx} + (D - 2Av) dv.$$

Интегрирование (19) при условиях $q=0$, если $dT/dx=0$ и $v=0$, позволяет записать решение в виде

$$q = \frac{L}{\gamma} \cdot \left[\left(\exp \gamma dT/dx \right) - 1 \right] + (Dv - Av^2). \quad (20)$$

При отсутствии конвекции и малых градиентах температуры выражение (20) переходит в (12), что при фиксированной неизменной температуре T_{∞} равносильно закону охлаждения Ньютона — Рихмана (1).

В задаче Ньютона — Рихмана объем нагреваемой системы столь велик, а тепловая мощность источника столь мала, что T_{∞} не меняется, т. е. можно

говорить о процессе переноса энергии от источника к неограниченному объему. Даже в этом относительно простом случае теплообмена выражение для поверхностной плотности теплового потока в отличие от закона (1) принимает различные формы.

На основании изложенного можно утверждать, что закон охлаждения Ньютона — Рихмана (1) является линейной аппроксимацией более сложного закона. Примерно те же выводы получены в работе [2] исходя из других соображений. Математическая структура закона не совсем согласуется с физическими и математическими принципами. В предельном случае он описывает передачу тепла только теплопроводностью. Для описания передачи тепла в реальных условиях и тем более конвекцией выражение (1) должно быть заменено другим.

Еще более сложным является описание теплообмена в ограниченном объеме (в каналах, трубах), когда источник тепла предназначен для изменения температуры движущейся среды. В этом случае само понятие температуры окружающей среды отличается от принятого в данном исследовании. Описание конвективного теплообмена должно отличаться от выражения (1).

В заключение отметим: в законе охлаждения Ньютона — Рихмана (1) впервые обращено внимание на то, что поток тепла определяется разностью температур источника и приемника тепла. И это в то время (начало XVIII в.), когда еще не были сформированы понятия «количество тепла» и «температура». Схвачена суть процесса. Позже (первая четверть XIX в.) Фурье было уточнено, что важно распределение температуры по пространству — градиент температуры, а не только разность температур источника и приемника. В XX в. предприняты попытки использовать величину, именуемую коэффициентом теплообмена α из закона (1), для расчета конвективного теплообмена. Была разработана теория подобия применительно к явлениям теплообмена. При этом не обращалось внимание на то, что коэффициент теплообмена не является физической величиной. Можно полагать, что в текущем, XXI в. для описания теплообмена будут использоваться величины и уравнения, соответствующие физике явления.

Библиографический список

1. Аерханов Р. А., Драганов В. Х. Теплотехника. М. : Энергоиздат, 2006. 432 с.
2. Давидзон М. И. О законе охлаждения Ньютона — Рихмана // Вестн. Иван. гос. ун-та. Сер.: Естественные, общественные науки. 2010. Вып. 2. С. 70—75.
3. Петухов Б. С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М. : Энергия, 1967. 411 с.
4. Рихман В. Труды по физике. М. : Изд-во АН СССР, 1956. 711 с.
5. Теплотехника / под ред. В. Н. Луканина. М. : Высш. шк., 2009. 671 с.
6. Cao E. Heat Transfer in Process Engineering. McGraw Hill, 2010. 568 p.
7. Fundamentals of Heat and Mass Transfer / F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman et al. 6th ed. Toronto, etc. : John Wiley & Sons, 2007. 997 p.
8. International Encyclopedia of Heat and Mass Transfer / ed. by G. F. Hewitt, G. L. Shires, Y. V. Polezhaev. Boca Raton ; New York : CRC Press, 1997. 1312 p.
9. Latif M. J. Heat Transfer Essentials : a Textbook. Begell House Inc., 2002. 235 p.

ЮБИЛЕИ

Сергей Владимирович Пухов



3 июня 2012 года исполнилось 60 лет декану математического факультета, заведующему кафедрой вычислительной и прикладной математики Сергею Владимировичу Пухову.

Преподаватели, сотрудники и студенты Ивановского государственного университета сердечно поздравляют Сергея Владимировича с замечательным юбилеем и желают ему крепкого здоровья, счастья и творческих успехов во всех сферах деятельности.

ЭПОХА ПУХОВА

(Десять лет спустя)

Десять лет назад автором этих строк была найдена (и вынесена в заголовок предыдущей юбилейной статьи) весьма обязывающая характеристика периода с 1989 по 2002 год в истории математического факультета ИвГУ. Этот период был назван эпохой Пухова. Данное определение, хоть и было спровоцировано удачным созвучием (внутренней рифмой), по сути, комплиментарным не являлось. Оно было констатацией общепризнанного факта.

Теперь к указанному периоду добавилось целое десятилетие, и адекватность исторической формулировки стала еще более очевидной. В вузовском фольклоре бытует уравнение: «декан = полфакультета». В нашем случае доля истины в этой шутке весьма солидна.

Без внимания и участия Сергея Владимировича не обходится ни одно сколько-нибудь значимое событие в факультетской жизни, будь то выбор и

закупка мебели для лабораторий, студенческий капустник «Матфаков день» или олимпиада школьников. Декан привык вникать во все.

И администрация университета, разумеется, не может не учитывать уникальный многолетний опыт С. В. Пухова, не прислушиваться к его вескому и весомому слову. Сергей Владимирович обладает удивительным «чувством документа», видит насквозь лукавые словесные конструкции и скрывающиеся за ними реальные опасности — как для управляющих структур, так и для рядовых исполнителей (преподавателей), на чьи плечи, в конечном счете, неизменно ложатся все новации и реформы, регулярно затеваемые высокими чиновниками от образования.

Десять лет назад казалось, что худшее для высшей школы уже позади. В частности, была уверенность, что на волне компьютеризации математические направления и специальности подготовки стяжают достойное финансирование и соответствующий приток абитуриентов. Этим ожиданиям, к сожалению, не суждено было сбыться. Политика превращения (перерождения) системы народного просвещения в систему образовательных услуг дала скорые и печальные результаты.

Можно спорить, объективную или нет оценку знаний школьников дает ЕГЭ. Но важнее другое: внедрение этого «средства от коррупции» привело к необратимым мутациям в среднем образовании. В старших классах обучение как приобщение к знаниям и наукам оказалось замещено натаскиванием на конкретные задания, дрессурой.

Например, ранее некоторая (не очень большая, но значимая) часть школьников неизменно проникалась красотой математического мира и сознательно выбирала для себя эту специальность. При новом подходе «все математическое» начинает восприниматься большинством ребят лишь как препятствие или даже — как средство изощренного истязания (на пути к вождельным успехам и доходам). Вместо восхищения кристаллизуется отвращение. (И не стоит думать, что так обстоит дело только с математикой.)

Даже те редкие дети, которые (благодаря генетике или под влиянием увлеченного учителя) все-таки оказываются сориентированными на математику (физику, естественные или инженерные науки), вынуждены бывают (по настоянию родителей или по собственному раннему разумению) толпиться у дверей «денежных» факультетов, там, где набираются десятки и сотни заявлений на место.

Таковы жесткие реалии нового десятилетия эпохи Пухова.

Факультет — насколько это возможно в такой ситуации — борется: и за свое существование, и за будущее отечественной высшей школы, за будущее математики. Развивается, совершенствуется и видоизменяется структура реализуемых на факультете образовательных программ. В частности, факультет планирует открытие с нового учебного года вновь введенной в номенклатуру математической специальности.

И конечно, ключевая роль в этом сложном процессе по-прежнему принадлежит декану. Нельзя сказать, что она дается Сергею Владимировичу легко. Человеку прямому и бескомпромиссному трудно взаимодействовать со средой, которая где-то лукава, где-то не брезгует «разумной халтурой».

Особенно тяжело перевоспитывать случайную молодежь, которая попадает на факультет лишь благодаря отсутствию конкурса и совершенно не нацелена на приобретение знаний.

Однако авторитет лидера, впервые избранного на должность в далеком 1989 году и уже четырежды переизбиравшегося, дорогого стоит. Этот авторитет дает, в частности, Сергею Владимировичу возможность осознанно и планомерно готовить смену. На протяжении двух последних деканских сроков подготовке кадрового резерва уделялось самое пристальное внимание. Надежные дублеры подобраны, они уже посвящены во все факультетские проблемы, активно участвуют в организационных мероприятиях, в планировании учебного процесса, в профориентационной работе.

Между прочим, не только родной факультет, но и родная кафедра вычислительной и прикладной математики настоятельно требует постоянного внимания декана. Благодаря стремительной и всепоглощающей, порой даже хаотической и турбулентной компьютеризации именно эта кафедра оказалась на переднем крае преобразований и обновлений.

Сменилась на обратную пропорция между математиками и компьютерщиками в цифрах планового набора на факультет. А с кадрами — как обычно: они вроде бы и есть, молодые, знающие, энергичные, но кто пойдет на такую зарплату? Удивительно, но и эта проблема в какой-то степени разрешается. (До сих пор еще находятся люди, в которых уживаются любовь к математике, страсть к компьютерным наукам и отсутствие вожделения к «быстрым» деньгам.)

Есть такой признак старения кафедры — отсутствие в штате ассистентов. С этим сейчас на кафедре ВиПМ полный порядок: она имеет самый молодой на факультете контингент и неплохие перспективы кадрового роста.

Задача управления факультетом в условиях жестких экономических ограничений (стимулирование — только отрицательное) и дефицита «сырья» (абитуриентов мало, мотивированных — еще меньше) представляется похожей на математическую задачу *многокритериальной оптимизации*. Эта тематика остается одной из любимейших у Сергея Владимировича как ученого-математика.

Несколько слов о жизненном пути С. В. Пухова, его университетах. Ивановский школьник прошел все ступеньки советской «лестницы в науку»: математические кружки и олимпиады, юношескую математическую школу, физико-математический интернат при МГУ, собственно МГУ — «величавую крепость науки». Помните «Песню московских студентов» А. Новикова на стихи Л. Ошанина?

*От весеннего ветра звенит голова,
Разбежались бульваров зеленые ленты.
Здравствуй, наша Москва, молодая Москва,
Здравствуй, лучшая в мире столица студентов!*

Школьнику и студенту Сергею доводилось запросто, дружески и неформально (так тогда было принято) общаться с выдающимися математиками современности (А. Н. Колмогоровым, В. И. Арнольдом и другими). Он быстро нашел свою стезю в науке, получил (под руководством В. М. Тихомирова) интересные и весомые результаты в пограничной области между функциональным анализом и геометрией, защитил кандидатскую диссертацию, накопив к этому времени множество новых, не вошедших в кандидатскую работу идей. Новые идеи относились, в частности, к *теории экстремальных задач*, бурно развивающейся дисциплине, которая имеет важные

взаимосвязи как с функциональным анализом, так и с геометрией и, кроме того, нетривиальные (можно сказать — интригующие) нематематические приложения.

Эти идеи, планы и наработки в своем дальнейшем развитии продолжают питать математическое творчество С. В. Пухова, причем ему удается не только реализовать их в форме научных статей, но также обогащать ими общие и специальные курсы, читаемые им для студентов факультета. Лучшие ученики и ученицы Сергея Владимировича выходят в своих курсовых и дипломных работах на передний край современных исследований, становятся соавторами научного руководителя.

«Многокритериальная оптимизация — это процесс одновременной оптимизации двух или более конфликтующих целевых функций в заданной области определения». Такова формулировка из Википедии. Добавим к ней, что задачи в данной области, благодаря своей «встроенной» противоречивости, очень близки к реальной жизни и именно потому являются захватывающим объектом для исследования.

Юбиляр — в расцвете творческих сил, уверенно держит руку на пульсе факультетской жизни, продолжает свою многотрудную, многоаспектную, многокритериальную деятельность: научную, методическую, организационную, воспитательную (и т. д., по всем пунктам пресловутого индивидуального плана).

Хотелось бы искренне пожелать ему успехов и радостей, как простых человеческих, так и непростых — научных и организационных.

Н. И. Яцкин,
профессор кафедры алгебры и математической логики

Сведения об авторах

- АБДУЛЛАЕВ Махрам Гасанович** доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой естественных наук, Филиал Ивановского государственного университета в г. Дербенте.
mahram-igu@rambler.ru
- АБДУЛЛАЕВА Зульфия Шамильевна** старший преподаватель кафедры естественных наук, Филиал Ивановского государственного университета в г. Дербенте.
mahram-igu@rambler.ru
- АЗАРОВ Дмитрий Николаевич** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры алгебры и математической логики, Ивановский государственный университет.
azarov@ivanovo.ac.ru
- АЛТЫНБЕКОВА Куляш Анесовна** кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского».
kulaltyn@mail.ru
- АУЕЗХАНОВА Асемгуль Сейтхановна** кандидат химических наук, младший научный сотрудник, АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского».
a.assemgul@mail.ru
- БАРИНОВА Марина Олеговна** кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, Ивановский государственный университет.
nayka@list.ru
- БЕЛОВ Александр Сергеевич** доктор физико-математических наук, профессор кафедры математического анализа, Ивановский государственный университет.
asbel@ivanovo.ac.ru
- ВАРЛАМОВА Ирина Александровна** студентка магистратуры математического факультета, Ивановский государственный университет.
ira_sunny_1990@mail.ru
- ГИРИЧЕВ Георгий Васильевич** доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физики, Ивановский государственный химико-технологический университет.
girichev@isuct.ru
- ГИРИЧЕВА Нина Ивановна** доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, Ивановский государственный университет.
n.i.giricheva@mail.ru
- ГОЛЬЦОВ Дмитрий Владимирович** студент магистратуры математического факультета, Ивановский государственный университет.
goltsov_89@mail.ru
- ГУДОВЩИКОВА Алена Степановна** студентка магистратуры математического факультета, Ивановский государственный университет.
alen_ka_iv@mail.ru

- ДАВИДЗОН Михаил Иосифович** кандидат технических наук, профессор кафедры общей физики и методики преподавания, Ивановский государственный университет. davese@mail.ru
- ДЖУМЕКЕЕВА Айгуль Иембергеновна** кандидат химических наук, младший научный сотрудник, АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского». jumekeeva@mail.ru
- ЖАРМАГАМБЕТОВА Алима Кайнекеевна** доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией, АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского». zhalima@mail.ru
- ЗАМАНБЕКОВА Айгуль Тыныбаевна** кандидат химических наук, младший научный сотрудник, АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского». zamanbekova@bk.ru
- ЗАРИПОВ Владимир Николаевич** кандидат биологических наук, доцент, зав. кафедрой физиологии человека и животных, Ивановский государственный университет. zaripov@ivanovo.ac.ru
- ЗУБАНОВА Евгения Александровна** аспирантка кафедры органической и биологической химии, Ивановский государственный университет. evgesha-kuzka@mail.ru
- ИВАНОВА Юлия Михайловна** аспирантка кафедры органической и биологической химии, Ивановский государственный университет. matilda510@mail.ru
- ИСАЕВ Владимир Анатольевич** доктор биологических наук, профессор, зав. кафедрой зоологии, Ивановский государственный университет. viam_e@mail.ru
- КЛЮЕВ Михаил Васильевич** доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической и биологической химии, декан биолого-химического факультета, Ивановский государственный университет. klyuev@inbox.ru
- КРЫЛОВ Евгений Николаевич** доктор химических наук, профессор кафедры органической и биологической химии, Ивановский государственный университет. enk2000S@yandex.ru
- КУСКОВСКИЙ Леонид Наумович** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экономического анализа и бухгалтерского учета, Ивановский государственный университет. (4932)328770
- МЕДВЕДЕВА Юлия Сергеевна** кандидат химических наук, ведущий документовед кафедры физической химии, Ивановский государственный университет. juliya-l@list.ru

- МИНЕЕВА** кандидат педагогических наук, доцент,
Лариса Юрьевна зав. кафедрой общей биологии и ботаники,
Ивановский государственный университет.
lmin1@mail.ru
- МОЛДАВАНСКИЙ** доктор физико-математических наук,
Давид Ионович профессор, зав. кафедрой алгебры
и математической логики,
Ивановский государственный университет.
moldav@mail.ru
- ПЛЕТЮХИНА** кандидат экономических наук,
Светлана Альбертовна доцент кафедры экономического анализа
и бухгалтерского учета,
Ивановский государственный университет.
svtiv@mail.ru
- РАМАЗАНОВ** кандидат химических наук, научный сотрудник,
Джамалутдин Наджмутдинович Институт нефтехимического синтеза РАН.
ramazanov-d@mail.ru
- РОЗОВ** аспирант кафедры алгебры
Алексей Вячеславович и математической логики,
Ивановский государственный университет.
post-box023@mail.ru
- СОКОЛОВ** кандидат физико-математических наук,
Евгений Викторович доцент кафедры вычислительной
и прикладной математики,
Ивановский государственный университет.
ev-sokolov@yandex.ru
- ТУМАНОВА** аспирант кафедры алгебры
Елена Александровна и математической логики,
Ивановский государственный университет.
helenfog@bk.ru
- ФЕДОРОВ** аспирант кафедры физической химии,
Михаил Сергеевич Ивановский государственный университет.
fms1989@mail.ru
- ХАШИН** кандидат физико-математических наук, доцент
Сергей Иванович кафедры алгебры и математической логики,
Ивановский государственный университет.
khash2@mail.ru
- ЯЦКИН** кандидат физико-математических наук,
Николай Иванович профессор кафедры алгебры
и математической логики,
Ивановский государственный университет.
niiya@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ «ВЕСТНИКА ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА»

1. В журнал принимаются материалы в электронном виде на дискете стандартного формата с приложением одного экземпляра распечатки на белой бумаге.

Максимальный размер статьи — 1,0 авт. л. (20 страниц текста через 1,5 интервала, 30 строк на странице формата А4, не более 65 знаков в строке, выполненного в редакторе Microsoft Word шрифтом Times New Roman или Times New Roman Cyr, кегль 14), сообщения — 0,5 авт. л. (10 страниц).

2. Материал для журнала должен быть оформлен в следующей последовательности: **УДК** (для естественных и технических специальностей), **ББК** (в библиографическом отделе библиотеки ИвГУ); на русском и английском языках: **инициалы и фамилия автора, название материала**, для научных статей — **аннотация** (объемом 10—15 строк), **ключевые слова; текст статьи** (сообщения).

3. Библиографические источники должны быть пронумерованы в алфавитном порядке, ссылки даются в тексте статьи в скобках в строгом соответствии с пристатейным списком литературы. Библиографическое описание литературных источников к статье оформляется в соответствии с ГОСТами 7.1—2003, 7.0.5—2008. В каждом пункте библиографического списка, составленного в алфавитном порядке (сначала произведения на русском языке, затем на иностранном), приводится одна работа. В выходных сведениях обязательно указание издательства и количества страниц, в ссылке на электронный ресурс — даты обращения.

4. Фотографии, прилагаемые к статье, должны быть черно-белыми, контрастными, рисунки — четкими.

5. В конце представленных материалов следует указать полный почтовый адрес автора, его телефон, фамилию, имя, отчество, ученую степень, звание, должность. Материал должен быть подписан всеми авторами.

6. Направление в редакцию ранее опубликованных и принятых к печати в других изданиях работ не допускается.

7. Редакция оставляет за собой право осуществлять литературную правку, корректирование и сокращение текстов статей.

8. Рукописи аспирантов публикуются бесплатно.

ПРАВИЛА РЕЦЕНЗИРОВАНИЯ СТАТЕЙ

1. Статьи авторов, являющихся преподавателями, сотрудниками или обучающимися ИвГУ, принимаются редакционной коллегией соответствующей серии (выпуска) на основании письменного решения (рекомендации) кафедры или научного подразделения ИвГУ и рецензии доктора наук, не являющегося научным руководителем (консультантом), руководителем или сотрудником кафедры или подразделения, где работает автор.

2. Статьи авторов, не работающих и не обучающихся в ИвГУ, принимаются редакционной коллегией соответствующей серии (выпуска) на основании рекомендации их вуза или научного учреждения и рецензии доктора наук, работающего в ИвГУ.

3. Поступившие статьи проходят далее рецензирование одного из членов редколлегии соответствующей серии (выпуска), являющегося специалистом в данной области.

4. Статья принимается к публикации при наличии двух положительных рецензий и положительного решения редколлегии серии (выпуска). Порядок и очередность публикации статьи определяются в зависимости от объема публикуемых материалов и тематики выпуска.

5. В случае отклонения статьи автору направляется аргументированный отказ в письменной (электронной) форме. Авторы имеют право на доработку статьи или ее замену другим материалом.