

1-168

Т. 41 № 10

Азәрбајҹан ССР
Елмләр Академијасы
Академия наук
Азербайджанской ССР

NSS1 0002—3076

МӘРУДЛАЭР
ДОКЛАДЫ

ЧИЛД

XLI

ТОМ



1985

115

ДАН Азерб. ССР публикует краткие сообщения об оригинальных, никогда не опубликованных ранее, результатах научных исследований, представленные академиками АН Азерб. ССР, которые тем самым берут на себя ответственность за научные достоинства представляемой статьи.

В «докладах» не публикуются крупные статьи, механически разделенные на ряд отдельных сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических данных, статьи с описанием промежуточных опытов, без определенных выводов и обобщений, чисто методические статьи, если предлагаемый метод не является принципиально новым, а также статьи по систематике растений и животных (за исключением описания особо интересных для науки находок).

Будучи органом срочной информации, журнал «ДАН Азерб. ССР» принимает и отбирает к печати статьи, объем которых допускает их публикацию в установленные решением Президиума АН Азерб. ССР сроки.

В связи со всеми перечисленными ограничениями отклонение статьи редакцией «Доклады АН Азерб. ССР» означает только, что она не согласуется с требованиями и возможностями этого журнала и не исключает ее публикации в других изданиях:

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала «Доклады АН Азерб. ССР», просит авторов руководствоваться приведенными правилами и надеется, что авторы ознакомятся с ними прежде, чем пришлют статью в редакцию.

Статьи, присланные без соблюдения этих правил, к рассмотрению не принимаются.

1. Статьи, направляемые в редакцию, должны иметь представление члена АН СССР или академика АН Азерб. ССР, если оно требуется (см. выше).

Статьи с просьбой направить их на представление редакцией не принимаются.

2. Статья публикуется по мере поступления. Единственным поводом для внеочередной публикации является исключительная важность сообщения и соображения приоритета. Для этого необходимо специальное решение редколлегии.

3. Как правило, редакция направляет представленные статьи на рецензию.

4. «Доклады» помещают не более трех статей одного автора в год. Это правило не распространяется на членов АН СССР, академиков Академии наук Азерб. ССР.

5. Авторы должны определить раздел, в который следует поместить статью, а также дать индекс статьи по Универсальной десятичной классификации (УДК). К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в двух экземплярах, предназначенный для передачи в один из реферативных журналов ВИНИТИ.

6. В конце статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнено исследование, фамилии всех авторов; а также полный почтовый адрес и номер телефона (служебный и домашний) каждого соавтора.

Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

7. Возвращение рукописи автору на доработку не означает, что статья принята к печати. После получения доработанного текста рукопись вновь рассматривается редколлегией. Доработанный текст автор должен вернуть вместе с первоначальным экземпляром статьи, а также ответом на все замечания. Датой поступления считается день получения редакцией окончательного варианта статьи.

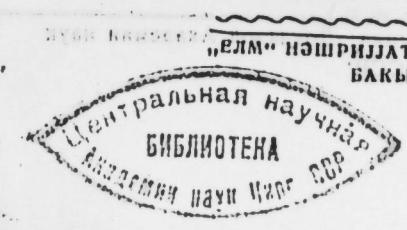
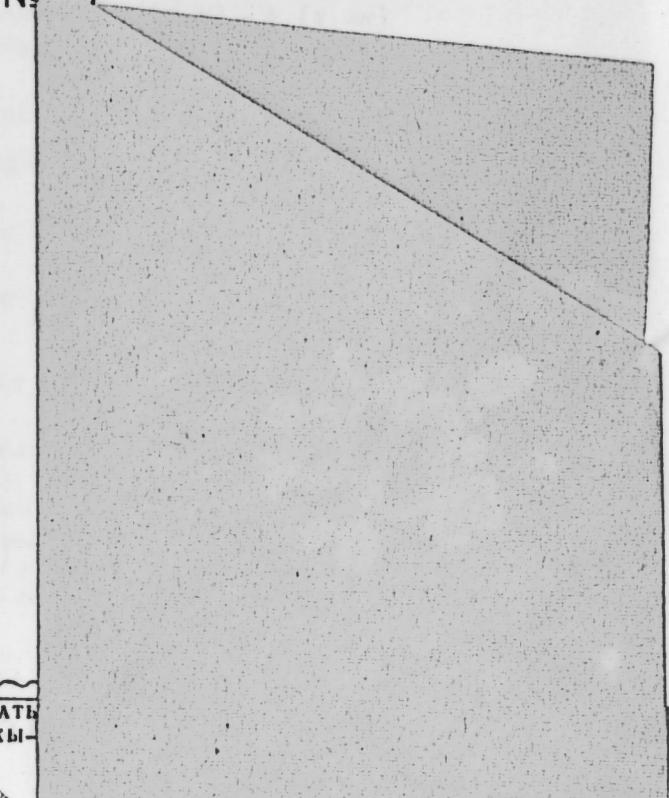
8. В «Докладах» публикуются статьи, занимающие не более 4/5 авторского листа (6 страниц машинописи). В этот объем входят текст, таблицы, библиография (не больше 15 источников) и рисунки, число которых не должно превышать четырех, включая и обозначения «а», «б» и т. д. в том числе вклейки на мелованной бумаге. Вклейки даются только для микрофотографий большого увеличения. Штриховые рисунки (карты, схемы и т. п.) на вклейках не печатаются, а даются на кальке. Текст и графический материал представляются в двух экземплярах. Повторение одних и тех же данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо. Рисунки должны быть выполнены четко, в формате, обеспечивающем ясность передачи всех деталей фотографии представляются на глянцевой бумаге. Подписи к рисункам должны быть напечатаны в 2-х экземплярах через два интервала на отдельной странице. На обороте рисунков мягким карандашом указываются фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

МЭ'РУЗЭЛЭР ДОКЛАДЫ

ТОМ XLI ЧИЛД

№ 10



(Продолжение на третьей странице обложки)

М. БАЙРАМОГЛЫ, Э. М. БАЙРАМОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДВУЧЛЕННОГО УРАВНЕНИЯ
ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА НА ВСЁЙ ОСИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Т. Максудовым)

1. Статья посвящена исследованию спектра самосопряженного уравнения третьего порядка

$$i u_{xxx} + q(x) u = \kappa^3 u, \quad -\infty < x < \infty, \quad (1)$$

Предположим, что $q(x)$ — вещественная функция и $q(x) \in L_1(-\infty, +\infty)$. При этом условии можно показать [1, 2], что уравнение (1) имеет решения $\Phi_0(x; \kappa)$ и $\psi_0(x, \kappa)$, для которых $\Phi_0(x; \kappa) e^{-ix\kappa}$ при $x \rightarrow -\infty$ и $\psi_0(x, \kappa) e^{-ix\kappa} \rightarrow 1$ при $x \rightarrow +\infty$. Функции $\Phi_0(x, \kappa)$ и $\psi_0(x, \kappa)$ являются аналитическими соответственно в областях

$$-\frac{5\pi}{6} \leq \arg \kappa \leq -\frac{\pi}{6}, \quad \frac{\pi}{6} \leq \arg \kappa \leq \frac{5\pi}{6}.$$

Ясно, что уравнение (1) имеет еще решения вида

$$\begin{aligned} \Phi_1(x, \kappa) &= \Phi_0(x, z\kappa), & \psi_1(x, \kappa) &= \psi_0(x, z\kappa), \\ \Phi_2(x, \kappa) &= \Phi_0(x, z^2\kappa), & \psi_2(x, \kappa) &= \psi_0(x, z^2\kappa), \end{aligned}$$

где $z = e^{i\frac{2\pi}{3}}$. Для этих функций областями аналитичности являются следующие области: $-\frac{\pi}{2} \leq \arg \kappa \leq \frac{7\pi}{6}$, $-\frac{\pi}{6} \leq \arg \kappa \leq \frac{\pi}{2}$, $-\frac{\pi}{2} \leq \arg \kappa \leq \frac{\pi}{6}$, $-\frac{7\pi}{6} \leq \arg \kappa \leq -\frac{\pi}{2}$.

Будем предполагать, что $q(x)$ удовлетворяет следующему условию:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\alpha|x|} |q(x)| dx < \infty \text{ для любого } \alpha > 0. \quad (2)$$

Лемма. Если $q(x)$ удовлетворяет условию (2), то все функции $\Phi_i(x, \kappa)$ и $\psi_i(x, \kappa)$, $i = 0, 1, 2$, являются целыми.Пусть L — множество функций $u \in L_2(-\infty, +\infty)$, которые дважды дифференцируемы, и вторые производные являются абсолютно непрерывными, кроме того, $i u_{xxx} + q(x) u \in L_2(-\infty, +\infty)$. Обозначим через L оператор в $L_2(-\infty, +\infty)$ с областью определения D и действующий по формуле

$$Lu = i u_{xxx} + q(x) u.$$

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Э. Ю. Салаев (главный редактор), Г. Б. Абдуллаев, М. Т. Абасов,
В. С. Алиев, Г. А. Алиев, Дж. А. Алиев, И. Г. Алиев,
Дж. Б. Гулиев, Н. А. Гулиев, М. З. Джабаров, Ф. Г. Максудов,
А. А. Надиров, Ю. М. Сенцов (зам. главного редактора),
М. А. Усейнов, Г. Г. Зейналов (ответств. секретарь).

© Издательство «Элм» 1985

Теорема 1. Если функция $q(x)$ удовлетворяет условию (2), то непрерывный спектр оператора L покрывает всю действительную ось и, кроме того, на непрерывном спектре может появляться конечное число собственных значений.

Заметим, что появление собственных значений на непрерывном спектре усложняет изучение разрешимости соответствующего уравнения Липпмана-Швингера, которое играет важную роль в теории рассеяния. Поэтому возникает вопрос, для каких классов потенциалов существует дискретный спектр. Нами доказана следующая

Теорема 2. Если $q(x)$ — ступенчатая функция, то дискретный спектр оператора L отсутствует.

II. Теперь выясним поведение матриц монодромии, когда имеются собственные значения оператора L .

При условии (2) $\{\Phi_0, \Phi_1, \Phi_2\}$ и $\{\psi_0, \psi_1, \psi_2\}$ являются фундаментальными решениями уравнения (1). Поэтому можно писать:

$$\Phi_0(x, \kappa) = a_{00}(\kappa) \psi_0(x, \kappa) + a_{01}(\kappa) \psi_1(x, \kappa) + a_{02}(\kappa) \psi_2(x, \kappa),$$

$$\Phi_1(x, \kappa) = a_{10}(\kappa) \psi_0(x, \kappa) + a_{11}(\kappa) \psi_1(x, \kappa) + a_{12}(\kappa) \psi_2(x, \kappa),$$

$$\Phi_2(x, \kappa) = a_{20}(\kappa) \psi_0(x, \kappa) + a_{21}(\kappa) \psi_1(x, \kappa) + a_{22}(\kappa) \psi_2(x, \kappa).$$

Пусть κ — отрицательное вещественное число. Тогда из поведения функций $\varphi_i(x, \kappa)$ и $\psi_i(x, \kappa)$, $i = 0, 1, 2$, на бесконечности видно, что $\Phi_1(x, \kappa)$ и $\Phi_2(x, \kappa)$ являются убывающими, а $\Phi_0(x, \kappa)$ и $\psi_1(x, \kappa)$ — возрастающими решениями. Поэтому собственные значения оператора L являются общими нулями коэффициентов $a_{10}(\kappa)$ и $a_{11}(\kappa)$.

Используя свойства матриц монодромии A , можно показать, что в этом случае матрица A имеет следующий вид:

$$A = \begin{vmatrix} a_{00} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{12} \\ 0 & a_{21} & 0 \end{vmatrix}.$$

III. Выведем интегральное уравнение для ограниченных решений уравнения (1). Обозначим через $G_\kappa(x, y)$ функцию Грина оператора, порожденного выражением $i \frac{d^3}{dx^3}$. Легко видеть, что она имеет вид

$$G_\kappa(x, y) = \begin{cases} \frac{iz^2}{3\kappa^2} e^{i\kappa z^3(x-y)}, & -\infty < x < y, \\ -\frac{i}{3\kappa^2} e^{i\kappa(x-y)} - \frac{iz}{3\kappa^2} e^{i\kappa z^3(x-y)}, & y < x < \infty. \end{cases}$$

$$\text{при } 0 \leq \arg \kappa \leq \frac{\pi}{3},$$

$$G_\kappa(x, y) = \begin{cases} \frac{iz}{3\kappa^2} e^{i\kappa z^3(x-y)} + \frac{i^2}{3\kappa^2} e^{i\kappa z^3(x-y)}, & -\infty < x < y, \\ -\frac{i}{3\kappa^2} e^{i\kappa(x-y)} & , y < x < \infty, \end{cases}$$

$$\text{при } \frac{\pi}{3} \leq \arg \kappa \leq \frac{2\pi}{3}.$$

Теорема 3. Любое ограниченное решение уравнения (1) удовлетворяет следующему уравнению;

$$u(x, \kappa) = e^{i\kappa x} - \int_{-\infty}^{\infty} G_\kappa(x, y) q(y) u(y, \kappa) dy. \quad (3)$$

Уравнение (3) называется уравнением Липпмана-Швингера.

Если дискретный спектр отсутствует, то уравнение (3) имеет единственное ограниченное решение. В этом случае можно построить функцию рассеяния

$$u_+ = \lim_{x \rightarrow \infty} u(x, \kappa) = e^{i\kappa x} - \frac{i}{3\kappa^2} e^{i\kappa x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\kappa y} q(y) u(y, \kappa) dy,$$

$$u_- = \lim_{x \rightarrow -\infty} u(x, \kappa) = e^{i\kappa x}.$$

$$S = u_+ (u_-)^{-1} = 1 - \frac{1}{3\kappa^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\kappa y} q(y) u(y, \kappa) dy.$$

Литература

1. Kaip D. U.—Stud. in appl. Math., 1980; vol. 62. 2. Caudrey P. J.—Phys. lett., 1980, vol. 79 A, № 4.

Институт математики и механики АН АзССР

Поступило 27. IX 1984

М. Бајрамоглу, Е. М. Бајрамов

ҮЧТӘРТИБЛИ ИКИҢДЛИ ДИФЕРЕНСИАЛ ОПЕРАТОРЛАРЫН БҮТҮН ОХДА СПЕКТРАЛ ХАССӘЛӘРИ

Мәгәләдә өз-өзүңә гошма үчтәртибли дифференциал операторун бә'зи спектрал хассәләри өյрәнилмешдир.

M. Bayramoglu, E. M. Bayramov

SPECTRAL PROPERTIES OF BINOMIAL EQUATION OF THIRD ORDER ON ALL AXIS

Some spectral properties of self-adjoint differential operator of third order are studied on all axis.

Акад. АН АзССР Ф. Г. МАКСУДОВ, С. Г. ВЕЛИЕВ

О РАЗРЕШИМОСТИ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДИРАКА
НА ВСЕЙ ОСИ

Рассмотрим уравнение Дирака

$$\begin{aligned} Bu'(x) + Q(x)y(x) &= \lambda y(x) \\ (-\infty < x < \infty). \end{aligned} \quad (1)$$

здесь

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad Q(x) = \begin{pmatrix} p(x) & q(x) \\ q(x) & -p(x) \end{pmatrix}, \quad y(x) = \begin{pmatrix} y_1(x) \\ y_2(x) \end{pmatrix},$$

а $p(x), q(x)$ —действительные функции, непрерывные в каждом конечном интервале.Обозначим через $\varphi_1(x, \lambda) = \begin{pmatrix} \varphi_{11}(x, \lambda) \\ \varphi_{12}(x, \lambda) \end{pmatrix}$ и $\varphi_2(x, \lambda) = \begin{pmatrix} \varphi_{21}(x, \lambda) \\ \varphi_{22}(x, \lambda) \end{pmatrix}$ решения уравнения (1), удовлетворяющие начальным условиям

$$\varphi_{11}(0, \lambda) = \varphi_{22}(0, \lambda) = 1, \quad \varphi_{12}(0, \lambda) = \varphi_{21}(0, \lambda) = 0$$

Известно [1], что каждому уравнению вида (1) отвечает не менее одной неубывающей эрмитовой матричной функции $R^*(\lambda) = \|\rho_{jk}(\lambda)\|$ ($j, k = 1, 2$), порождающей формулы обращения и равенство Парсеваля, которое для произвольной гладкой фанитной вектор-функции $f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x) \\ f_2(x) \end{pmatrix}$ имеет следующий вид:

$$F_j(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j(x, \lambda) f^T(x) dx \quad (j = 1, 2),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{j,k=1}^2 F_j(\lambda) F_k(\lambda) d\rho_{jk}(\lambda),$$

где знак T означает транспонирование.

Будем называть

$$R(\lambda) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(\lambda) & \rho_{12}(\lambda) \\ \rho_{12}(\lambda) & \rho_{22}(\lambda) \end{pmatrix} \quad (-\infty < \lambda < \infty) \quad (2)$$

спектральной матрицей-функцией уравнения (1). Обратная задача Дирака на всей оси по спектральной матрице-функции состоит в восстановлении $Q(x)$ по матрице-функции $R(\lambda)$.

Эта задача для уравнения Штурма-Лиувилля впервые изучалась в работе А. Ш. Блоха [3], в которой, однако, имелся существенный пробел, восполненный позже Ф. С. Рофе-Бекетовым [4]. М. Г. Гасымовым и Б. М. Левитаном [5] рассмотрена задача определения уравнения Дирака по соответствующей спектральной функции. В [6] получен следующий результат.

Теорема 1. Для того чтобы неубывающая действительная матрица-функция (2) соответствовала уравнению (1), необходимы и достаточны следующие условия:

а) для $\operatorname{Im} z > 0$ функции

$$M_{11}(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-N}^N \frac{d\rho_{11}(\lambda)}{\lambda - z} \quad (i = 1, 2),$$

$$M_{22}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{\lambda - z} - \frac{\lambda}{1 + \lambda^2} \right) d\rho_{22}(\lambda) + a,$$

где a определено условием

$$M_{12}(z) \rightarrow 0 \text{ при } z \rightarrow i\infty,$$

удовлетворяют тождеству

$$M_{11}(z) \cdot M_{22}(z) - M_{12}^2(z) = -\frac{1}{4};$$

б) функции $m_1(z), m_2(z)$, определенные равенствами

$$m_1(z) = \frac{\frac{1}{2} - M_{12}(z)}{M_{22}(z)} = \frac{M_{11}(z)}{\frac{1}{2} + M_{12}(z)},$$

$$m_2(z) = -\frac{\frac{1}{2} + M_{12}(z)}{M_{22}(z)} = \frac{M_{11}(z)}{\frac{1}{2} - M_{12}(z)},$$

являются функциями класса N , а потому формулой обращения Стильеса

$$\rho_j(\mu) - \rho_j(\nu) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mu}^{\nu} \operatorname{Im} m_j(\lambda + i\epsilon) d\lambda$$

определяются некоторые неубывающие функции $\rho_1(\lambda)$ и $\rho_2(\lambda)$, которые являются спектральными функциями задачи Дирака на полуправой $(0, \infty)$ с граничным условием $y_2(0) = 0$.В настоящей статье рассматривается обратная задача для уравнения Дирака на всей оси в случае, когда элементы $\rho_{11}(\lambda), \rho_{12}(\lambda), \rho_{22}(\lambda)$ спектральной матрицы-функции $R(\lambda)$ суть алгебраические функции на двулистой римановой поверхности.

Аналогичная задача для уравнения Штурма-Лиувилля решена в работе Б. М. Левитана [2].

Зададим на вещественной оси произвольно 2 пточек $\alpha_1 < \beta_1 < \dots < \alpha_n < \beta_n$.Интервалы $(\alpha_1, \beta_1), \dots, (\alpha_n, \beta_n)$ будем называть лакунами, а дополнительные интервалы вещественной оси—спектром и обозначать одной буквой E . Положим $F(\lambda) = (\lambda - \alpha_1)(\lambda - \beta_1) \dots (\lambda - \alpha_n)(\lambda - \beta_n)$. Далее предположим, что заданы два вещественных многочлена

$$P(\lambda) = \lambda^n + \dots, \quad G(\lambda) = \lambda^n + \dots,$$

и пусть в интервалах спектра знаки этих многочленов совпадают, а на последовательности интервалов спектра знаки каждого из них

чредуются. Наконец, пусть задан вещественный многочлен $S(\lambda)$ степени $\leq (n-1)$.

Допустим, что

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{11}(\lambda)}{d\lambda} &= \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\mathbf{P}(\lambda)}{\pm \sqrt{F(\lambda)}}, & \lambda \in E, \\ 0, & \lambda \notin E, \end{cases} \\ \frac{d\rho_{12}(\lambda)}{d\lambda} &= \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{S(\lambda)}{\pm \sqrt{F(\lambda)}}, & \lambda \in E, \\ 0, & \lambda \notin E, \end{cases} \\ \frac{d\rho_{22}(\lambda)}{d\lambda} &= \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{G(\lambda)}{\pm \sqrt{F(\lambda)}}, & \lambda \in E, \\ 0, & \lambda \notin E. \end{cases} \end{aligned} \quad (3)$$

Применяя к нашему случаю теорему 1, можно получить следующий результат.

Теорема 2. Пусть спектральная матрица-функция $R(\lambda)$ задана уравнениями (3). Для разрешимости обратной задачи Дирака необходимо и достаточно, чтобы выполнялось тождество

$$\mathbf{P}(z) \cdot \mathbf{G}(z) - S^2(z) = \mathbf{F}(z). \quad (4)$$

При этом матрица-функция $Q(x)$ определяется из уравнений

$$\operatorname{sgn} x \cdot K(x, y) + F(x, y) + \int_{-x}^x K(x, t) F(t, y) dt = 0 \quad (|y| \leq |x|),$$

$$\begin{aligned} F(x, y) + \delta(x-y) I &= \int_{-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} \cos \lambda x \\ \sin \lambda x \end{pmatrix} (\cos \lambda y \sin \lambda y) d\rho_{11}(\lambda) + \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} \cos \lambda x \\ \sin \lambda x \end{pmatrix} (-\sin \lambda y \cos \lambda y) d\rho_{12}(\lambda) + \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} -\sin \lambda x \\ \cos \lambda x \end{pmatrix} (\cos \lambda y \sin \lambda y) d\rho_{21}(\lambda) + \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} -\sin \lambda x \\ \cos \lambda x \end{pmatrix} (-\sin \lambda y \cos \lambda y) d\rho_{22}(\lambda), \end{aligned}$$

$$Q(x) = K(x, x) B - B K(x, x).$$

Общее решение тождества (4) (при условиях, наложенных ранее на многочлены $\mathbf{P}(\lambda)$ и $Q(\lambda)$) можно получить с помощью следующей элементарной алгебраической леммы.

Лемма. Каковы бы ни были точки $\alpha_1 < \beta_1 < \dots < \alpha_n < \beta_n$ и точки $\xi_k \in [\alpha_k, \beta_k]$, $k = 1, 2, \dots, n$, найдутся точки $\eta_k \in [\alpha_k, \beta_k]$, $k = 1, 2, \dots, n$, такие, что многочлены

$$F(z) = (z - \alpha_1) \dots (z - \alpha_n) (z - \beta_n),$$

$$G(z) = (z - \eta_1) \dots (z - \eta_n),$$

$$P(z) = (z - \xi_1) \dots (z - \xi_n),$$

$$S(z) = P(z) \sum \frac{\pm \sqrt{F(\xi_k)}}{(z - \xi_k) P'(\xi_k)} \quad (5)$$

удовлетворяют тождеству (4). При этом знаки перед корнем в сумме (5) можно выбирать произвольно.

Литература

1. Titchmarsh E. C.—Proc. London Math. Soc., 1961, v.3, p. 11. 2. Левитан Б. М. Дифференц. уравнения с частными производными: Тр. конф. по дифференц. уравнениям и вычислениям (Новосибирск, 1978).—Новосибирск, 1980. 3. Блох А. Ш.—Докл. АН СССР, 1953, т. 42, № 2, с. 209—212. 4. Рофе-Бекетов Ф. С. Теория функций, функциональный анализ и их приложения.—Харьков, 1967, вып. 4, с. 189—197. 5. Гасымов М. Г., Левитан Б. М.—Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 5, с. 967—970. 6. Велиев С. Г. Обратная задача для системы Дирака на всей оси.—Баку, 1972.—с.—Рукопись представлена ИММ АН АзССР. Деп. в ВИНИТИ № 4917-72.

Поступило 2. VIII 1984

Институт математики и механики
АН АзССР

Ф. Г. Максудов, С. Г. Велиев

БҮТҮН ОХДА ДИРАК ТӘРС МӘСӘЛӘСИННИҢ ҺЭЛЛИ ҮАГГЫНДА

Спектрал матрица-функция иккүәрәгли Риман сәттүндә чәбры функция олдугда бүтүн охда Дирак тәннилиүү үчүн тәрс мәсәлә һәллә едилир.

F. G. Maksudov, S. G. Veliev

ON SOLVABILITY OF DIRAC'S INVERSE PROBLEM ON ALL AXIS

Necessary and sufficient conditions of solvability of Dirac's inverse problem in the case, when the elements of spectral matrix-function are algebraic functions on binary Riemann surface, are proved.

Л. А. ХИНКИС

ОБ ИНВАРИАНТНЫХ ОТНОСИТЕЛЬНО СДВИГА ПРОСТРАНСТВАХ ФУНКЦИЙ НА ПОЛУПРОСТОЙ ГРУППЕ ЛИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Г. Максудовым)

Пусть G —связная вещественная полуупростая группа Ли с конечным центром, K —ее максимальная компактная подгруппа. Пусть $G=KAN$ —разложение Ивасавы (см. [1], с. 262), где A и N —соответственно абелева и нильпотентная подгруппы. Через a , H , K обозначим подалгебры Ли G группы G соответствующие подгруппам A , N , K . Будем предполагать, что группа G имеет ранг 1, т. е. вещественная размерность A равна 1.

Пусть $\log : A \rightarrow A$ —отображение, обратное к $\exp : A \rightarrow A$, A^+ —положительная камера Вейля в A (в нашем случае A^+ можно отождествить с полуосью R^+), A^+ —замыкание $\exp(A^+)$, $r \in a^*$ —полусумма (с учетом кратностей) положительных относительно a^+ корней.

Известно, что для $g \in G$ существует, и причем единственное разложение Картана $g = k_1 a k_2$, где $k_1, k_2 \in K$, $a \in A^+$. Обозначим соответствующий элемент $a \in A^+$ через $A(g)$.

Через dg обозначим меру Хаара на G . Пусть p и r —действительные числа, $p > 2$. Введем банахово пространство L_p^r измеримых относительно dg комплекснозначных функций $f(g)$ на G , для которых конечна норма

$$N_p(f) = \left(\int_G |f(g)|^p e^{-rp(\log A(g))} dg \right)^{1/p}.$$

Обозначим через L_κ^p индуктивный предел $\lim_{\kappa \rightarrow \infty} L_\kappa^p$, через L_k^p —подпространство κ -бивариантных функций в L_κ^p .

Пусть E —замкнутое подпространство в L_k^p , инвариантное относительно сдвига $f(g) \mapsto f(g_1, gg_2)$, $g_1, g_2 \in G$, E_k —подпространство всех функций из E , инвариантных относительно двусторонних сдвигов на элементы K . В данной статье приводится описание всех пространств E_k , получаемых таким образом. Сформулированная задача—основной шаг в описании всевозможных пространств E , ранее полученным в [2] для $G = SL_2(R)$ и в [3] для $G = SL_2(C)$.

Для формулировки результата напомним, что если $\mu \in A^*$, $x \in G$, то соответствующая зональная сферическая функция задается формулой

$$\varphi_\mu(x) = \int e^{(i\mu - p X \log H(x))} dK$$

$$(x \in KH(x)N).$$

Теорема. Существует взаимно-однозначное соответствие между подпространствами $E_k \subset L_k^p$, где E —замкнутое бивариантное подпространство в L_k^p , и последовательностями (конечными или бесконечными) комплексных чисел $\{c_n = a_n + ib_n\}$ (допускаются одинаковые c_n), удовлетворяющими условиям:

1. $a_n \geq 0$ при $a_n = 0$, $b_n \geq 0$;
2. при каждом $l > 0$ для тех $c_n = a_n + ib_n$, у которых $|b_n| < l$, после их перенумерования в порядке роста a_n : $0 \leq a_1 \leq a_2 \leq \dots$ выполнено равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_n}{\ln n} = \infty.$$

При этом E_k является замкнутой линейной оболочкой функций

$$\varphi_{c_n} \cdot \frac{\partial}{\partial c} \varphi_c \Big|_{c=c_n}, \dots, \left(\frac{\partial}{\partial c} \right)^{r_n-1} \varphi \Big|_{c=c_n}$$

где φ_μ —зональная сферическая функция, а r_n —количество появлений c_n в последовательности.

В формулировке теоремы A^* естественным образом отождествлено с C .

Автор, пользуясь случаем, выражает свою признательность С. Г. Крейну и П. А. Кучменту за постановку задачи и руководство работой.

Литература

1. Хелгасон С. Дифференциальная геометрия и симметрические пространства.—М.: Мир, 1964, с. 1—533. 2. Рашевский П. К.—Тр./Моск. мат. об-ва, 1979, т. 38, с. 139—185. 3. Платонов С. С.—Тр. семинара по векторному и тензорному анализу. М., 1983, вып. 21, с. 191—258.

Воронежский лесотехнический
институт

Поступило 26. XII 1984

Л. А. Хинкис

ЛИ ЙАРЫМСАДЭ ГРУППУНДА ИНВАРИАНТФӘЗАЛАРЫ ФУНКСИЈАЛАРЫНЫН ЈЕРДӘЈИШМӘСИНӘ ДАИР

Мөгаләдә 1 дәрәчәли ЛИ јарымсадэ группуун фәза функцијаларында спектрал синтезин мөвчүдүйтү проблеми ёйрәниллүр.

Бурада максимал компакт јарымгруппалары функцијаларындан ибарәт фәза јердәјишмәләриндән бөлсөн единлүр.

L. A. Khinkis

ABOUT INVARIANT RELATIVE TO THE TRANSLATION SPACES ON SEMSIMPLE LIE GROUP

In this article we study a problem about existence of spectral synthesis in the space of functions on the semisimple rank 1 Lie group, which is invariant under translations. The description of part of such space, consisting of invariant relative to the maximal compact subgroup functions, is given.

М. А. ГУЛИЕВ

О МОДЕЛИРОВАНИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Г. Ф. Султанозым)

Ряд процессов тепло- и массопереноса описывается дифференциальным уравнением

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{i=1}^n A_i \delta(x - x_i) = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

где a — коэффициент температуропроводности, β — конвективный параметр, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака [1], A_i — тепловая мощность источника, приходящаяся на единицу поверхности. Введение в уравнение (1) дельта-функции хотя и дает возможность постановок новых, более общих краевых задач по сравнению с классическими, однако усложняет получение приближенных решений. В связи с этим возникает необходимость разработки новых методов моделирования [2, 3].

Электрическая схема моделирования уравнения (1) при наличии одного неподвижного источника, включенного на расстоянии $x_1 = (n+1) \Delta x$ от начальной точки $x = 0$, представлена на рис. 1. Со-

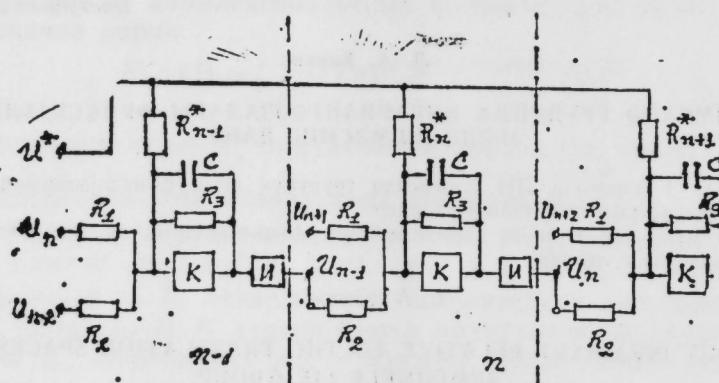


Рис. 1

ответствующее дифференциальное уравнение для этого случая получается следующим образом:

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial T}{\partial x} + A \delta(x - x_1) = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

и может быть сведено к виду [4]

$$a \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \beta \frac{A}{a} [\sigma(x) - \sigma(x - x_1)], \quad (3)$$

где $\sigma(x)$ — единичная функция Хевисайда [1]. Уравнение (3) получено из (2) путем представления последнего в виде двух уравнений с учетом соответствующих краевых условий и замены [4—6];

$$\varphi(x, t) = \begin{cases} T_1 - \frac{A}{a}(x - x_1) & \text{при } 0 \leq x \leq x_1, \\ T_2 & \text{при } x_1 \leq x \leq l. \end{cases} \quad (4)$$

При этом краевые условия для (2) претерпевают соответствующие изменения.

Чтобы показать идентичность уравнений, составленных исходя из закона распределения токов между узловыми точками рис. 1 и конечно-разностного аналога уравнения (3), рассмотрим произвольный, например, блок сетки n . Тогда конечно-разностный аналог уравнения (3) относительно этого блока примет вид

$$\varphi_{n+1} \frac{2a - \beta \Delta x}{2 \Delta x^2} + \varphi_{n-1} \frac{2a + \beta \Delta x}{2 \Delta x^2} - \varphi_n \frac{2a}{\Delta x^2} \approx \frac{d\varphi_n}{dt} - \frac{A}{(n+1)a} \beta. \quad (5)$$

Для указанного блока сетки с применением законов электрической цепи получаем уравнение

$$\left(U_{n+1} - \frac{U_n}{\kappa} \right) \frac{1}{R_1} + \left(U_{n-1} - \frac{U_n}{\kappa} \right) \frac{1}{R_2} = \left(U_n - \frac{U_n}{\kappa} \right) \frac{1}{R_3} + C \frac{d(U_n - \frac{U_n}{\kappa})}{dt} - \frac{U^* - U_n}{R_2}$$

или [3, 6]

$$\frac{U_{n+1}}{R_1} + \frac{U_{n-1}}{R_2} - \frac{U_n}{R_3} = C \frac{dU_n}{dt} - I_1^*. \quad (6)$$

Следовательно, идентичность уравнений (5) и (6) достигается, если критериальные соотношения имеют вид

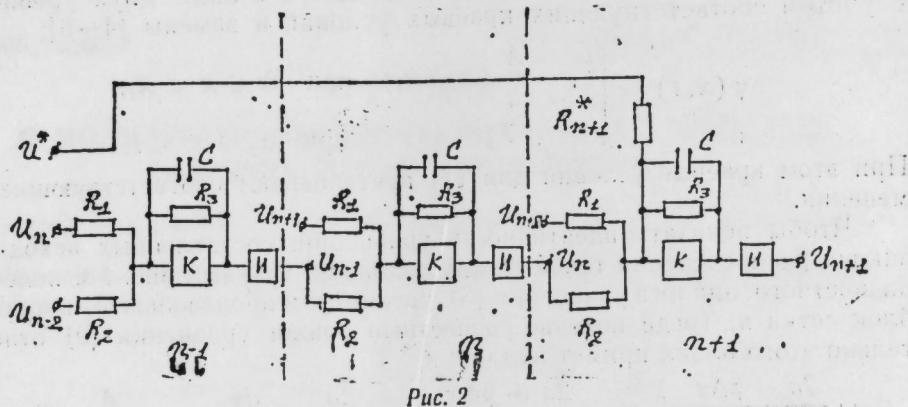
$$\frac{1}{R_1} = \frac{2a - \beta \Delta x}{2 \Delta x^2}, \quad \frac{1}{R_2} = \frac{2a + \beta \Delta x}{2 \Delta x^2}, \\ \frac{1}{R_3} = \frac{2a}{\Delta x^2}, \quad C = 1, \quad I_1^* = \frac{A}{(n+1)a} \beta. \quad (7)$$

Рассмотрим вопросы моделирования уравнения (1) или (2) с применением другой схемы — прямой [5]. Как известно из [5], прямая схема предусматривает моделирование процесса не путем введения новой неизвестной функции в дифференциальное уравнение, а решением его в первоначальном виде, т. е. при наличии в нем слагаемого, содержащего дельта-функцию.

На рис. 2 показана электрическая схема сетки направленного действия (СНД) для моделирования уравнения (2) при наличии одного неподвижного источника, включенного в блоке $n+1$. Для приведенного случая конечно-разностный аналог имеет вид

$$T_{n+2} \frac{2a - \beta \Delta x}{2 \Delta x^2} + T_n \frac{2a + \beta \Delta x}{2 \Delta x^2} - T_{n+1} \frac{2a}{\Delta x^2} \simeq \frac{dT_{n+1}}{dt} - A. \quad (8)$$

В силу законов электрической цепи для блока сетки $n+1$ получаем дифференциальное уравнение



$$\frac{U_{n+2}}{R_1} + \frac{U_n}{R_2} - \frac{U_{n+1}}{R_3} = C \frac{dU_{n+1}}{dt} - \frac{U^* - U_{n+1}}{k^*}$$

или

$$\frac{U_{n+2}}{R_1} + \frac{U_n}{R_2} - \frac{U_{n+1}}{R_3} = C \frac{dU_{n+1}}{dt} - I_2^* \quad (9)$$

Если ток I_2^* принять пропорциональным величине A , то с учетом, например, (7), достигается идентичность уравнений (8) и (9).

Если имеются два источника, включенных соответственно в точках $x = x_1 = \Delta x$ и $x = x_2 = 3\Delta x$, то уравнение (1) принимает вид

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial T}{\partial x} + A_1 \delta(x - x_1) + A_2 \delta(x - x_2) = \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (10)$$

Электрическая схема для моделирования уравнения (10) показана на рис. 3. Здесь нет необходимости подробно останавливаться на выво-

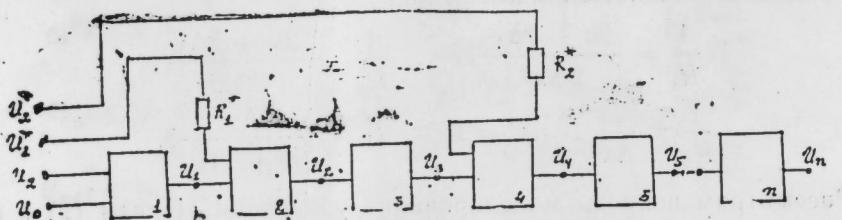


Рис. 3

де критериальных соотношений для установления идентичности конечно-разностного аналога уравнения (10) и уравнения, полученного с применением законов распределения тока в электрической цепи. Отметим лишь, что если имеется конечно-разностный аналог относительно точки $x = x_1$, то слагаемое $A_2 \delta(x - x_2)$ при этом автоматически превращается в нуль, и наоборот [7].

Автор благодарит проф. М. А. Гусейнзаде за внимание к работе.

Литература

- Гусейнзаде М. А., Колосовская А. К. Упругий режим в однопластовых и многослойных системах. — М.: Недра, 1972.
- Карлос У. Моделирующие устройства для решения задач теории поля. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- Гулиев М. А., Бауэр К. К решению задач тепло- и массопереноса с учетом кондуктивного и конвективного потоков. — Докл. АН Венгрии, 1980, с. 363.
- Гулиев М. А. Метод моделирования некоторых процессов тепло- и массопереноса при наличии источников, описываемых дельтафункцией Дирака. — Докл. АН АзССР, 1976, т. XXXII, № 11, с. 14.
- Гулиев М. А. К моделированию физических полей и систем. — Баку: Маариф, 1970.
- Гулиев М. А. Аналоговое моделирование и его применение. — Баку: Маариф, 1977.
- Гулиев М. А. Моделирование нестационарных процессов. — Баку: Маариф, 1982.

Институт кибернетики АН АзССР

Поступило 1. XI. 1983

М. А. Гулиев

ИСТИЛИК ВЭ КҮТЛЭ МУБАДИЛЭСНИН ГЕЈРИ-СТАСИОНАР ПРОСЕССЛЭРИНИН МОДЕЛЛЭШДИРЛМЭСИ ҺАГГЫНДА

Мэголэдэ конвекция вэ мэнбэлэрийн та'сирин нэээрэ алмагла гејри-стасионар процесслэрийн моделлэшдирлмэсийн мэсэлэлэрийн бахылыр вэ ejни заманда мэнбэлэрийн гошуулжмыннын мухтэлиф һаллары учун электрик схемлэри тэклиф едилр.

М. А. Gulyev

ON THE SIMULATION OF NON-STATIONARY PROCESSES OF HEAT AND MASS TRANSFER

The article deals with questions of simulation of non-stationary processes with regard to the influence of sources and convection. The electric circuits are proposed for the different cases of sources starting.

Ш. М. АББАСОВ, К. Р. АЛЛАХВЕРДНЕВ, Г. М. ГАСЫМОВ

ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. И. Алиевым)

Изучение свойств облученных полупроводников, с одной стороны, является удобным способом определения природы дефектов, а с другой — имеет важное прикладное значение для космических исследований. Практически важным, но сравнительно мало исследованным материалом является твердый раствор германия — кремний.

Исследование влияния γ - и электронного облучения твердого раствора $Ge_{1-x}Si_x$ посвящены работы [1—4]. Исходные растворы $Ge_{1-x}Si_x$, содержащие до 2,5 ат. % Si, обладали n -типов проводимости, и потому свойства их как до, так и после облучения мало чем отличались от свойств кристаллов n -Ge.

В настоящей статье приводятся результаты исследования образцов твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$, содержащих до 15 ат. % кремния, обладающих p -типов проводимости и подвергавшихся электронному облучению.

Монокристаллы твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$, содержащие 0, 5, 10 и 15 ат. % Si, получены методом Чохральского. Облучение образцов проводилось на линейном ускорителе при температуре 77 K электронами с энергией 3,5 МэВ.

Измерение коэффициента Холла (R_x) и электропроводности (σ) производилось на установке с применением переменных электрического и магнитного полей в интервале температур 77—500 K до облучения, сразу после облучения и после отжига при 420 K.

Сведения об использованных образцах приведены в таблице.

Образцы облучались таким образом, чтобы отношение интегральной дозы к концентрации носителей тока равнялось ~ 10 . Это условие необходимо при сравнении результатов, полученных для образцов, концентрации носителей которых заметно отличаются [5].

Из экспериментальных температурных зависимостей коэффициента Холла и электропроводности рассчитаны холловские подвижности носителей тока, температурные зависимости которых на всех этапах облучения и отжига приведены на рис. 1, 2, 3. С целью удобства сравнения экспериментальных результатов они на каждом рисунке даны до облучения и после соответствующих отжигов.

На рис. 1 приведены температурные зависимости холловской подвижности, снятые до облучения и сразу после облучения. Как видно из рисунка, для образцов p -типа с 0, 5, 10, 15 ат. % Si подвижность в

диапазоне температур 80—300 K значительно больше, чем до облучения.

Отжиг облученных образцов при 300 K несколько уменьшает величину холловской подвижности, за исключением образца германия p -типа, в котором подвижность даже увеличивается (рис. 2).

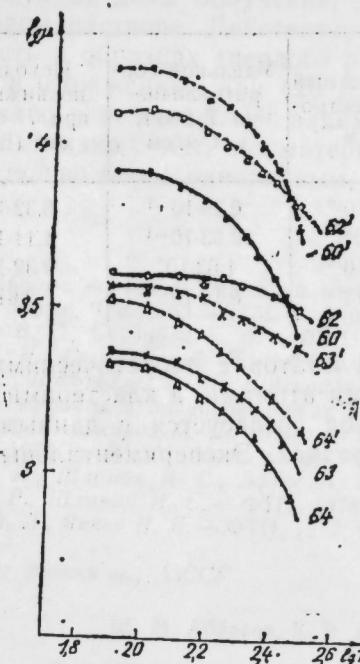


Рис. 1. Температурные зависимости холловской подвижности для образцов германия с исходной проводимостью p -типа (№ 60) и твердого раствора $Ge_{1-x}Si_x$ с 5, 10, 15 ат. % Si (№ 62, 63, 64 соответственно):
60, 62, 63, 64—до облучения; 60', 62', 63', 64'—сразу после облучения при 100 K

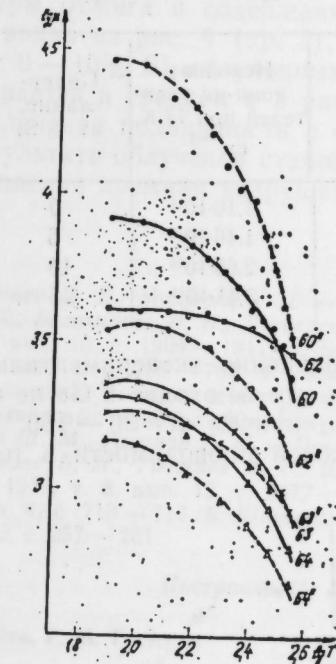


Рис. 2. Температурные зависимости холловской подвижности для образцов германия с исходной проводимостью p -типа (№ 60) и твердого раствора $Ge_{1-x}Si_x$ с 5, 10, ат. % Si (№ 63, 62, 64 соответственно):
60, 62, 63, 64—до облучения, 60', 62', 63', 64'—после облучения при 100 K и отжига при 293 K

Отжиг при $T=420$ K приводит к росту холловской подвижности по сравнению со значением ее до облучения. В образце с 15 ат. % Si подвижность восстанавливается почти до исходной величины (рис. 3).

Как видно из рис. 1, 2, 3, холловские подвижности заметно меняются в зависимости от температуры. С целью сравнения экспериментальных результатов по различным образцам на рис. 4 приведены зависимости относительных холловских подвижностей (μ/μ_0) от ат. % Si для образцов № 60, 62, 63, 64, измеренных при температуре 80 K, где μ_0 — значение подвижности до облучения. Подвижность во всех образцах, измеренная сразу после облучения, увеличивается в среднем в 2 раза (кр. 1). Отжиг при 300 K почти восстанавливает ее, за исключением германия (кр. 2), в котором подвижность возрастает в 3,5 раза. Дальнейший отжиг при 420 K обратно увеличивает значение холловской подвижности (кр. 3), за исключением образца твердого раствора $Ge_{1-x}Si_x$ с 15 ат. % Si (№ 64).

Теория рассеяния носителей на нарушеннях в твердых растворах развита в работах [6—8]. Авторами [8] теоретически исследовано влияние флюктуаций твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ на подвижность дырок. Там же приведены результаты измерений температурной зависимости подвижности в серии образцов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0,004 \leq x \leq 0,08$) p -типа с одинаковым примесным составом.

№ обр.	Исходная конц-ция носителей при 77 К, cm^{-3}	Содержание, ат. % Si	Интегральный поток электронов $\Phi, \text{см}^{-2}$	Удельное сопротивление при $T=233$ К, $\mu\Omega \cdot \text{см}$	Исходная подвижность при 77 К, $\mu_0, \text{см}^2 (\text{В} \cdot \text{с})$
60	$1,16 \cdot 10^{15}$	0	$1,25 \cdot 10^{16}$	$6,39 \cdot 10^{-1}$	$8,32 \cdot 10^3$
62	$1,46 \cdot 10^{15}$	5	$5,9 \cdot 10^{16}$	$2,63 \cdot 10^{-1}$	$4,11 \cdot 10^3$
63	$2,65 \cdot 10^{15}$	10	$2,59 \cdot 10^{16}$	$1,03 \cdot 10^0$	$2,32 \cdot 10^3$
64	$3,41 \cdot 10^{15}$	15	$3,51 \cdot 10^{16}$	$8,16 \cdot 10^{-1}$	$2,23 \cdot 10^3$

Сравнение экспериментальных результатов с теоретическими показало, что Si входит в Ge не отдельными атомами, а кластерами по K атомов, причем $K=30-150$. Этот вывод согласуется с данными по прыжковой проводимости в тех же образцах. Экспериментальные ре-

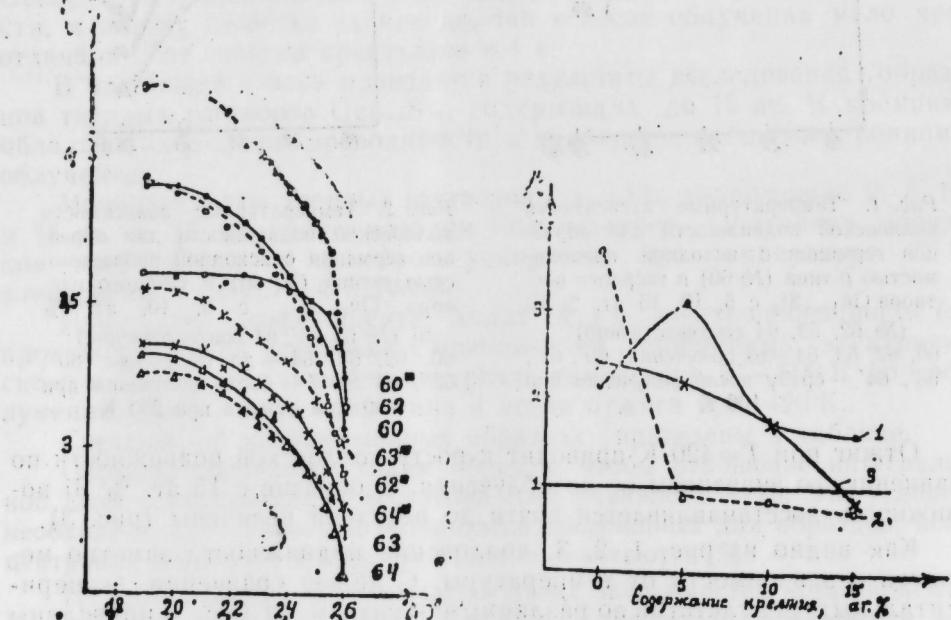


Рис. 3. Температурная зависимость холловской подвижности для образцов германия с исходной проводимостью p -типа (№ 60) и твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с 5, 10, 15, ат. % Si (№ 62, 63, 64 соответственно): 60, 62, 63, 64 — до облучения; 60'', 62'', 63'', 64'' — после облучения при 100 К и отжига при 420 К

Рис. 4. Зависимости относительных холловских подвижностей μ/μ_0 от ат. % Si при $T = 77$ К:
1 — сразу после облучения; 2 — после отжига при 300 К; 3 — после отжига при 420 К

зультаты [7] также объясняются при допущении, что атомы Si в твердом растворе находятся в виде кластеров.

Анализ температурных зависимостей коэффициента Холла и подвижности носителей заряда в облученных и отожженных образцах Ge и $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ позволяет сделать следующие выводы.

Можно заметно изменять значения холловской подвижности в зависимости от дозы облучения, температуры отжига и содержания Si в твердом растворе. Действительно, как видно из рис. 4 (кр. 3), подвижность в образцах твердого раствора с 0—10% Si, облученных при 100 К и отожженных при 420 К, увеличивается в среднем в 2 раза по сравнению с исходной. По-видимому, увеличение подвижности с облучением связано с тем, что материал в результате облучения становится относительно более однородным, т. е. скопления кремния разрушаются.

Литература

1. Абдурахманова С. И., Васильева Е. Д., Емцев В. В., Мощовец Т. В. — ФТП, 1974, т. 8, вып. 9, с. 1763—1765.
2. Абрикосов Н. Х., Белокурова И. Н., Дегтярев В. Д., Земсков В. С., Скуднова Б. В. — ФТП, 1975, т. 9, вып. 10, с. 1909—1911.
3. Белокурова И. Н., Сафонов Л. Н. — ФТП, 1974, т. 8, вып. 4, с. 785—787.
4. Белокурова И. Н., Шаховцова С. И., Шаховцов В. И. — Тез. докл. Всесоюз. семинара «Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах-80». Баку, 1980, с. 24—25.
5. Бакиров М. Я., Абисеев А. К., Аббасов Ш. М., Гасумов Г. М. — Докл. АН АзССР, 1979, т. XXXV, № 4, с. 29—32.
6. Гельмонт Б. Л., Гаджиев А. Г., Шклоуский Б. И., Шлимак И. С., Эфрос А. Л. — ФТП, 1974, т. 8, вып. 12, с. 2377—2384.
7. Ренч Р., Шлимак И. С. — ФТП, 1978, т. 12, вып. 4, с. 713—717.
8. Шлимак И. С., Эфрос А. Л., Яничев И. Я. — ФТП, 1977, т. 11, вып. 2, с. 257—261.

Институт физики Академии наук АзССР

Поступило 15. X 1984

Ш. М. Аббасов, К. Р. Аллахвердиев, Г. М. Гасумов

Ge_{1-x}Si_x БЭРК МӘҮЛҮЛЛАРЫНЫҢ ЙҰРҮКЛҮҮНӘ ЕЛЕКТРОННАЯ ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СИЛЮСИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Мәгәләдә электрон шүаланмасының $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ бәрк мәһүлларында јүк дашиычыларының йұрүклюйын 100 К температурда шүаланмаға вә 420 К-дә термик шилдемәјә мә’рүз едилмис бәрк мәһүлларында јүк дашиычыларының йұрүклюйын таҳминән 2 дәфә артмасы көстәрілменишdir. Фәрз олшуп ки, йұрүклюйи бөймәси шүаланма иштесинде бәрк мәһүлләдакы Si кластерләринин дагылымасы вә монокристалдана бирчесли олмасының иштесидир.

Sh. M. Abbasov, K. R. Allakhverdiev, G. M. Gasumov

MOBILITY OF CURRENT CARRIERS OF ELECTRON-IRRADIATED $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ SOLID SOLUTIONS

The article represents the results of investigating the action of the accelerated electrons with the energy 3.5 MeV on electrophysical properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ solid solutions.

The Hall mobility is shown to increase under the action of electronic irradiation. The mobility of the samples of solid solutions with 0÷10% Si irradiated at 100 K and annealed at 420 K is observed to increase, on an average twice as compared with the initial one.

Теория рассеяния носителей на нарушениях в твердых растворах развита в работах [6—8]. Авторами [8] теоретически исследовано влияние флюктуаций твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ на подвижность дырок. Там же приведены результаты измерений температурной зависимости подвижности в серии образцов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0,004 \leq x \leq 0,08$) p -типа с одинаковым примесным составом.

№ обр.	Исходная конц-ция носителей при 77 К, см^{-3}	Содержание, ат. % Si	Интегральный поток электронов $\Phi, \text{см}^{-2}$	Удельное сопротивление при $T=233 \text{ K}$, $\mu\Omega \cdot \text{см}$	Исходная подвижность при 77 К, $\mu_0, \text{см}^2 (\text{В} \cdot \text{с})$
60	$1,16 \cdot 10^{15}$	0	$1,25 \cdot 10^{16}$	$6,39 \cdot 10^{-1}$	$8,32 \cdot 10^3$
62	$1,46 \cdot 10^{15}$	5	$5,9 \cdot 10^{16}$	$2,63 \cdot 10^{-1}$	$4,11 \cdot 10^3$
63	$2,65 \cdot 10^{15}$	10	$2,59 \cdot 10^{16}$	$1,03 \cdot 10^0$	$2,32 \cdot 10^3$
64	$3,41 \cdot 10^{15}$	15	$3,51 \cdot 10^{16}$	$8,16 \cdot 10^{-1}$	$2,23 \cdot 10^3$

Сравнение экспериментальных результатов с теоретическими показало, что Si входит в Ge не отдельными атомами, а кластерами по K атомов, причем $K=30-150$. Этот вывод согласуется с данными по прямковой проводимости в тех же образцах. Экспериментальные ре-

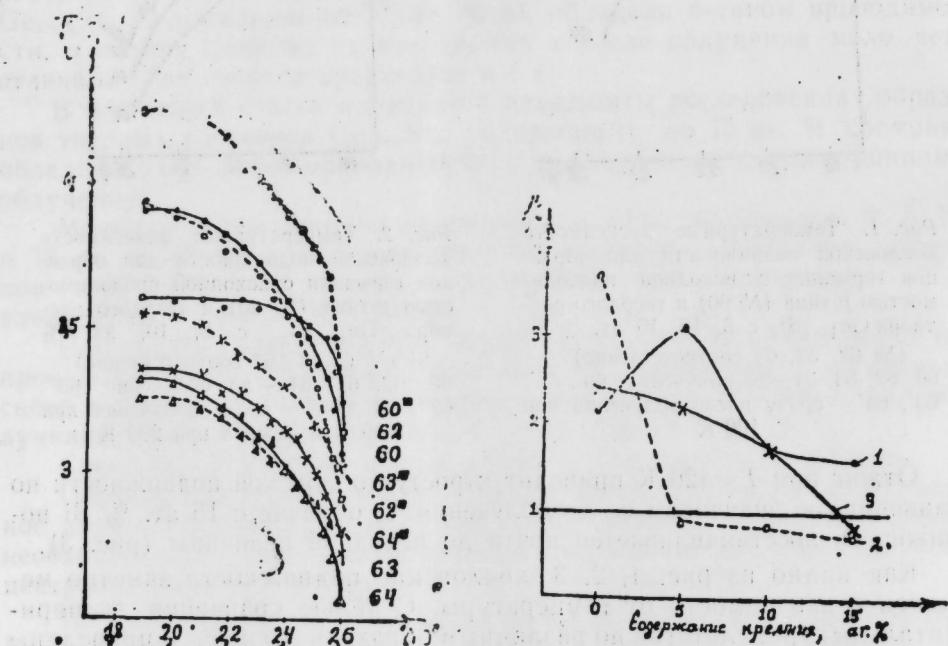


Рис. 3. Температурная зависимость холловской подвижности для образцов германия с исходной проводимостью p -типа (№ 60) и твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с 5, 10, 15, ат. % Si (№ 62, 63, 64 соответственно): 60, 62, 63, 64 — до облучения; 60'', 62'', 63'', 64'' — после облучения при 100 К и отжига при 420 К

Рис. 4. Зависимости относительных холловских подвижностей μ/μ_0 от ат. % Si при $T = 77 \text{ K}$:
1 — сразу после облучения; 2 — после отжига при 300 K ; 3 — после отжига при 420 K

зультаты [7] также объясняются при допущении, что атомы Si в твердом растворе находятся в виде кластеров.

Анализ температурных зависимостей коэффициента Холла и подвижности носителей заряда в облученных и отожженных образцах Ge и $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ позволяет сделать следующие выводы.

Можно заметно изменять значения холловской подвижности в зависимости от дозы облучения, температуры отжига и содержания Si в твердом растворе. Действительно, как видно из рис. 4 (кр. 3), подвижность в образцах твердого раствора с 0—10% Si, облученных при 100 К и отожженных при 420 К, увеличивается в среднем в 2 раза по сравнению с исходной. По-видимому, увеличение подвижности с облучением связано с тем, что материал в результате облучения становится относительно более однородным, т. е. скопления кремния разрушаются.

Литература

1. Абдурахманова С. И., Васильева Е. Д., Емцев В. В., Мощовец Т. В. — ФТП, 1974, т. 8, вып. 9, с. 1763—1765.
2. Абрикосов Н. Х., Белокурова И. Н., Дегтярев В. Д., Земсков В. С., Скуднова Б. В. — ФТП, 1975, т. 9, вып. 10, с. 1909—1911.
3. Белокурова И. Н., Сафонов Л. Н. — ФТП, 1974, т. 8, вып. 4, с. 785—787.
4. Белокурова И. Н., Шаховцова С. И., Шаховцов В. И. — Тез. докл. Всесоюз. семинара «Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах-80». Баку, 1980, с. 24—25.
5. Бакиров М. Я., Абисев А. К., Аббасов Ш. М., Гасумов Г. М. — Докл. АН АзССР, 1979, т. XXXV, № 4, с. 29—32.
6. Гельмонт Б. Л., Гаджиев А. Г., Шкловский Б. И., Шлимак И. С., Эфрос А. Л. — ФТП, 1974, т. 8, вып. 12, с. 2377—2384.
7. Ренч Р., Шлимак И. С. — ФТП, 1978, т. 12, вып. 4, с. 713—717.
8. Шлимак И. С., Эфрос А. Л., Янчев И. Я. — ФТП, 1977, т. 11, вып. 2, с. 257—261.

Институт физики Академии наук АзССР

Поступило 15. X 1984

Ш. М. Аббасов, К. Р. Аллахвердиев, Г. М. Гасумов

Ge_{1-x}Si_x БЭРК МӘҮЛҮЛЛАРЫНЫҢ ЙҰРҮКЛҮҮНӘ ЕЛЕКТРОН ШҰАЛАНМАСЫНЫҢ ТӘ'СИРИ

Мәгәләдә электрон шұаланмасының $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ бәрк мәһүлларында жүк дашиычыларының йұрүклүүнә тә'сіри вә 100 К температурда шұаланма вә 420 К-дә термик шиіләнмәжәе мә'рүз едилмеш бәрк мәһүлларын жүк дашиычыларының йұрүклүүни таҳминән 2 дәфә артмасы көстәрілмешdir. Фәрз олунур ки, жүрүклүүи бөјүмәси шұаланма иштесинде бәрк мәһүлләдакы Si кластерләринин дағылмасы вә монокристалдың бирчиили олмасының иштесидір.

Sh. M. Abbasov, K. R. Allakhverdiev, G. M. Gasumov

MOBILITY OF CURRENT CARRIERS OF ELECTRON-IRRADIATED Ge_{1-x}Si_x SOLID SOLUTIONS

The article represents the results of investigating the action of the accelerated electrons with the energy 3.5 MeV on electrophysical properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ solid solutions.

The Hall mobility is shown to increase under the action of electronic irradiation. The mobility of the samples of solid solutions with 0÷10% Si irradiated at 100 K and annealed at 420 K is observed to increase, on an average twice as compared with the initial one.

М. Д. МАМЕДОВ

КИБЕРНЕТИКА

КРИТЕРИИ СОГЛАСОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ч. М. Джавары)

Пусть имеем два взаимодействующих элемента системы; положим, что поведение каждого определяется с помощью решения оптимизационной задачи, аналогичной [1], а их области решения «соприкасаются». На содержательном уровне такое взаимодействие может состоять, например, из наличия общих изменений ограничений на краевые условия в оптимизационной задаче выполнено для первого элемента S_1 и второго S_{II} , в общее условие

$$\Delta S_1 + \Delta S_{II} = \Delta S_E. \quad (1)$$

Поскольку $\partial L_1 / \partial S_1 > 0$ и $\partial L_{II} / \partial S_{II} > 0$, то каждый из элементов при наличии свободы стремится увеличить свою долю средств — ситуация полного несовпадения интересов. Если рассматриваемые элементы — полностью роботизированные участки производства (т. е. люди отсутствуют), то за счет координации [2] с верхнего уровня может быть найдено оптимальное соотношение для этих долей. Именно при появлении «интеллектуальных» роботов систем, состоящая из них, получает качественно, ранее присущее лишь системам, где в количестве элементов выступали (в том числе) люди, — целенаправленность, но и сверх этого отсутствие рефлексивности, свойственное человеку. В рассматриваемом здесьспектре это означает возможность влияния на поведение ограничительного или критериального управления, но при непременном условии, что во всех без исключения элементах поведение выбирается на основе решения оптимизационных задач. Таким образом, в каждый момент времени элементу может быть задан новый критерий эффективности: частота смены критерия эффективности должна определяться только влиянием на общий критерий системы — при наличии человека в системе такой режим управления невозможен. С учетом сделанного (возможность нахождения эквивалентных ограничительного и критериального управлений) можно видеть, что эту трудность использования критериального управления всегда можно обойти, используя равнозначное ему по воздействию управление ограничительное. С точки зрения верхнего уровня управления такой подход связан с решением задачи установления эквивалентности, а значит, с точным знанием конкретных условий в каждом из элементов, которому надается ограничительное воздействие, что может служить препятствием, не преодолимым принципиально (например, в случае антиагностических противоречий элементов).

Критерии согласования взаимодействия элементов составим на примере двух типов взаимодействия: 1 тип — элементы находятся на одном

уровне, 2 тип — один элемент подчинен другому, т. е. они находятся на разных уровнях структуры, отражающей соподчинение элементов. Пусть описание оптимизационных задач, на основе которых строятся поведение элементов, выглядит так:

1 тип подчинения:

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x, u), \quad x = [x_1], \quad t = \overline{t_1, t_2}, \\ x_1 \leq x_2 \leq x_3, \quad t \in [t_0, T], \\ x_0(t) = \text{показ.} \end{cases} \quad \left. \begin{array}{l} \text{I элемент} \\ \text{II элемент} \end{array} \right\} \quad (2)$$

$$\begin{cases} \dot{y} = \psi(y, v), \quad y = [y_1], \quad t = \overline{t_1, t_2}, \\ y_1 \leq y_2 \leq y_3, \quad t \in [t_0, T], \\ y_0(t) = \text{показ.} \end{cases} \quad \left. \begin{array}{l} \text{I элемент} \\ \text{II элемент} \end{array} \right\} \quad (3)$$

Взаимодействие элементов отражается условиями, наложенным на значение ограничений

$$F(\Delta X, \Delta Y) < 0, \quad (4)$$

где $\Delta X, \Delta Y$ — изменение векторов ограничений X и Y ,

$$\begin{aligned} X = [X_1, X_2], \quad Y = [Y_1, Y_2], \quad X_1 = [X_{11}], \quad X_2 = [X_{21}], \\ Y_1 = [Y_{11}], \quad Y_2 = [Y_{21}], \quad t = \overline{t_1, t_2}, \quad j = \overline{1, m}. \end{aligned}$$

Условно это взаимодействие элементов изображено на рис. 1,



Рис. 1

Случай подчинения II элемента первому может включать и критериальное управление, при котором II элементу вместо критерия $Y_0(t)$ будет задан новый — I . Эта ситуация подчинения показана на рис. 1б) заданному полному критерию I ; при использовании правила эквивалентности может быть сопоставлено наименование групповых условий ΔY .

Из приведенных примеров видно, что для решения задач согласования взаимодействия элементов должны быть выполнены три условия:

1) в каждом элементе должны быть решены оптимизационные задачи;

2) определены частные производные по всем ограничениям на область решения D_i -элемента (i — его номер);

3) определены конкретные общесистемные правила согласования. Последнее, как выше отмечалось, здесь не рассматривается; первое — считается, что решение оптимизационных задач может использоваться для исследования области решения D_i и для определения частных производных; и, наконец, второе — подготовку процедуры согласования для каждого элемента предлагается провести следующим образом:

Пусть, например, для первого элемента определены новые критерии эффективности, которые могут использоваться в критериальном

управлении (положим, что K^* — вектор критериев). Используя подход, описанный выше, определим компоненты вектора K^* , дающие совпадающие решения, и исключим их из рассмотрения; сокращенный вектор критериев K имеет в общем случае количество компонент, не связанные с числом фазовых переменных n в исходной задаче. Действительно, область решения D_I -элемента может быть ограничена произвольным числом параметров, если для каждого из этих параметров (или их комбинации, функций от них) плата π каждому из них отрицательна, таким образом, такой параметр может выступать как новый критерий и тем самым может быть включен в вектор K . Отсюда следует, что если в качестве нового критерия взята одна из компонент K_r ($r = \{K_r\}; r = \overline{1, R}$), то остальные $(R - 1)$ -компоненты могут рассматриваться как вектор ограничений на область решений D_I .

Введем в рассмотрение функциональный определитель — матрицу A_K с элементами, которые составлены из частных производных

$$K'_{rg} = \frac{\partial K_r}{\partial K_g}; \quad r, g \in [1, R]. \quad (5)$$

Частные производные (5) определены на экстремалах, полученных из решения оптимизационной задачи с ограничениями из (2) и новым функционалом $K_r \rightarrow \max$. Матрица A_K квадратная (по организации), и ее ранг равен числу строк (столбцов), что следует из выполнения условий, наложенных на выбор ограничений, которые могут изменяться.

Будем полагать, что для каждого из K_r критериев эффективности определена плата $\pi_1 = \pi_r$: тогда введенный функциональный определитель позволяет решать различные задачи согласования взаимодействия элементов, т. е. согласования их решений. Например, можно считать заданным вектор ΔX ; тогда величина приращения исходного функционала $\Delta L (= \Delta X_0(T))$ при задании промежуточного функционала $K_r \rightarrow \max$ определяется из уравнения

$$(A_K \cdot \Delta V) \cdot \pi_r = \Delta X_0(T) \quad (6)$$

или

$$\frac{\partial K_r}{\partial K_g} = K'_r, \quad [(K'_r)^T \Delta X] \cdot \pi_r = \Delta X_0(T) \quad (7)$$

$$(\Delta X = \Delta K_g, \quad g \neq r)$$

Таким образом, априорное вычисление компонент функционального определителя позволяет без решения оптимизационной задачи определить максимальное приращение исходного критерия эффективности.

Более сложным и одновременно имеющим не меньшее практическое приложение выступает другой пример использования введенного якобиана. Положим, что взаимодействующие элементы подчинены друг другу; совместные условия, наложенные на изменение ограничений (4), могут включать и (2). Положим, что якобианы (5) определены в первом и втором элементах и они известны третьему элементу, которому подчинены оба первых (рис. 2). Стрелками на рисунке обозначены: от III к I и II элементу — управляющие воздействия (ограничительное управление — ΔX и ΔY), а от I и II к III — информация о правилах выбора поведения — якобианы A_{K_I} и $A_{K_{II}}$. Задача, которую решает III элемент при выборе управления, может быть сформулирована как новая оптимизационная задача. Критерии эффективности

$$I = I[((A_{K_I} \cdot \Delta X) \pi_r), ((A_{K_{II}} \cdot \Delta Y) \pi_g)] \rightarrow \text{extr} \quad (8)$$

— комбинация параметров, от которых зависит изменение областей решения L_I и L_{II} ; в качестве ограничений берутся связи (4).

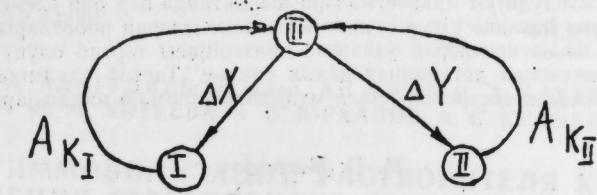


Рис. 2

Для пояснения изобразим (8) графически (рис. 3). Такую же схему можно изобразить и для II элемента. Видно, что, по существу, (8) соответствует записи зависимости нового функционала от новых фазовых переменных:

$$I = I(\Delta X_r, \Delta X_g) \rightarrow \text{extr}. \quad (9)$$

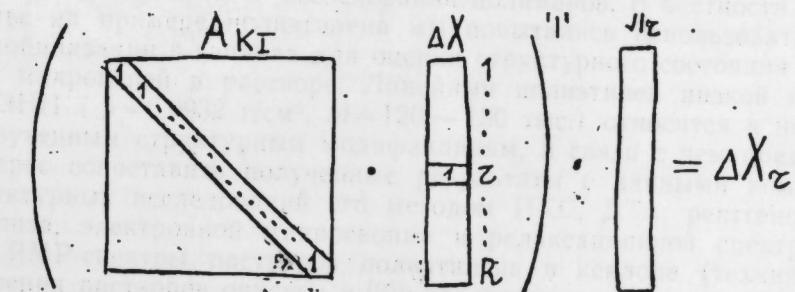


Рис. 3

Сформулированная задача выглядит как статистическая, не зависящая от времени, но в случае, когда процесс взаимодействия протекает во времени, такой же подход можно использовать и для перехода к новой вариационной проблеме. Время, которое будет выступать в новой динамической задаче как аргумент, может быть не связано с интервалами определения элементов; точно так же и для задач (2) и (3) требование о совпадении временных интервалов, вообще говоря, не обязательно.

Литература

- Мамедов М. Д. Оценка эффективности с помощью уравнений динамики качества труда и качества продукции в условиях автоматизированного производства. — Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1985, № 1. 2. Месарович М., Мако Д. И., Такахара И. Теория иерархических многоуровневых систем. — М.: Мир, 1973.

Автор: Д. Буниатзаде

Поступило 12 II 1985

М. Ч. Мәммәдов

ГАРШЫЛЫГЛЫ ТӘСИР ЕДӘН ЕЛЕМЕНТЛӘРИН ФӘАЛИЈЛӘТИНИН УЗЛАШМА КРИТЕРИЈАСЫ

Мәгәләдә роботлашдырылмыш истеңсалын гарышылыглы тә'сир едән элементләрине баһалыр.

Критериал вә маһідудијәт идарәетмәләри шәрәнтиңде һәр бир элементтин фәалийети оптимал мәсәләләрни һәллүнә уйгын сечилмәкәлә елементләрни роботларны давранышына тәсирі өјәннилүп вә элементләрни узлашма критеријасы тәртиб олуныр. Һәлләрн узлашмасы үчүн функционал детерминат дахил едилир. Тәртиб едилишиң гајда оптимал мәсәләни тәжілдән етмалан екстремал һаллы музжіллаштырмәжә имкан жарадыр.

M. D. Mamedov

BEHAVIOUR CO-ORDINATION CRITERIA OF INTERACTING ELEMENTS

The article deals with the interaction of elements in the control system of a robotized production plant and the effect on the behaviour of robots, due to the criterion-based or restrictive control, provided that in all the elements with no exceptions the behaviour is chosen on the basis of solutions of optimization problems. Criteria for the co-ordination of elements are being worked out and a functional determinant to co-ordinate solutions is introduced, which is calculated from the data on the rules of behaviour choosing. The representations worked out allow one to determine, without analyzing the optimization problem, the increment which is extreme in the linear neighbourhood of the initial solution.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫНЫН МЭРХҮЗЭЛДРІ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLI ЧИЛД

№ 10

1985

УДК 541.64:539.3:542.61

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Р. М. АЛИГУЛИЕВ, чл.-корр. АН АзССР Р. А. БАБАХАНОВ,
Д. М. ХИТЕЕВА, В. Б. ЮРХАНОВ, А. С. КУЛИЕВ

ЭФФЕКТ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ КАК ФАКТОР ПРОЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Ориентация молекул растворителя относительно полимерной цепи существенным образом зависит от диполь-дипольного взаимодействия с элементами макромолекулярной цепи. Вполне естественно, что последнее определяется типом выбранного растворителя, поскольку при этом меняется как оптическая анизотропия, так и дипольный момент макромолекулы в растворе [1, 2]. Учет взаимодействия растворителя с полимером может способствовать повышению информационной ценности результатов ЯМР-исследований полимеров. В частности в данной статье на примере полиэтилена мы попытались использовать эффект иммобилизации *n*-ксилола для оценки структурного состояния полимерных макроцепей в растворе. Линейный полиэтилен низкой плотности ЛПЭНП ($\rho = 0,0932 \text{ г/см}^3$, $M = 120 - 130 \text{ тыс.}$) относится к новым ма-лоизученным структурным модификациям, в связи с чем представляло интерес сопоставить полученные результаты с данными комплексных структурных исследований его методом ИКС, ДТА, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и релаксационной спектрометрии.

ЯМР-спектры растворов полиэтилена в ксиоле (техника приготовления растворов описана в [3]) различных концентраций (до 14 вес. % полимера) были получены на спектрометре «Tesla BS-497», точность измерения ширины линии $\pm 0,12$ Гц.

Температурная зависимость ширины ароматического сигнала *n*-ксиола на $\delta=6,74$ м. д. в растворах ПЭ различной концентрации представлена на рис. 1 а. Для сопоставления на график нанесена и температурная зависимость ширины линии линейного полиэтилена, полученная авторами [4]. Как видно, изменение ширины линий полимера и

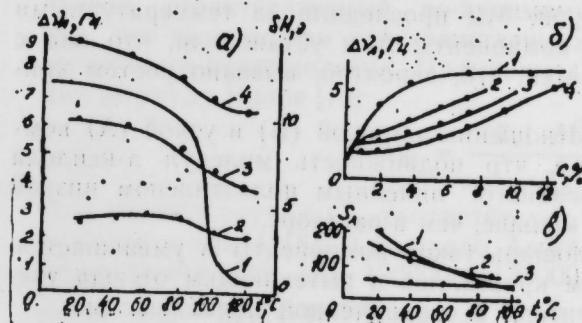


Рис. 1. Зависимость ширины линий:
а — от температуры для полиэтилена (1) и ароматического сигнала ксиола в растворах с различной концентрацией полиэтилена: 2 — 0,5; 3 — 8 и 4 — 14 вес. %;
б) от концентрации для температур: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 70 и 4 — 100 °С; в) температурная зависимость площади сигнала А в растворах ксиола, содержащих 14 (1), 8 (2) и 0,5 (3) вес. % ПЭ

растворителя хорошо коррелируют между собой и уменьшаются с ростом температуры.

Наличие подобной корреляции свидетельствует о том, что с ростом температуры и в полимере и в растворителе протекают взаимосвязанные явления. Так, при нагревании ПЭ происходит уменьшение степени его кристалличности и увеличение подвижности участков цепей, в том числе, как показано в [5], и подвижности звеньев, расположенных на боковых поверхностях кристаллов. А что происходит с растворителем? Рассмотрим это несколько подробнее.

На рис. 2 приведены спектры ЯМР высокого разрешения растворителя (π -ксилола) в чистом виде и в присутствии ПЭ (8%-ный раствор), полученные при температуре 120 °C. Ширина линии полиэтилена

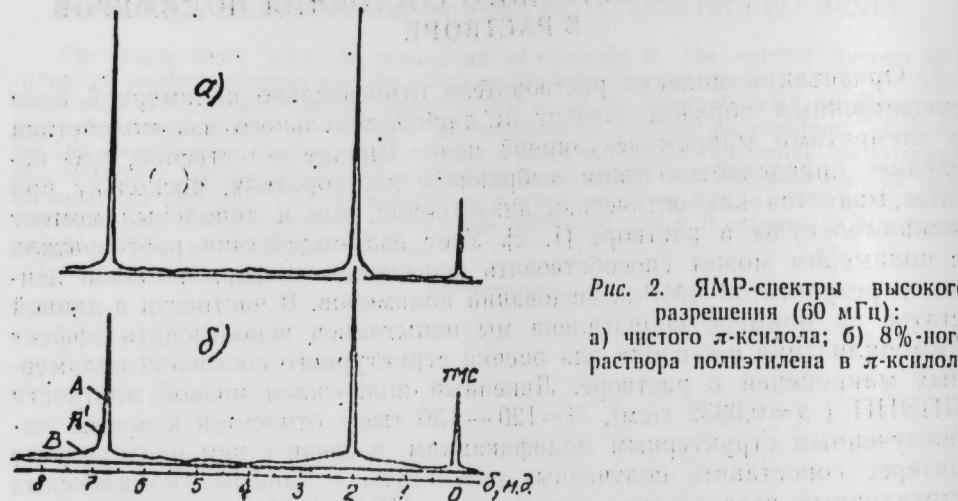


Рис. 2. ЯМР-спектры высокого разрешения (60 мГц):
а) чистого π -ксилола; б) 8%-ного раствора полиэтилена в π -ксилоле

в этих условиях составляет несколько гаусс и на спектрах высокого разрешения вообще не проявляется. В то же время в сигнале растворителя (рис. 2б) появляется широкая компонента В за счет уменьшения площади узкой компоненты А, что является следствием проникновения растворителя в кристаллические области полимера и в этой связи, значительной заторможенностью подвижности молекул π -ксилола. Следует отметить, что при исследовании ЯМР-сигнала полиэтилена рядом авторов [6, 7] также отмечалось появление узкой компоненты в широких линиях ЯМР-сигнала ПЭ после нагревания выше 70 °C, что связывалось ими с областями полимера, характеризующимися дефектной кристаллической структурой. Мы проследили за температурными изменениями площади узкой компоненты А и установили, что она с ростом температуры уменьшается, что, вероятно, вызвано ростом кристаллов.

Статистический расчет соотношения широкой (В) и узкой (А) компонент сигнала ЯМР показал, что подвижность молекул π -ксилола внутри кристаллита, образованного линейным полиэтиленом низкой плотности, примерно в 40 раз меньше, чем в растворе.

С ростом температуры площадь узкой компоненты А уменьшается, что вызвано, вероятно, ростом кристаллов и вытекающим отсюда увеличением количества растворителя с ограниченной подвижностью.

Появление в спектре ЯМР полимерного раствора расщепления компоненты А и сдвига А' в сторону слабого поля, а также изменение интенсивности и величины сдвига с температурой (рис. 3а) приводят нас к единственному вероятному объяснению: этот сигнал принадлежит молекулам растворителя, связанным с клубками макромолекул ПЭ,

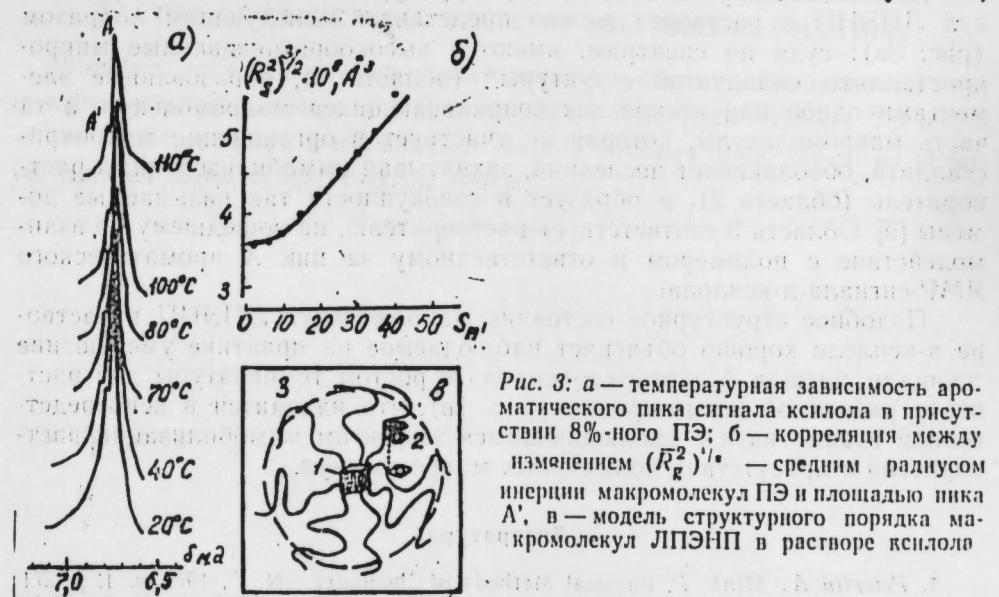


Рис. 3: а — температурная зависимость ароматического пика сигнала ксиола в присутствии 8%-ного ПЭ; б — корреляция между изменением $(R_g^2)^{1/2}$ — средним радиусом инерции макромолекул ПЭ и площадью пика А'; в — модель структурного порядка макромолекул ЛПЭНП в растворе ксиола

имеющих случайный характер распределения в растворителе. При этом следует отметить, что сила связи этих молекул с полимерной цепью довольно существенна, и приводит она к ограничению подвижности молекул π -ксилола в еще большей степени, чем это мы отметили ранее. Кроме того, различна природа ограничения подвижности.

На рис. 3б вынесена корреляционная зависимость между изменением площади сигнала В и кубом среднего радиуса инерции макромолекул ПЭ при различных температурах, полученного в работе [8]. Из нее следует, что после достижения температуры, когда клубки становятся проницаемыми для растворителя, отмечается прямая пропорциональная зависимость между изменением пика В и объемом макромолекул. С ростом концентрации полимера до момента его коагуляции наблюдается уширение сигнала А (рис. 1б), причем при значениях концентрации ЛПЭНП в растворе около 3 масс.% наблюдается излом кривой, характеризуемый, по-видимому, началом «feeling space» [9] т. е. так называемым пространственным заполнением объема раствора сегментами макромолекул. Применим для этой критической концентрации формулу Нолле [10]:

$$C_{kp} = \frac{7,1 \cdot M_{av}^{3/2}}{\alpha \cdot \Lambda_A \cdot l_{av}^3 \cdot M^{1/2}}$$

Для нашего случая C_{kp} соответствует 0,027 г/см³, коэффициент набухания $\alpha = 0,71$ [8], Λ_A — число Авогадро, молекулярная масса применявшегося ПЭ $M = 120000 - 130000$ г/моль, масса мономерного звена $M_{av} = 23,24 \cdot 10^{-4}$ г, $l_{av} = 1,75 \text{ \AA}$. Подставив эти величины в

формулу, найдем, что она удовлетворяется при длине сегмента персистентной цепи макромолекулы ПЭ, состоящей из $n=(18-20) \pm 2$ звеньев, т. е. $35-36 \text{ \AA}$, что близко к значениям, полученным методом релаксационной спектрометрии [11, 12].

Исходя из полученных данных, структурное состояние макромолекул ЛПЭНП в растворе можно представить следующим образом (рис. 3в): судя по спектрам, имеются высокоорганизованные микрокристаллиты складчатой структуры* (область 1), образованные элементами одной или нескольких соприкасающихся макромолекул, а та часть макромолекулы, которая не участвует в организации микрокристаллита, обволакивает последний, захватывая иммобилизованный растворитель (область 2), и образует в совокупности так называемые домены [9]. Область 3 соответствует растворителю, не вошедшему во взаимодействие с полимером и ответственному за пик А ароматического ЯМР-сигнала π -кеплола.

Подобное структурное состояние макромолекул ЛПЭНП в растворе π -кеплола хорошо объясняет наблюдаемое на практике уменьшение площади сигнала А чистого π -кеплола с ростом температуры для растворов различной концентрации (рис. 1в), что находится в непосредственной взаимосвязи с наблюдаемым эффектом иммобилизации растворителя в присутствии полимерных макромолекул.

Литература

1. Peterlin A., Mink P. Physical Methods of Chemistry.—N. Y., 1972, v. I, p. 271.
2. Liberman M. N., Debolt L. C., Flory P. J.—J. Polym. Sci., 1974, v. A—2, N 12, p. 187.
3. Blundell D. J., Keller A. J.—J. Polym. Sci., 1968, v. B, 6, p. 433.
4. Gupta R. P.—Makromol. Chem., 1964, v. 74, № 1-5.
5. Fischer E. W., Peterlin A.—Makromol. chem., 1964, v. 74, № 1.
6. Slichter W. P.—J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1865.
7. Peterlin A., Plrkmaier E.—J. Polym. Sci., 1964, v. B 2, p. 769.
8. Schretber H., Waldman M. H.—J. Polym. Sci., 1964, v. A 4, p. 1655.
9. Aharoni S. M.—J. Makromol. Sci., 1978, v. B 15, № 3, p. 347-370.
10. Odajima A.—J. Phys. Soc. Japan., 1959, v. 14, p. 777.
11. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М.—Высокомол. соединения, 1981, 9 А, p. 2003-2011.
12. Bartenev G. M., Aliguliev R. M.—Acta Polymerica, 1982, v. 33, № 5, p. 305.
13. Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Оганян В. А.—Собр. (ВНИИОлефии: Полиолефины. Получение, модификация, переработка и применение. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983, с. 47-53.
14. Khiteyeva D. M., Aliguliev R. M., Oganyan V. A., Ivanova A. K., Akhundova F. A. Paper presented at Makro-83.—Bucarest, 1983, т. 4, с. 70.

АМИ им. Н. Нариманова

Поступило 24. X 1983

Р. М. Алигулиев, Р. А. Бабаханов, Д. М. Хитеева, В. Б. Йурханов, А. С. Гулиев

БЭЛЛЕДИЧИННИН ИММОБИЛИЗАСИЯ ЕФФЕКТИ МӘҮЛҮЛЛАРДА ПОЛИМЕРЛӘРИН ГУРУЛУШУ ҚАЛЫНЫң КӨСТӘРИЛМӘСИ ФАКТОРУ КИМИ

Ашагы сыйхылыгы хәтти полистилен макромолекулунун кеплол мәүлүлүнди гурулуш һалы јүкөк афылмалы (60 мс) нүвә магнит һөјөчтөнлөм методу өситтәсендө оғренилшидир. ПЕ — кеплол системинде бэлледичинни иммобилизасия еффектиндей истифадәтмәкلا ашагы сыйхылыгы хәтти полистилен макромолекулунда персистент шәйиришини узуулугу гијматланырлышынан.

* Эти структурные области характеризуются своими температурными и теплофизическими характеристиками и отличаются параметрами тепловой подвижности [13, 14].

THE EFFECT OF SOLVENT IMMOBILIZATION AS A MANIFESTATION FACTOR OF STRUCTURAL STATE OF POLYMERS IN SOLUTIONS

R. M. Aliguliyev, R. A. Babakhanov, D. M. Khiteyeva,
V. B. Yurkhanov, A. S. Kuliyev

THE EFFECT OF SOLVENT IMMOBILIZATION AS A MANIFESTATION FACTOR OF STRUCTURAL STATE OF POLYMERS IN SOLUTIONS

Structural state of macromolecules of linear low-density polyethylene (LLDPE) in xylene solution is studied by high-resolution (60 MHz) NMR technique. The length of the persistent LLDPE macromolecular chain is estimated using the effect of solvent immobilization in the PE-xylene system.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Со временем в ходе хроматографической модификации полимера в растворе происходит изменение структуры полимерных цепей, что выражается в изменении интенсивности и положения сигналов в спектре ЯМР. Для изучения структурных изменений в полимерных цепях в ходе хроматографической модификации были исследованы различные факторы, влияющие на структуру полимерных цепей, в том числе температура, концентрация, вибрационная энергия, время, концентрация растворителя и т. д.

В ходе хроматографической модификации полимера в растворе происходит изменение структуры полимерных цепей, что выражается в изменении интенсивности и положения сигналов в спектре ЯМР. Для изучения структурных изменений в полимерных цепях в ходе хроматографической модификации были исследованы различные факторы, влияющие на структуру полимерных цепей, в том числе температура, концентрация, вибрационная энергия, время, концентрация растворителя и т. д.

Хроматографическая модификация полимера в растворе происходит в результате изменения структуры полимерных цепей, что выражается в изменении интенсивности и положения сигналов в спектре ЯМР. Для изучения структурных изменений в полимерных цепях в ходе хроматографической модификации были исследованы различные факторы, влияющие на структуру полимерных цепей, в том числе температура, концентрация, вибрационная энергия, время, концентрация растворителя и т. д.

Хроматографическая модификация полимера в растворе происходит в результате изменения структуры полимерных цепей, что выражается в изменении интенсивности и положения сигналов в спектре ЯМР. Для изучения структурных изменений в полимерных цепях в ходе хроматографической модификации были исследованы различные факторы, влияющие на структуру полимерных цепей, в том числе температура, концентрация, вибрационная энергия, время, концентрация растворителя и т. д.

Хроматографическая модификация полимера в растворе происходит в результате изменения структуры полимерных цепей, что выражается в изменении интенсивности и положения сигналов в спектре ЯМР. Для изучения структурных изменений в полимерных цепях в ходе хроматографической модификации были исследованы различные факторы, влияющие на структуру полимерных цепей, в том числе температура, концентрация, вибрационная энергия, время, концентрация растворителя и т. д.

Хроматографическая модификация полимера в растворе происходит в результате изменения структуры полимерных цепей, что выражается в изменении интенсивности и положения сигналов в спектре ЯМР. Для изучения структурных изменений в полимерных цепях в ходе хроматографической модификации были исследованы различные факторы, влияющие на структуру полимерных цепей, в том числе температура, концентрация, вибрационная энергия, время, концентрация растворителя и т. д.

В. Д. СКИРДА, Ч. И. ИБРАГИМОВ, Г. Г. ПИМЕНОВ, Э. А. МАСИМОВ,
чл.-корр. АН АзССР С. А. ГАДЖИЕВ

К ВОПРОСУ О СОПОСТАВЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ И ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦАХ

Одним из ключевых вопросов измерения коэффициентов самодиффузии D_s макромолекул в полидисперсных образцах методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [1] является сопоставление измеряемых диффузионных характеристик с молекулярно-массовыми. Так, в [2, 3] измеряемые D_s относят к средневесовой молекулярной массе M_w . Авторы [4] полагают, что коэффициенты самодиффузии в полидисперсных средах следует связывать со среднегеометрической величиной от M_w и M_n , где M_n —среднечисловая молекулярная масса.

Такая неоднозначность в сопоставлении молекулярно-массовых и диффузионных характеристик во многом определяется сложностью вычисления самих коэффициентов самодиффузии в полидисперсных образцах. Действительно, в образцах с распределенной молекулярной массой следует ожидать неэкспоненциальных диффузионных затуханий $A(g^2)$ сигнала спинового эха, обусловленных наличием спектра коэффициентов самодиффузии D_{si} :

$$A(g^2) \propto \sum P_i \exp(-\gamma g^2 \delta^2 t_d D_{si}), \quad (1)$$

где γ —гиromагнитное отношение резонирующих ядер, g и δ —амплитуда и длительность импульсов градиента магнитного поля, t_d —время диффузии, P_i —весовая доля макромолекул, характеризующихся коэффициентом самодиффузии D_{si} .

В большинстве же работ неэкспоненциальность диффузионного затухания $A(g^2)$ фактически пренебрегают. В [5, 6] показано, что наиболее объективной характеристики трансляционной подвижности макромолекул в случае выполнения (1) является средний коэффициент самодиффузии $\bar{D}_s = \sum P_i D_{si}$, который легко определить из начального наклона кривой $A(g^2)$. При этом полагают, что времена ядерной релаксации одинаковы для всех макромолекул. В противном случае P_i в (1) не будет точно соответствовать единому ему определению. Такая ситуация легко идентифицируется применением специальных импульсных последовательностей [7] при совместном анализе релаксационных и диффузионных затуханий [8]. Ошибка в определении P_i практически устраняется при установке временных интервалов между радиочастотными импульсами, существенно меньшими по сравнению с характеристическими временами релаксации. В растворах и распра-

вых полидисперсных образцов это условие, как правило, легко выполняется, если амплитуда импульсного градиента достаточно велика.

Как известно, в разбавленных растворах полимеров отдельные макромолекулы слабо взаимодействуют друг с другом. В этом случае набор коэффициентов самодиффузии L_{si} в (1), определяемых размерами макромолекул, сопоставляется с набором молекулярных масс M_i , как $L_{si} \propto M_i^{-(0.5-0.6)}$ [9]. В полуразбавленных и концентрированных растворах ситуация может усложниться за счет взаимного влияния соседних полимерных цепей. Так, в [2] указывается на существование в смесях фракций полимера некоторого усреднения диффузионных характеристик макромолекул с разной молекулярной массой. Однако природа усреднения пока неясна.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим задачу о сопоставлении диффузионных и молекулярно-массовых характеристик в полидисперсных системах, пренебрегая для простоты возможным эффектом усреднения трансляционной подвижности макромолекул с разными молекулярными массами.

В общем виде зависимость L_s от M для некоторой конечной области изменения M может быть записана как

$$D_s = \kappa M^{-\alpha}, \quad (2)$$

где κ —коэффициент, а α зависит от концентрации и при переходе от разбавленных растворов к расплавам принимает значения от ~ 0.5 до ~ 2 [9].

Положим, что для коэффициентов самодиффузии макромолекул, находящихся в смеси равных молекулярных масс M_i , также выполняется (2), т. е.

$$D_{si} = \kappa M_i^{-\alpha}. \quad (3)$$

Тогда средний коэффициент самодиффузии \bar{D}_s для всего образца записывается как

$$\bar{D}_s = \kappa \sum P_i M_i^{-\alpha} = \kappa \bar{M}_D^{-\alpha}, \quad (4)$$

где \bar{M}_D — некоторая среднедиффузионная молекулярная масса, которой и соответствует измеряемый коэффициент самодиффузии.

Задавая спектр молекулярных масс, легко рассчитать для различных α :

$$\bar{M}_D = \left(\sum_i P_i M_i^{-\alpha} \right)^{-\frac{1}{\alpha}}. \quad (5)$$

На рис. 1 в координатах $\lg \frac{\bar{M}_D}{M_n}$ — α представлены вычисленные по (5) значения \bar{M}_D для модельной системы, состоящей из 10 фракций молекулярных масс, с параметрами полидисперсности M_w/M_n , равными 2 и 5. $P_i(M_i)$ распределены по логарифмически нормальному закону, справедливому для большинства реакций полимеризации. Из рис. 1 видно, что независимо от величины M_w/M_n для всех возможных значений α $\bar{M}_D < M_n$, причем

$$M_n < \bar{M}_D < M_w \text{ при } \alpha < 1,$$

$$\bar{M}_D = M_n \text{ при } \alpha = 1,$$

$$\bar{M}_D > M_n \text{ при } \alpha > 1.$$

Таким образом, в рамках принятых нами упрощающих предположений среднедиффузионная молекулярная масса \bar{M}_D может иметь промежуточное между M_w и M_n значение только в разбавленных растворах полимеров, где $\alpha \sim 0.5$. С повышением концентрации, по мере увеличения α , \bar{M}_D уменьшается и становится меньше M_n при $\alpha > 1$.

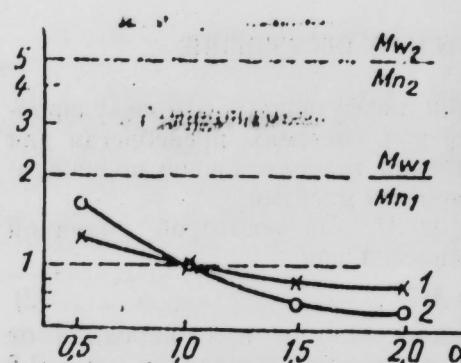


Рис. 1. График рассчитанной по (5) зависимости \bar{M}_D от величины α для модельных систем с логарифмически нормальным законом распределения M_i и параметрами полидисперсности $M_w/M_n = 2$ (кр. 1) и 5 (кр. 2)

Сделанные выводы подтверждаются экспериментальными результатами измерения коэффициентов самодиффузии макромолекул декстрина в растворах. Измерения проведены нами на установке ЯМР [10] с частотой резонанса протонов 60 МГц по методике «стимулированного эха» [1]. Величина g импульсного градиента магнитного поля при регистрации $A(g^2)$ изменялась от 0 до 50 Тл/м. Температура измерений 303К. Образцы декстрина получены фирмой «Фармация Файн Кемиклз» (Швеция) и характеризовались $M_w, M_n \sim 1,5$. В качестве растворителя использовался химически чистый дестерирированный диметилсульфоксид.

Как и ожидалось, формы диффузионных затуханий $A(g^2)$ для всех образцов отклонялись от экспоненты и характеризовались поэтому средними коэффициентами самодиффузии \bar{D}_s , определенными из начального наклона кривых $A(g^2)$. На рис. 2 представлены молекуляро-массовые зависимости \bar{D}_s в координатах $\lg \bar{D}_s - \lg M_n$ при двух концентрациях: 10 и 30 вес. %. Из вышеупомянутых результатов ясно, что выбор на оси абсциссе масштаба $\lg M_n$ должен быть предпочтительнее по сравнению с масштабом $\lg M_w$. Грубо молекуляро-массовые зависимости для концентраций полимера 10 (кр. 1) и 30 вес. % (кр. 2) могут быть описаны выражением типа (2) с $\alpha \approx 1$ и 1,3 соответственно. Горизонтальными линиями на кр. 1 и 2 показаны уровни средних коэффициентов самодиффузии \bar{D}_{s1} и \bar{D}_{s2} , ко-

торые определены для образцов, содержащих равные доли двух фракций декстрина с $M_n = 6 \cdot 10^3$ и $19,5 \cdot 10^3$. Общая концентрация полимера в этих образцах, как и в исходных, составляла 10 и 30% соответственно. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы для указанной смеси фракций отмечены на оси абсцисс рис. 2. Видно, что при концентрации 10% (кр. 1) средний коэффициент самодиффузии \bar{D}_{s1} практически точно соответствует среднечисловой молекулярной массе смеси. В случае 30% (кр. 2) уровень \bar{D}_{s2} пересекает молекулярно-массовую зависимость при несколько меньшей молекулярной массе, т. е. при 30%, как и ожидалось, $\bar{M}_D < M_n$, так как при этой концентрации $\alpha > 1$.

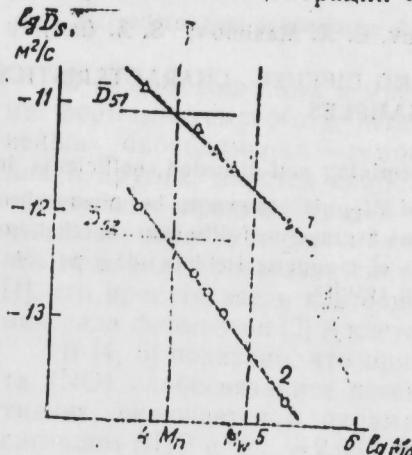


Рис. 2. Молекуляро-массовые зависимости \bar{D}_s макромолекул декстрина в диметилсульфоксиде при концентрациях полимера 10 (кр. 1) и 30 вес. % (кр. 2). Горизонтальными линиями показаны уровни \bar{D}_s для смеси фракций декстрина с $M_n = 6 \cdot 10^3$ и $19,5 \cdot 10^3$: \bar{D}_{s1} — для общей концентрации полимера 10 и \bar{D}_{s2} — 30 вес. %

Таким образом, экспериментальные результаты качественно согласуются с модельными расчетами (рис. 1), полученными в предположении отсутствия взаимодействия между макромолекулами.

Анализ формы диффузионных затуханий в образцах, состоящих из смеси фракций декстрина, показал, что $A(g^2)$ в них не является простой суммой диффузионных затуханий исходных фракций. Этот факт, очевидно, связан с упомянутым в [2] усредняющим взаимодействием между макромолекулами разных молекулярных масс. Однако механизм усреднения, по-видимому, таков, что не оказывает существенного влияния на результаты модельных расчетов. Кроме того, следует иметь в виду и то, что указанное взаимодействие между полимерными цепями, очевидно, существует и в монодисперсных образцах и, следовательно, некоторым образом уже учитывается в измеряемых для них коэффициентах самодиффузии.

Литература

1. Tanner J. E.—J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2523.
2. Callaghan P. T., Plinder D. N.—Macromolecules, 1983, v. 16, p. 968.
3. Von Meenah E. D.—J. Magn. Res., 1982, v. 50, p. 409.
4. Leger L., Hervet H., Rondelez F.—Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1732.
5. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И.—Докл. АН ССР, 1983, т. 269, с. 638.
6. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф.—Высокомол. соединения, 1983, т. 25, № 1, с. 103.
7. Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Маклаков А. И.—Докл. в ВИНИТИ, № 4338-83.
8. Скирда В. Д.—Дис... канд. физ.-мат. наук.—Казань, 1979.—169 с.
9. Жен П. Д. Идеи скейлинга в физике полимеров.—М.: Мир, 1982.
10. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундукова В. И.—ПТЭ,

В. Д. Скирда, Ч. И. Ибраһимов, Г. Г. Пименов, Е. А. Мәсімов, С. А. Һачыев
ПОЛИДИСПЕРС НУМУНӘЛӘРДӘ МОЛЕКУЛJАР-ҚҰТЛӘВИ ВӘ ДИФФУЗИОН
ХАРАКТЕРИСТИКАЛАРЫНЫН МУГАЙСӘ ЕДИЛМӘСИ

Полидисперс системаларда өз-өзүнә диффузия әмсалларының гијмәтләрини тә'жин едән орта диффузия молекулјар чәкиләр (\bar{M}_D) нәзәри оларға несабланыштыр. Көс-тәрилмишdir ки, \bar{M}_D гијмәти һәмишә M_w дән кичикdir вә M_n гијмәтина յаҳындыр.

Несабланыш иәтичәләр декстраның гарышдырылыш фраксијаларының мәһлүлүнди импульс градиентли магнит саһәли НМР методу илә өлчүлүр вә өз-өзүнә диффузия әмсалларының орта гијмәтләре илә тәсдиғ олунур.

V. D. Skirda, Ch. I. Ibragimov, G. G. Pymenov, E. A. Masimov, S. A. Gadjev
ON COMPARISON OF MOLECULAR MASS AND DIFFUSE CHARACTERISTICS
IN POLYDISPERSE SAMPLES

Average diffuse molecular masses (\bar{M}_D) determining self-diffusion coefficients in polydisperse systems are calculated. The value of \bar{M}_D is shown to be always less than M_w and close to M_n . Experimental values of average self-diffusion coefficients measured by n.m.r. technique with pulse gradient of magnetic field in dextran solutions of different fractions confirm our calculation results.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLI ЧИЛД

№ 10

1985

УДК 158.577

БИОФИЗИКА

Д. И. АЛИЕВ, А. Ф. ВАНИН, Х. Б. ГЕЗАЛОВ, И. С. КУРБАНОВ

О ПРИСУТСТВИИ В ТАБАКЕ СЛАБОСВЯЗАННОГО НЕГЕМОВОГО
ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР В. Р. Волобуевым)

В тканях животных и микроорганизмах наряду с хорошо изученными формами гемового и негемового железа, представленными в важнейших биополимерах — гемоглобине, цитохромах, железосерных белках и другом, имеется слабосвязанное железо негемовой природы, не образующее прочных связей с этими биополимерами. Слабосвязанное негемовое железо играет важную роль в жизнедеятельности организма, оно принимает участие в синтезе различных железосодержащих белков [1], его присутствие в клеточной среде необходимо для функционирования ряда ферментов [2] и клеточного деления [3].

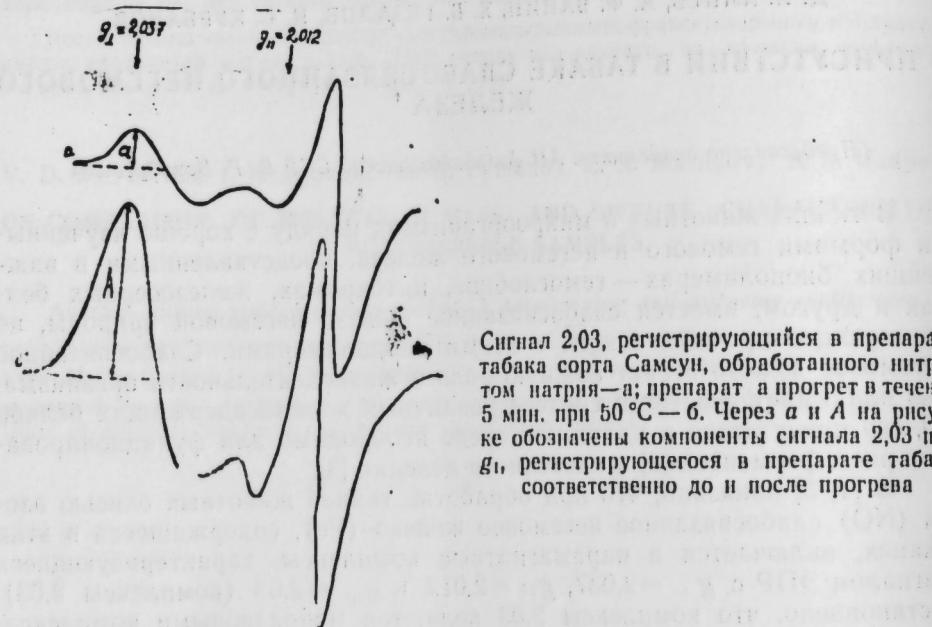
В [4, 5] показано, что при обработке тканей животных окисью азота (NO) слабосвязанное негемовое железо (Fe), содержащееся в этих тканях, включается в парамагнитные комплексы, характеризующиеся сигналом ЭПР с $g_{\perp} = 2,037$, $g_{\parallel} = 2,012$ и $g_{\text{ср}} = 2,03$ (комpleксы 2,03). Установлено, что комплексы 2,03 являются моноядерными комплексами негемового железа, включающими в лигандную сферу две молекулы окиси азота и две близкорасположенные (парные) RS-группы белков [6 — 8]. Были предложены модельные соединения, сигнал ЭПР которых полностью совпадал с сигналом ЭПР комплексов 2,03, регистрирующихся в биологических объектах. Этими соединениями оказалось динитрозильные комплексы закисного железа с цистеином [9].

Во всех проведенных до настоящего времени исследованиях слабосвязанное негемовое железо было изучено в организме человека и животных [1 — 8]. В этой связи представляет интерес выяснить, присутствует ли слабосвязанное негемовое железо в растительных объектах.

В экспериментах в качестве растительного материала использовали зеленые листья табака сорта Самсун (Шеки-Закатальская зона). Листья табака (150 мг) для образования в них комплексов 2,03 растягивали в жидкое азоте, размораживали при комнатной температуре и добавляли 30 мг нитрита натрия (NaNO_2). Окись азота в препарате табака продуцировалась в результате восстановления NaNO_2 эндогенными восстановителями, присутствующими в зеленых листьях табака [10]. Полученную смесь инкубировали 7 — 10 мин при комнатной температуре, затем замораживали при 77 K, заполняли ею кварцевую ампулу и при этой же температуре регистрировали спектры ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1306.

На рисунке представлен спектр ЭПР, регистрирующийся в препарате, приготовленном из зеленых листьев табака, обработанных нитри-

тём натрия. Как видно, в этом спектре наблюдается сигнал ЭПР, для которого характерна аксиальная симметрия тензора g -фактора со значениями $g_1 = 2,037$, $g_{II} = 2,012$, $g_{sp} = 2,03$ (сигнал 2,03). Учитывая, что интенсивность компоненты сигнала ЭПР комплексов 2,03 при g_1 прямо пропорциональна количеству включившегося в эти комплексы железа [11], количество Fe в препарате табака определяли сравнением компоненты сигнала 2,03 при g_1 , регистрирующейся в нем, с аналогичной



Сигнал 2,03, регистрирующийся в препарате табака сорта Самсун, обработанного нитритом натрия—*а*; препарат *а* прогрет в течение 5 мин. при 50 °С—*б*. Через *а* и *Б* на рисунке обозначены компоненты сигнала 2,03 при g_1 , регистрирующейся в препарате табака соответственно до и после прогрева

компонентой сигнала ЭПР модельного соединения, количество железа в котором известно. Модельное соединение — водный раствор динитрозильных комплексов окисного железа с цистеином синтезировали по методике, описанной в [12]. Наши расчеты показали, что в 1 г зеленых листьев табака сорта Самсун содержится 0,6 мкг слабосвязанного негемового железа.

Специальные исследования, проведенные нами, показали, что образование комплексов 2,03 в препарате табака не ограничивается количеством парных RS-групп и окиси азота, содержащихся в этом препарате. Дополнительное введение в препарат табака глютатиона, способного образовывать с NO и Fe комплексы 2,03 [13] и в нитрате натрия, не приводило к увеличению интенсивности сигнала 2,03 в этом препарате. Количество слабосвязанного негемового железа, включающегося в комплексы 2,03 в препарате табака (интенсивность сигнала 2,03), возрастает в 3—4 раза в случае пятиминутного прогрева этого препарата при 50 °С. Увеличение сигнала 2,03 в препарате табака после тепловой обработки (по сравнению с непрогретым препаратом, обработанным NaNO_2) объясняется, как мы полагаем, тем, что большая часть слабосвязанного негемового железа в зеленых листьях табака находится внутри замкнутых мембранных структур и не имеет доступа к компонентам комплексов 2,03 — окиси азота и парным RS-группам белков. При тепловой обработке целостность этих структур нарушается и железо, локализо-

ванное в них, получает доступ к NO и парным RS-группам белков, входящими в комплексы 2,03. Аналогичная картина со слабосвязанным негемовым железом имеет место в тканях животных [14].

Таким образом, результаты наших исследований позволяют предположить, что в растениях (зеленых листьях табака сорта Самсун) наряду с «железом, входящим в состав цитохромов, и белков с негеминовым железом, участвующими в фотосинтезе, фиксации азота и дыхании» [15] присутствует слабосвязанное негемовое железо, большая часть которого в зеленых листьях табака локализована внутри замкнутых мембранных структур и включается в комплексы 2,03 только после нарушения целостности этих структур, вызванного прогревом препарата табака.

Литература

1. Luder M. C., Munro M. N.—Fed. Proc., 1977, v. 36, p. 2017—2020.
2. Ruzicka F. J., Belnert H.—J. Biol. Chem., 1978, v. 253, p. 2514—2519.
3. Robbins E., Pederson T.—Proc. Natl. Acad. Sci., 1970, v. 66, p. 3708—3711.
4. Ванин А. Ф., Кубрина Л. Н., Лисовская И. Л., Малenkova И. В., Четвериков А. Г.—Биофизика, 1971, т. 16, с. 650—656.
5. Четвериков А. Г., Ванин А. Ф.—Биофизика, 1968, т. 13, с. 608—610.
6. Ванин А. Ф., Блюменфельд Л. А., Четвериков А. Г.—Биофизика, 1967, т. 17, с. 829—839.
7. Четвериков А. Г., Рузе Э. К., Бурбаев Д. Ш., Ванин А. Ф.—Биофизика, 1969, т. 14, с. 932—935.
8. Vanin A. F., Osipov A. N., Kubrina L. N., Burbajev D. S., Nalbandjan R. M.—Studia biophysica, 1975, v. 49, p. 13—25.
9. Ванин А. Ф.—Биохимия, 1967, т. 32, с. 277—281.
10. Шмук А. А. Химия и технология табака.—М.: Пищепромиздат, 1953, с. 773.
11. Ванин А. Ф.—Дис... докт. биол. наук.—М., 1979.—296 с.
12. Ванин А. Ф., Алиев Д. И., Варич В. Я., Кубрина Л. Н.—Биофизика, 1979, т. 25, с. 950.
13. Алиев Д. И., Ванин А. Ф.—ЖФХ, 1982, т. 56, с. 2362—2366.
14. Ванин А. Ф., Кубрина А. Н., Алиев Д. И.—Studia biophysica, 1980, v. 80, p. 221—230.
15. Людвиг Ю., Хиггинботом Н. Передвижение веществ в растениях.—М.: Колос, 1984.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступило 4. II 1985

Ч. И. Элиев, А. Ф. Ванин, Х. Б. Козлов, И. С. Гурбанов

ТҮТҮН ІАРЛАГЛАРЫНДА СӘРБӘСТ (ЗӘНİФ БАҒЛЫ) ГЕЙРИ-ҢЕМ ДӘМИРНИН ОЛМАСЫ ҺАГГЫНДА

ЕПР үсүлү илә көстәрилип ки, Самсун типли түтүн йарнагларында сәрбәст (зәніф бағлы) геїри-ңем дәмири var. Бу дәмир йарнага NaNO_2 илә та'спир етдикде g — фактору 2,03 бәрабәр олан парамагнит нитрозил комплекслеринде дахил олур. Сәрбәст (зәніф бағлы) дәмирин чох һиссәсі түтүн йарнагларында гапалы мембранные гуруулушларында жерләшир және 2,03 комплекслеринде бу мембранные гуруулушлары дагылдығдан соңра дахил олур.

D. I. Aliev, A. F. Vanin, Kh. B. Gesalov, I. S. Kurbanov

ON THE PRESENCE OF THE WEAK-CONNECTED NON-GEMOUS IRON IN TOBACCO

The presence of weak-connected non-gemous iron in green leaves of tobacco, being included into the nitrosyle complexes characterized by the ESR signal with $g_{over} \sim 2.03$ (the complex 2,03), was established.

The main part of this iron (70%) seems to be localised within closed diaphragmatic structures and is included into the complexes 2,03 only after destroying of these structures caused by the thermal treatment of tobacco preparation.

Т. Г. КЯЗИМОВА, Р. С. БАБАЕВ, чл.-корр. АН АзССР М. М. ГУСЕИНОВ

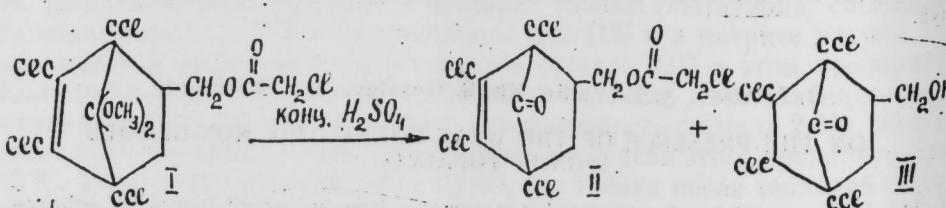
КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

К настоящему времени в литературе имеется обширный материал по реакции диеновой конденсации 5,5-диметокситетрахлорцикlopентадиена и кислотному гидролизу аддуктов на его основе, который является очень удобным методом синтеза галоидсодержащих ароматических кислот, применяемых в производстве полиэфиров, поверхностно-активных веществ, а также добавок для снижения горючести полимерных материалов [1—3].

Ранее было показано, что аддукт на основе 5,5-диметокситетрахлорцикlopентадиена с ангидридом *cis*-Д⁴-циклогександикарбоновой кислоты легко гидролизуется концентрированной H₂SO₄, приводя к образованию аддукта галоидциклогексадиенового ряда [4—6].

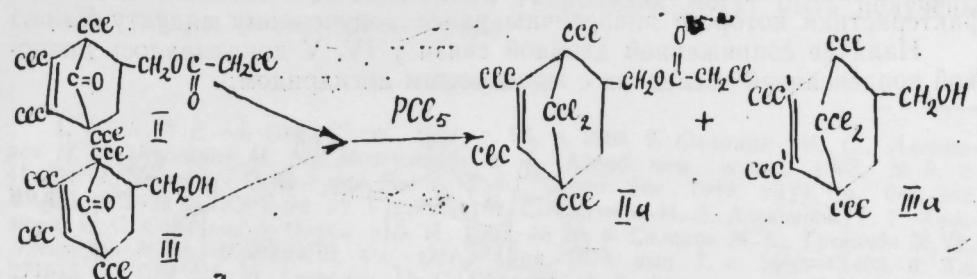
Как продолжение этих работ было логичным провести кислотный гидролиз галоидсодержащих сложных бициклических эфиров с целью выяснения как сохранения эндоконфигурации аддуктов, так и устойчивости конечной сложноэфирной группы.

В связи с этим в настоящей статье изложены результаты кислотного гидролиза 1,2,3,4-тетрахлор-7,7-диметоксицикло-(2.2.1)-гептен-2-метилового-5-эфираmonoхлоруксусной кислоты [1], полученного диеновой конденсацией 5,5-диметокси-1,2,3,4-тетрахлорцикlopентадиена с аллиловым эфиром monoхлоруксусной кислоты. Установлено, что кислотный гидролиз протекает с образованием кетопродукта II и незначительного количества III:

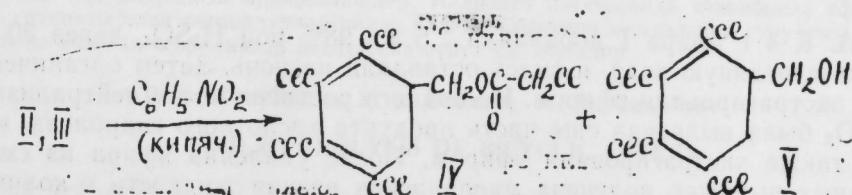


а это свидетельствует о том, что сложноэфирная группа в кетонах хотя и в незначительной степени, но также подвергается гидролизу. Пространственная структура продуктов II и III устанавливается химическим путем. Для этого смесь кетопродуктов подвергалась взаимодействию с PCl₅.

Получение двух известных аддуктов, имеющих эндоконфигурацию, подтверждает пространственную эндоструктуру кетоаддуктов II, III:



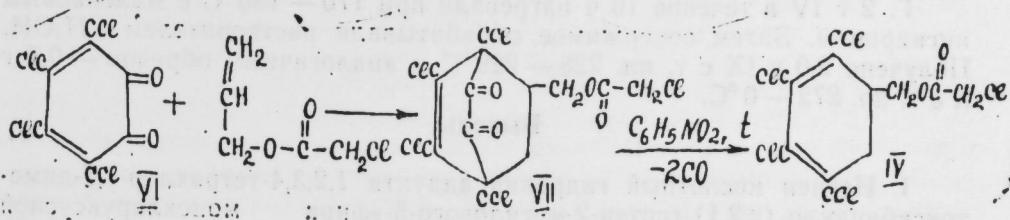
Выделение продуктов II и III в индивидуальном виде невозможно, так как кетогруппа в продуктах II, III является довольно неустойчивой и легко отщепляет CO-группу либо при нагревании при 150°C, либо в среде нитробензола, превращаясь в 1,2,3,4-тетрахлор-1,4-циклогексадиен-5-метиловый эфир monoхлоруксусной кислоты IV. При этом наряду с аддуктом IV образуется незначительное количество и второго продукта — 1,2,3,4-тетрахлор-1,4-циклогексадиена-5-оксиметила V:



Состав и структура IV и V подтверждены элементным анализом, ИК-спектроскопией, а также химическими методами.

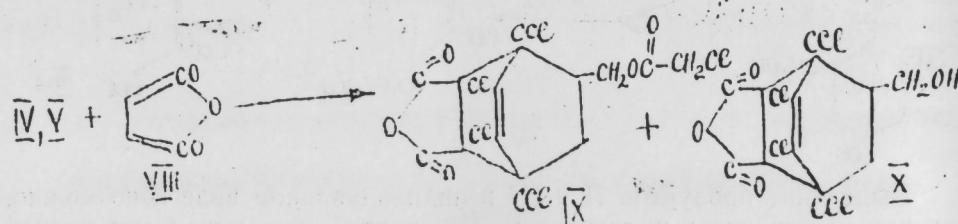
Элементный анализ IV и V подтверждал приведенный состав. В ИК-спектре IV имеются характерные полосы частот для C=O, C—O—C=, C=C-связей соответственно в областях 1750, 1150—1300, 1600 см⁻¹. В ИК-спектре аддукта V полосы, характерные для C=O, уже отсутствуют, но появляются дополнительные, характерные для OH-группы в области 3200 см⁻¹, что указывает на то, что V является сложным бициклическим спиртом.

Структура IV, V была окончательно доказана встречным синтезом — диеновой конденсацией тетрахлор-o-бензохинона (VI) с аллиловым эфиром monoхлоруксусной кислоты был получен продукт (VII), который при дальнейшем нагревании в среде нитробензола, отщепляя CO-группу, легко превращался в синтезированный продукт IV с одинаковыми физико-химическими характеристиками:



Аддукт, которому приписывается структура III, был получен и кислотным гидролизом аддукта 1,2,3,4-тетрахлор-7,7-диметоксицикло-(2.2.1)-гептен-2-окси-5-метил, а затем превращен в V, физико-химические характеристики которого аналогичны ранее полученному аддукту V.

Наличие сопряженной двойной связи у IV, V доказывалось диеновой конденсацией последних с малениновым ангидридом:



Таким образом, на основании ИК-спектров, элементного анализа, встречного синтеза можно окончательно утверждать, что синтезированные соединения имеют только указанную структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

А. К 4 г эфира I добавляли 2,5 мл 98%-ной H_2SO_4 , через 30 мин вливали ледяную воду, и смесь оставляли на ночь. Затем органический слой экстрагировали эфиром. Из водного раствора после нейтрализации $BaCO_3$ была выделена еще часть продукта кислотного гидролиза, который также экстрагировали эфиром. После удаления эфира из смесей эфирных вытяжек получена маслянистая вязкая жидкость в количестве 3,8 г, являющаяся кетоаддуктом.

Б. 3,8 г кетоаддукта нагревали в течение часа в нитробензоле, находящемся в колбе с обратным холодильником. После вакуумной разгонки выделены продукты: 2,6 г IV и 0,3 г V со следующими физико-химическими показателями:

IV—т. кип. 128—132° С/1 мм рт. ст.; n_{D}^{20} 4,5620;
V—т. кип. 121—132° С/1 мм рт. ст.: n_{D}^{20} 1,5700.

В. 3,5 г маслянистой жидкости в течение 10 ч при перемешивании кипятили с 4,2 г PCl_5 в 100 мл CCl_4 . Затем содержимое колбы подвергали разгонке при пониженном давлении для отгонки CCl_4 , полученную (смесь) массу обрабатывали водой, органическую часть экстрагировали эфиром. После удаления эфира реакционная масса подвергалась вакуумной разгонке; выделены две фракции:

IIa—т. кип. 175—178° С/1 мм рт. ст.; n_{D}^{20} 1,5501; d_4^{20} 1,6446;
IIIa—т. пл. 264—5° С.

Г. 2 г IV в течение 10 ч нагревали при 170—180° С с малениновым ангидридом. Затем содержимое обрабатывали растворителем CH_3OH . Получено 2,0 г IX с т. пл. 228—229° С и аналогичным образом — 0,7 г X с т. пл. 272—0° С.

Выводы

1. Изучен кислотный гидролиз аддукта 1,2,3,4-тетрахлор-7,7-диметоксицикло-(2.2.1)-гептен-2-метилового-5-эфира монохлоруксусной кислоты концентрированной H_2SO_4 .

2. Показано, что гидролизу подвергается также и эфирная группа, хотя и в незначительной степени.

3. Установлено, что кислотным гидролизом могут быть получены сложные эфиры гексадиенового ряда.

Литература

1. Hoch P. E.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 2066.
2. Салахов М. С., Алексеев Н. А., Гусейнов М. М., Мозсулизаде А. А.—Азерб. хим. журн., 1968, № 5, с. 41—44.
3. Newcomer J. S., Mc Bee E. T.—J. Amer. Soc., 1949, v. 71, p. 947, 952.
4. А. с. 202923 (СССР) /М. М. Гусейнов, М. С. Салахов, Н. А. Алексеев, Т. Г. Кязимова, Я. С. Салахова.—Опубл. в Б. И., 1967, № 20.
5. Салахов М. С., Гусейнов М. М., Алексеев Н. А., Кучеров В. Ф.—Орг. химия, 1971, вып. 7, с. 1402—1405.
6. А. с. 271515 (СССР) /М. М. Гусейнов, М. С. Салахов, Н. А. Алексеев, Т. Г. Кязимова.—Опубл. в Б. И., 1970, № 18.

ИТПХТ АН АзССР

Поступило 6. XI 1983

Т. И. Казымова, Р. С. Бабаев, М. М. Гусейнов

МҮРӘККӘБ БИТСИКЛИК ЕФИРЛӘРИН ТУРШУ ИЛӘ ҺИДРОЛИЗИ

Мөгаләдә монохлорсиркә туршусунун битсиклик ефиринин гаты сульфат туршусунун иштиракы илә һидролизи өјәннилмишdir. Һидролиз цетичесинә тәркибишә ефир вә спирт группасы олан кетоаддуклар әмәлә көлпир. Алышмыш маддәләрни гурулушу ИГ—спектр вә кимҗәви чеврилмәләр vasitəsilä сүбүт едилемишидир.

Т. Г. Kyazimova, R. S. Babaev, M. M. Guseinov

ACID HYDROLYSIS OF BICYCLIC ESTERS

Acid hydrolysis of 1, 2, 3, 4-tetrachloro-7, 7-dimethoxytetrachlorobicyclo (2, 2, 1)-heptene-2-methyl-5-ester of monochloroacetic acid by concentrated sulphuric acid is investigated. It leads to formation of keto-adducts with ester and alcoholic groups. The structure of the products was proven by 1, R-spectroscopy and chemical transformation.

УДК 547.595.2:66

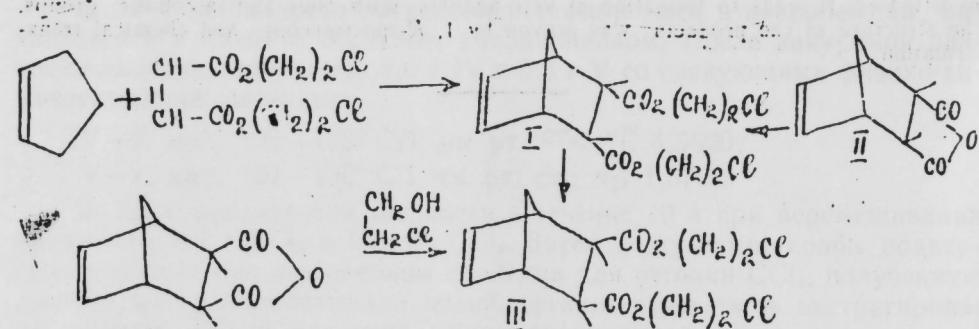
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КЯЗИМОВ, чл.-корр. АН АзССР М. М. МОВСУМЗАДЕ, Н. В. ПЕТРОВА,
Ф. Г. ИСМАИЛОВА

СИНТЕЗ И БРОМИРОВАНИЕ ДИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ БИЦИКЛО-(2,2,1)-ГЕПТ-2-ЕН-5,6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аддукты циклопентадиена с функционально замещенными диенофилами в настоящее время находят практическое применение в различных областях народного хозяйства. В частности они используются в качестве антивспенивающих и разжижающих добавок к смазочным маслам, пластификаторов-стабилизаторов полимерных материалов и т. д. [1—3].

В связи с этим представлялось интересным изучение реакции диеновой конденсации циклопентадиена с дихлордиэтиловым эфиром малениновой кислоты, которая могла бы привести к образованию соединения с несколькими реакционноспособными центрами — удобному объекту для стереохимических исследований. Оказалось, что реакция протекает уже при комнатной температуре. Однако максимальный выход аддукта I (88,6%) достигается при температуре 90—100°C:

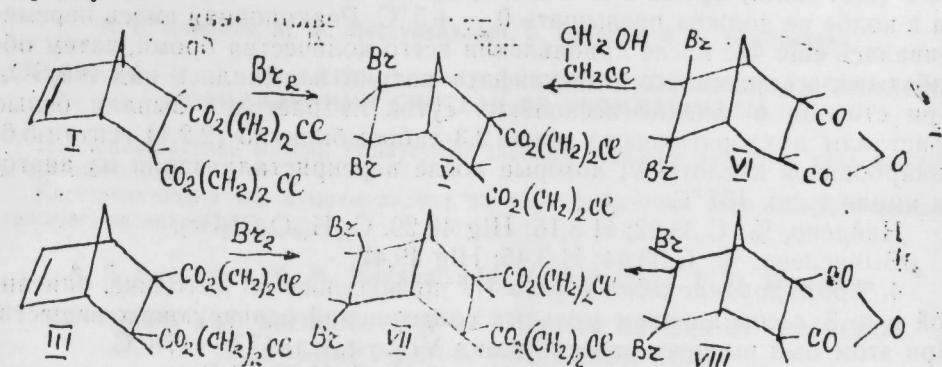


Эндоструктура образующегося аддукта I была доказана встречным синтезом при взаимодействии эндоангидрида бицикло-(2,2,1)-гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты II [4] с этиленхлоргидрином.

При температуре 180—190°C в кислой среде эндоаддукт I изомеризуется в экзоаддукт III, что подтверждается встречным синтезом последнего из эндоангидрида IV [5].

В ИК-спектрах аддуктов I, III в областях 1632—1644, 1735—1748, 768—791 cm^{-1} выделяются полосы поглощения, указывающие на наличие в этих соединениях двойной связи, сложноэфирных групп и $\text{C}-\text{Cl}$ -связи. Бромированием аддукта I был получен дихлордиэтиловый эфир *транс*-2,3-дигромбицикло-(2,2,1)-гепт-5,6-дикарбоновой кислоты V,

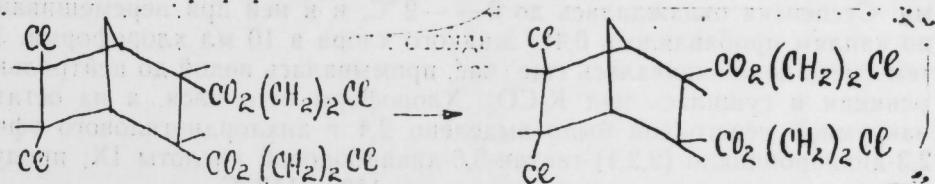
который образуется также при взаимодействии эндодибромангидрида VI [6] с этиленхлоргидрином. Изомеризацией эндодибромэфира V был получен экзодибромэфир VII, структура которого подтверждается его встречным синтезом исходя из экзодибромангидрида VIII [7] и этиленхлоргидрина:



В ИК-спектрах дигромэфиров V, VII имеются полосы поглощения в областях 1732—1748, 731—776, 635—680 cm^{-1} , характеризующие сложноэфирные группы, $\text{C}-\text{Cl}$ - и $\text{C}-\text{Br}$ -связи.

Изомеризация аддукта I и соответствующего дигромэфира V частично сопровождалась ретродиеновым распадом.

Аналогичным образом было изучено хлорирование эндо- и экзоаддуктов I, III; получены соответствующие дихлорэфиры IX и X с выходами 72 и 64% соответственно и показана возможность эндо-экзоизомеризации дихлорэфира IX:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Конденсация циклопентадиена с дихлорэтиленовым эфиром малениновой кислоты. В ампулу помещалось 16 г (0,2 моля) циклопентадиена, 3,6 г (0,15 моля) дихлорэтилового эфира малениновой кислоты и 50 мл бензола. Запаянную ампулу нагревали в масляной бане при температуре 90—100°C в течение 6 ч. Затем часть растворителя отгоняли, а из остатка кристаллизацией было выделено 13,8 г (88,6%) дихлордиэтилового эфира бицикло-(2,2,1)-гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты I с т. пл. 94°C.

Найдено, %: C 50,69; H 5,06; Cl 23,04. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$.

Вычислено, %: C 50,83; H 5,25; Cl 23,08.

2. Изомеризация эндоаддукта I в экзоаддукт III. 3,07 г (0,01 моля) эндоаддукта I в 35 мл декалина, подкисленного 2 каплями уксусной кислоты, помещали в ампулу и нагревали 10—12 ч при температуре 180—190°C. Затем ампула вскрывалась, к смеси прибавлялось 50 мл бензола. При стоянии в течение 3 сут из раствора выпали белые игольчатые кристаллы экзоаддукта III с т. пл. 110—111°C.

Найдено, %: С 50,61; Н 5,02; Cl 23,01. $C_{13}H_{16}O_4Cl_2$.

Вычислено, %: С 50,83, Н 5,25; Cl 23,08.

3. *Бромирование эндоаддукта I*. К 3,07 г (0,01 моля) эндоаддукта I в 60 мл хлороформа при перемешивании по каплям прибавлялось 1,6 г (0,01 моля) брома в 30 мл хлороформа в течение часа. Температура в колбе не должна превышать 0—+5°C. Реакционная смесь перемешивалась еще час после прибавления всего количества брома, затем обрабатывалась раствором тиосульфата натрия и сушилась над Na_2SO_4 . При стоянии в течение нескольких суток из раствора выпали белые кристаллы дихлорэтилового эфира 2,3-дигромбицикло-(2,2,1)-гептан-5,6-дикарбоновой кислоты V, которые после перекристаллизации из ацетона имели т. пл. 157°C.

Найдено, %: С 33,22; Н 3,16; Нlг 49,29. $C_{13}H_{16}O_4Cl_2Br_2$.

Вычислено, %: С 33,44; Н 3,45; Нlг 49,42.

4. *Бромирование экзоаддукта III* проводилось по методике, описанной в п. 3, с сохранением мольных соотношений реагирующих веществ. При этом был выделен экзодибромид VII с т. пл. 177—178°C.

Найдено, %: С 33,04; Н 3,21; Нlг 49,13. $C_{13}H_{16}O_4Cl_2Br_2$.

Вычислено, %: С 33,44; Н 3,45; Нlг 49,42.

5. *Эндо-экзоизомеризация дигромида V* осуществлялась по методике, описанной в п. 3. Было взято 4,67 г (0,01 моля) эндоаддукта V и 35 г декалина, подкисленного двумя каплями уксусной кислоты. Получено 3,2 г экзодибромида VII, идентичного дигромиду, полученному в п. 7.

6. *Хлорирование эндоаддукта I*. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой и имеющую рубашку для охлаждения, помещалось 3,07 г (0,01 моля) эндоаддукта I в 50 мл хлороформа. Сuspension охлаждалась до 0—2°C, и к ней при перемешивании по каплям прибавлялось 0,4 г жидкого хлора в 10 мл хлороформа. Затем смесь перемешивалась еще час, промывалась водой до нейтральной реакции и сушилась над K_2CO_3 . Хлороформ отгонялся, а из остатка вакуумной перегонкой было выделено 2,4 г дихлордиэтилового эфира 2,3-дихлорбицикло-(2,2,1)-гептан-5,6-дикарбоновой кислоты IX; продукт закристаллизовался в приемнике с т. пл. 110—112°C.

Найдено, %: С 41,24; Н 4,24; Cl 37,47. $C_{13}H_{16}O_4Cl_4$.

Вычислено, %: С 41,29; Н 4,27; Cl 37,58.

7. *Хлорирование экзоаддукта III* проводилось аналогично вышеописанной методике (п. 6). Было взято 3,07 г (0,01 моля) экзоаддукта III в 50 мл хлороформа и 0,4 г жидкого хлора в 10 мл хлороформа. Получено 1,9 г дихлорэфира X с т. пл. 125—127°C.

Найдено, % С 41,21; Н 4,21; Cl 37,34. $C_{13}H_{16}O_4Cl_4$.

Вычислено, %: С 41,29; Н 4,27; Cl 37,58.

8. *Эндо-экзоизомеризация дихлорида IX* проводилась по методике, описанной в п. 3. Было взято 3,78 г (0,01 моля) эндоаддукта IX и 35 г декалина, подкисленного уксусной кислотой. Получено 2,9 экзодихлорида X, идентичного дихлориду, полученному в п. 7.

Литература

1. Robtchek R.—Thomas Blameng Ind., 1955, М 46, р. 1628.
2. Мельников И. И.
Вольфсон Л. Г.—Хим. пром-сть, 1953, т. 413, З. Англ. пат. 698913, С. А. 49, 2512, 1955.
3. Alder K., Stein G.—Index, Chem., 1937, в. 50, р. 510.
4. Alder K., Stein G.—Ann., 1933, в. 504, р. 216.
5. Bartlett P., Schneider A.—J. Amer. Chem. Soc., 1946, в. 68, р. 6.

Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4889. 6. Alder K., Stein G.—Ann., 1933, v. 504, p. 216.

АЗИИНЕФТЕХИМ

Поступило 17. VI 1982

А. С. Казымов, М. М. Мовсумзадэ, М. В. Петрова, Ф. Г. Исмаилова

БИТСИКЛО-(2, 2, 1)-НЕПТ-2-ЕН-5,6-ДИКАРБОН ТУРШУСУНДА ДИАЛКИЛ ЕФИРЛЭРИНИН СИНТЕЗИ ВЭ БРОМЛАШМАСЫ

Тенклопентадиенин маленин туршусунун диялкил ефириләри илә ділен конденсасијасы өтәнгилмишdir.

Костарылмашылар ки, алышан аддүнт вэ онун дигромиди энд-еңзо-изомерләшмә реакциясына дахил олур.

A. S. Kyazimov, M. M. Movsumzade, N. V. Petrova, F. G. Ismailova

SYNTHESIS AND BROMINATION OF DIALKYL ESTERS OF BICYCLO-(2, 2, 1)-HEPT-2-EN-5, 6-DICARBON ACID

Dien condensation of pentadien with dialkyl ester of mallein acid and bromination of product of reaction was studied. Endo-exo-isomerisation of adduct and dibromide was shown.

Н. Ф. МУСАЕВА, Н. И. НАБИЕВ, А. А. ГАСАНОВА, Д. Е. МИШИЕВ,
М. С. САЛАХОВ

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ
3-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИИ
С ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ***

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Т. Н. Шахтахтинским)

Ранее одним из авторов было показано [1—3], что диеновая конденсация гексахлорцикlopентадиена с 3-циклогексен-1-карбоновой кислотой (3-ЦГКК) протекает по эндоправилу, но не стереонизбирательно по

Таблица 1
Константы скорости реакции диенового синтеза 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (I)
и ее эфиров (II, III) с гексахлорцикlopентадиеном в нитробензоле

№ соедине- ния	R	$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль·с) ($k_{\text{эф}}/k_{\text{II}}$)				
		120°C	130°C	140°C	150°C	160°C
I	H	12,76±0,08 (1)	22,90±0,04 (1)	40,33±0,53 (1)	71,76±0,27 (1)	125,77±0,89 (1)
II	CH ₃	21,37±0,13 (1,67)	36,55±1,22 (1,60)	64,45±0,85 (1,59)	109,45±0,72 (1,54)	186,06±1,50 (1,48)
III	C(CH ₃) ₃	25,07±0,25 (1,96)	42,63±0,88 (1,86)	73,81±3,27 (1,82)	124,43±0,95 (1,75)	211,53±2,55 (1,68)

конфигурации карбоксильной группы, причем соотношение экваториального и аксиального изомеров зависит от условия реакции [1], от природы заместителя (COOH или COOAlk) [2], а также от конкурирующего влияния геминальной метильной группы [3].

Кинетические и термодинамические параметры активации реакции диенового синтеза в нитробензоле; $t = 120^\circ\text{C}$

№ соедине- ния	R	lg A	E_a , ккал/моль	r
I	H	5,69±0,18	18,90±0,32	0,999
II	CH ₃	5,52±0,13	18,36±0,25	0,999
III	C(CH ₃) ₃	5,43±0,14	17,19±0,29	0,999

* Сообщение XLIX.

В продолжение этих исследований представляло интерес количественно оценить относительную реакционную способность 3-ЦГКК (I), метилового (II) и третбутилового (III) эфиров этой кислоты и выявить роль индукционного влияния заместителя.

Кинетика реакций изучалась разработанным нами полярографическим методом [4] по расходу гексахлорцикlopентадиена (ГХЦПД) во времени, как указано в работе [5]. Вычисленные по уравнению для реакций второго порядка константы скорости (k_2) во всех случаях сохраняли постоянство по ходу процесса. В табл. 1 приведены значения k_2 для реакции ГХЦПД с эфирами (I—III), а также их относительные величины при различных температурах. Как следует из приведенных данных, зависимость скорости реакции от структуры исследованных эфиров выражена слабо. Это видно также из значений кинетических и термодинамических параметров изученных реакций, вычисленных из прямолинейности зависимости логарифмов констант скорости ($\lg k$) от обратной температуры и приведенных в табл. 2.

Довольно высокие отрицательные значения энтропии активации (ΔS^\ddagger) свидетельствуют в пользу механизма взаимодействия со слабым разделением заряда, предполагающего образование высокоупорядоченного переходного состояния, аналогично предложенному для ангидридов и имидов циклических дикарбоновых кислот [6—8].

Из наших исследований механизма реакции диеновой конденсации ГХЦПД с замещенными циклогексенами [6—8] следует, что увеличение электронодонорности заместителей усиливает реакционную способность диенофилов. При справедливости этой закономерности для 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты и ее эфиров следует ожидать увеличения диенофильной активности исследуемой реакционной серии в ряду 3-ЦГКК < метиловый эфир 3-ЦГКК < третбутиловый эфир 3-ЦГКК. Действительно, оказалось, что в температурном интервале 120—160°C алкиловые эфиры (II—III) примерно в 2 раза активнее самой кислоты (I). Принимая во внимание, что 3-ЦГКК вступает в эту реакцию предпочтительно в своей экваториальной конформации (90% [1]), а третбутиловый эфир исключительно в этой конформации, можно считать, что наблюдаемое увеличение скорости реакции для сложных эфиров (II) и (III) обусловлено положительным индукционным влиянием эфирных групп. Небольшое увеличение константы скорости и эфиров, по-видимому, объясняется отдаленностью заместителей и их экваториальным положением, исключающим влияние через «эффект поля». Последнее на-

Таблица 2
Эфиры 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (II—V) с гексахлорцикlopентадиеном
 160°C , $n = 5$, $\alpha = 0,95$

s	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. с.	r	s	ΔG^\ddagger , (413°K), ккал/моль
0,014	18,09±0,19	35,51±0,46	0,999	0,036	32,76
0,010	17,54±0,24	35,89±0,58	0,999	0,044	32,36
0,011	17,19±0,29	36,45±0,70	0,999	0,054	32,25

Ходится в соответствии с нашими предыдущими исследованиями по слабому действию электронодонорных и электроноакцепторных заместителей и N-(арил) имидов экзо-бицикло-(2.2.1)-5-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (I) осуществляли путем конденсации дивинила с акриловой кислотой в соответствии с [11]: т. кип. 132–133° С/20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 1,0810.

Метиловый эфир 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (II). К смеси 6,4 г (0,2 моля) метанола и 30 мл пиридина постепенно, при охлаждении льдом, прибавляли 28,8 г (0,2 моля) хлорангидрида ЦГКК, после чего все нагревали на водяной бане в течение 10–15 мин. По окончании реакции реакционную смесь выливали в ледяную воду и осторожно подкисляли концентрированной соляной кислотой. Экстрагировали эфиром, промывали раствором бикарбоната натрия и водой до нейтральной реакции, сушили над $MgSO_4$. Отгоняли растворитель вакуумной перегонкой. Выделяли 24 г эфира (II). Выход — 88,7%; т. кип. 76–78° С/18 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0097.

По методике получения эфира (II) синтезировали третбутиловый эфир (III) ЦГКК. Выход — 90,6%; т. кип. 49–50° С/1 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 0, 9490.

Хлорированные аддукты (Ia—IIIa) синтезировали следующим образом: смесь соответствующего соединения (I—III) и ГХЦПД, взятых в молярном соотношении, равном 2:1, нагревали при 140° 12 ч. После завершения опыта реакционную массу подвергали вакуумной перегонке, отделяли непрореагировавшийся ГХЦПД и соединения (I—III).

1,3,4,11,11-Гексахлортрицикло(2.1.0.4)-2-ундекен-7-карбоновая кислота (Ia): т. п. 143 °C, Rf 0,39.

Найдено, %: C 36,08; H 2,45; Cl 53,25. $C_{12}H_{10}Cl_6O_2$.

Вычислено, %: C 36,10; H 2,50; Cl 53,39. ИК-спектр ($\Delta\nu$, см⁻¹): C=O 1708, C=C 1607, C—Cl 705.

Метиловый эфир 1, 2, 3, 4, 11, 11-гексахлортрицикло(2.1.0.4)-2-ундекен-7-карбоновой кислоты (IIa): выход 50%; т. кип. 170–171° С/1 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5525; d_4^{20} 1,5167; MR_D 86,82; $MR_{D\text{расч.}}$ 86,02.

Найдено, %: C 37,75; H 2,85; Cl 50,95. $C_{13}H_{12}Cl_6O_2$.

Вычислено, %: C 37,81; H 2,93; Cl 51,51. ИК-спектр ($\Delta\nu$, см⁻¹): C=O 1730, C=C 1605, C—Cl 575–705, C—O—C 1005–1175.

Трет. бутиловый эфир 1,2,3,4,11,11-гексахлортрицикло(2.1.0.4)-2-ундекен-7-карбоновой кислоты (IIIa): выход 62,8%; т. пл. 193 °C.

Найдено C 42,05; H 9,90; Cl 46,33. $C_{16}H_{18}Cl_6O_2$.

Вычислено, %: C 42,23; H 3,99; Cl 46,75. ИК-спектр ($\Delta\nu$, см⁻¹): C=C 1735, C—C 1620, C—Cl 525–710, C—O—C, 1040–1080.

Литература

1. Салахов М. С., Гусейнов М. М., Поладов П. М., Алексеров А. А., Тимошева А. П., Багиров Э. М.—ЖОРХ, 1976, № 12, с. 989. 2. Салахов С. М., Гусейнов М. М., Поладов П. М.—Азерб. хим. журн., 1969, № 6, с. 59. 3. Салахов М. С., Гусейнов М. М., Но-

ладов П. М.—Докл. АН АзССР, 1970, т. XXVI, № 2, с. 32. 4. Салахов М. С., Гусейнов М. М., Мусаева Н. Ф.—Азерб. хим. журн., 1975, № 2, с. 61. 5. Мусаева Н. Ф., 6. Салахов М. С., Мусаева Д. Е., Набиев Н. К.—Азерб. хим. журн., 1982, № 1, с. 48–51. т. 13, с. 561. 7. Салахов М. С., Мусаева Н. Ф., Сулайманов С. Н.—ЖОРХ, 1977, 8. Салахов М. С., Мусаева Н. Ф., Алексеров А. А., Сулайманов С. Н.—Реакционная способность орган. соединений, 1977, т. 15, с. 307, 314. способность орган. соединений, 1978, т. 15, с. 272. 9. Салахов М. С., Мусаева Н. Ф., 10. Мусаева Н. Ф., Салахов М. С., Сулайманов С. Н.—Реакционная способность орган. соединений, 1979, т. 16, с. 56. 11. Поладов П. М.—Дис... канд хим. наук.—Сумгант,

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступило 9. IV 1982

Н. Ф. Мусаева, Н. Н. Набиев, А. А. Гасanova, Д. Е. Мишиев, М. С. Салахов

З-ТИЦИЛЮЕКСЕН-1-КАРБОН ТУРШУСУНУН АЛИФАТИК СЫРА ЕФИРЛӘРИНИН НЕКСАХЛОРСИКЛОПЕНТАДИЕНЛӘ РЕАКСИЈАЛАКИРМӘ ГАБИЛИЈЈЭТИ

Магаләдә З-тициллюексен-1-карбон туршусу алифатик сырьа ефириләринин нитробензол мүһитинде нексахлортенклопентадиенла реаксијасының кинетикасының өфәнилмәснәндән бәне едилир вә костәрилир ки, реаксија иккичи тәртиб тәнликлә харктеризә олунур. Реаксијасы сүр'эт сабитләри вә активашым параметләри тә'жин едишлишdir.

N. F. Musaeva, N. N. Nabiev, A. A. Gasanova, D. E. Mishiev, M. S. Salakhov

THE REACTIVITY OF ALIPHATIC ESTERS OF 3-CYCLOHEXENE-1-CARBOXYLIC ACIDS WITH HEXACHLOROCYCLOPENTADIENE

The kinetics of diene synthesis of hexachlorocyclopentadiene with various aliphatic esters of 3-cyclohexene-1-carboxylic acid is studied polarographically in nitrobenzene at 120–160° C. It is shown that the reaction is described by the second order equation. The values of rate constants and activation parameters of this reaction are determined. It is seen that the reactivity of the esters studied is slightly depends on the nature of substituents.

А. Г. ГАСАНОВ, акад. АН АзССР С. Д. МЕХТИЕВ, Э. Т. СУЛЕЙМАНОВА,
Л. И. КАСУМОВ, Ф. А. ПАШАЕВА, М. И. МИРГАСАНОВА, Р. Р. АЛИЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВЫХ МОНОМЕРОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

В последние годы со всей остротой встает проблема разработки процессов, направленных на квалифицированную переработку отходов мощных нефтехимических производств, в том числе некондиционных углеводородов и их смесей, образующихся в качестве побочных продуктов при производстве многотонажных мономерных соединений.

К числу таковых относится утилизация C₅-фракции жидких продуктов пиролиза. Как известно, эта фракция содержит значительное количество цикlopентадиеновых углеводородов, представляющих собой ценное сырье для получения таких практически ценных продуктов, как высококачественное топливо, антидетонаторы, различные присадки к топливам и маслам, мономерные соединения, новые виды пластмасс и эпоксидных смол, добавки к полимерным материалам — пластификаторы и стабилизаторы, улучшающие их эксплуатационные качества.

Одним из новых и более рациональных направлений переработки цикlopентадиеновых углеводородов является получение на их основе перспективных циклоолефиновых мономеров, в частности цикlopентена и норбориена. Возросший интерес к этим мономерам вызван исследованиями, подтвердившими их практическую ценность. Так, запатентованы новые синтетические каучуки, полученные полимеризацией циклоолефинов с раскрытием цикла и широко рекламируемые как каучуки будущего, которые придут на смену не только многим синтетическим, но и натуральному каучуку [1].

Высокие эксплуатационные качества трансполипентенамеров (ТПП), которые рассматривают как каучуки общего назначения, были подтверждены дорожными испытаниями легковых грузовых шин, подтвердившими, что и по истираемости, и по ряду других свойств высоконаполненные резины из ТПП превышают известные каучуки. Они отличаются высокой озоностойкостью, термостойкостью и прекрасно совмещаются с другими ненасыщенными каучуками.

Особый интерес представляют резины на основе ТПП в сочетании с СКЭПТ.

В свою очередь, цисполипентенамеры имеют низкотемпературные характеристики, которые лучше, чем у любого другого углеводородного полимера, и могут конкурировать с известными морозостойкими эластомерами.

Что касается норбориена, то ценность его обусловлена прежде всего способностью к полимеризации и сополимеризации с традиционны-

ми мономерами — этиленом, пропиленом, винилхлоридом, метилметакрилатом и другими, а также к легкой сочетаемости с различными эластомерами с облагораживанием их свойств. Ценные физико-химические свойства и эксплуатационные качества эластомеров на основе норбориена — высокая упругость, способность к литью, к гашению вибрации и толчков и другие позволили рекомендовать их для широкого практического применения в качестве звукоизоляторов и амортизаторов в автомобильном машиностроении, бытовой электротехнике, судостроении, гражданском строительстве и других жизненно важных отраслях [2].

Интенсивные исследования по получению и применению норбориена и продуктов его превращения проводятся в Японии, а также во Франции, где с 1975 г. производятся каучуки с уникальными эксплуатационными свойствами под торговым названием «норкорекс».

В нашей стране такие каучуки не получают из-за отсутствия промышленного производства цикlopентена и норбориена.

Известные способы получения цикlopентена — гидрированием цикlopентадиена, дегидрированием соответствующих цикланов, дегидратацией цикlopentана, дегидрохлорированием моногалоидцикlopентанов и др. — не отвечают требованиям к процессам, реализуемым в промышленном масштабе, и практически не вышли за рамки лабораторных исследований.

Получение цикlopентена на основе жидких продуктов пиролиза (ЖПП) заключается в выделении из них чистого цикlopентадиена путем многократной демеризации и дедимеризации с ректификацией и последующим селективным гидрированием цикlopентадиена в цикlopентен на специальных катализаторах и ректификацией гидрогенизата с выделением цикlopентена требуемой степени чистоты. Такая громоздкая схема сопровождается излишними непроизводительными затратами сырья и энергии, большими потерями целевого продукта, что отрицательно сказывается на экономических показателях процесса.

С целью разработки эффективной технологической схемы переработки циклоненов — жидких продуктов пиролиза нами исследована возможность и целесообразность получения циклоолефиновых мономеров — цикlopентена и норбориена на их основе. В качестве исходного сырья использована C₅-фракция жидких продуктов пиролиза в виде «олигомера» содержащихся в ней цикlopентадиеновых углеводородов (I) и продукта его каталитического превращения (II).

В первом случае (I) C₅-фракция ЖПП проходила термообработку в закрытом реакторе. Содержащиеся в ней цикlopентадиеновые углеводороды подвергались димеризации и содимеризации, а полученный при этом продукт — «олигомеризат» — атмосферно-вакуумной разгонке с отгонкой неолигомеризовавшейся части — легких углеводородов. Состав отгона и остатка — «олигомера» устанавливали газожидкостным хроматографическим методом.

«Олигомер» перерабатывали по двум направлениям. По первому варианту его конденсировали с этиленом в проточной системе над катализатором.

Отработаны оптимальные условия процесса, при которых достигается практически полное разложение дициклоненовых углеводородов сырья с образованием мономерных цикlopентадиенов. Эти цикlopентадиены присоединяют эквимолярное количество этилена, полностью превращаясь в норбориен при незначительном образовании высококипя-

щих продуктов присоединения циклодиена и этилена в соотношении, отличном от стехиометрического. Полученный продукт подвергают атмосферной перегонке с выделением кристаллического норбориена.

По второму варианту «олигомер» пропускают через реактор, загруженный катализатором, при найденном оптимальном режиме температуры и объемной скорости. При этом сырье примерно на 30 масс.% превращается в эквимолярную циклопентен-цикlopentадиеновую смесь, которую отгоняют с целью обеспечения полноты извлечения указанных углеводородов в виде фракции 38—80°C [3—5].

Последнюю подвергают либо четкой ректификации на высокоэффективной колонке с выделением циклопентена, либо конденсации с этиленом при найденных для взаимодействия последнего с «олигомером» с образованием норбориена оптимальных условиях.

При этом цикlopentadien практически полностью связывается этиленом в норбориен и образуется циклопентен — норбориеновая смесь.

Последняя, в отличие от циклопентен-цикlopentadiеновых смесей с температурой кипения компонентов 42 и 44°C соответственно, легко разделяется обычной атмосферной перегонкой, что обусловлено большой разницей в температурах кипения циклопентена (44°C) и норбориена (93°C). Благодаря этому процесс обеспечивает не только увеличение съема целевых циклоолефиновых мономеров — циклопентена, норбориена с единицы массы сырья, но и легкость выделения последних из реакционной смеси с обеспечением требуемой чистоты мономеров.

В результате проведенных исследований рекомендованы рациональные схемы переработки циклодиеновых углеводородов, содержащихся в значительном количестве в побочных жидкых продуктах пиролиза, и получены необходимые данные для сопоставления их как между собой, так и с известными схемами переработки ЖПП с установлением экономической целесообразности получения перспективных циклоолефиновых мономеров циклопентена и норбориена на основе различных видов цикlopentadienодержащего сырья. Оба варианта предлагаемой схемы переработки жидких продуктов пиролиза испытаны на укрупненных установках опытно-промышленного завода ИНХП АН АзССР.

Разработаны рекомендации по выделению циклопентена и норбориена из продуктов реакции и их очистке. Так, четкой ректификацией фракции 38—80°C катализата на колонке эффективностью 30 тыс. т при флегмовом числе 1:150 после предварительного удаления цикlopentadiена из ее состава удается выделить циклопентеновую фракцию, состоящую на 98—99 масс.% из циклопентена и на 2 масс.% из цикlopentана.

Образующиеся в процессе метилцикlopентадиены могут быть использованы в качестве сырья для превращения изомеризацией в метил-эндиковый ангидрид, а метилцикlopентены — в циклогексен или в бензол путем изомеризации и дегидрирования на соответствующем катализаторе.

Из побочных продуктов неолигомеризующиеся углеводороды фракции С₅ рекомендуется направлять на соолигомеризацию со стиролом с получением синтетических лаков, а углеводороды, выкипающие выше 80°C — остаток от разгонки продукта каталитического превращения олигомера (в основном ароматические углеводороды), — использовать в качестве сольвента.

Предлагаемая схема переработки углеводородов фракции С₅ ЖПП отличается гибкостью и легкостью варыирования в зависимости

от конъюктуры на целевые углеводородные мономеры — циклопентен и норбориен, в частности, в следующих направлениях:

I. Каталитическое превращение олигомера фракции С₅ ЖПП с дегидрированием образующихся циклопентен-цикlopentадиеновых смесей с целью получения циклопентена;

II. Конденсация олигомера фракции С₅ ЖПП с этиленом и его гомологами с получением норбориена и его производных;

III. Совмещенный процесс получения циклопентена и норбориена конденсацией циклопентен-цикlopentадиеновых фракций продукта каталитического превращения олигомера с этиленом с последующим разделением циклопентен-норбориеновых смесей ректификацией. Процесс располагает большими резервами для варьирования в зависимости от сырьевой обеспеченности того или иного экономического региона: в качестве сырья может быть использована практически любая цикlopentadienодержащая смесь — цикlopentadien в виде мономера, димера или «олигомера», продукт каталитического превращения олигомера и т. п.

Предлагаемая схема переработки фракции С₅ ЖПП позволяет наиболее полно отобрать и рационально использовать содержащиеся в жидких продуктах пиролиза цикlopentadienовые углеводороды. Значительно увеличивается съем ценной продукции — циклопентена и норбориена с единицы массы сырья за счет дополнительного введения в схему этилена. Процесс позволяет упростить стадию гидрирования цикlopentadiena в циклопентен за счет частичного использования в качестве донора водорода содимеров циклодиенов с алкадиенами.

К числу преимуществ процесса относятся также легкость его технологического оформления на основе типовой аппаратуры и оборудования в проточной системе по непрерывной схеме с использованием в качестве катализатора промышленных отходов без применения малодоступных и дорогостоящих реагентов.

Технико-экономическая оценка предлагаемых направлений переработки жидких продуктов пиролиза показывает целесообразность производства на их основе циклопентена и норбориена, представляющих собой ценные мономеры для синтетического каучука и полупродукты органического синтеза.

Выводы

Исследованы различные варианты переработки углеводородов С₅-фракции жидких продуктов пиролиза. Показана экономическая целесообразность переработки указанной фракции путем каталитического превращения с последующей конденсацией с этиленом и разделением на углеводороды с получением перспективных циклоолефиновых мономеров — циклопентена и норбориена. Предлагаемая схема переработки фракции С₅ ЖПП позволяет наиболее полно отобрать и рационально использовать содержащиеся в ней циклодиеновые углеводороды.

Алкены и алкадиеновые углеводороды С₅ фракции ЖПП рекомендуется использовать для соолигомеризации со стиролом с получением синтетических лаков, а высококипящие побочные углеводороды — в качестве сольвента.

Литература

- Черненко Г. М. Свойства новых каучуков на основе циклопентана. — Пром-сть СК, 1973, № 10, с. 14—22.
- Duchacek. Полипор-бориен — новый порошкообразный эластомер. — Plasty a Kaučuk, 1975, t. 12, № 12, с. 354—357. З. А. с. 591446 (СССР). Способ

получения циклопентена и метилцикlopентена /С. Д. Мехтиев и др.— Опубл. в Б. И., 1978, № 5. 4. Гасанов А. Г., Мехтиев С. Д., Сулейманова Э. Т. и др. О циклодиенах жидких продуктов пиролиза.— АНХ, 1983, № 11, с. 47—51. 5. Гасанов А. Г., Мехтиев С. Д., Сулейманова Э. Т. и др. Каталитическое превращение олигомера фр. С₅ жидких продуктов пиролиза.— Азерб. хим. журн., 1984, № 5.

*ИИХП им. Ю. Г. Мамедалиева
АН АзССР*

Поступило 8 VI 1984

А. Н. Ысәнов, С. Ч. Мендиев, Е. Т. Сүлејманова, Л. И. Гасымов, Ф. А. Пашаева,
М. И. Мирназарова, Р. Р. Элиев

ТСИКЛООЛЕФИН МОНОМЕРЛЭРИННИН АЛЫНМАСЫ ПИРОЛИЗИН МАЈЕ МӘҮСҮЛЛАРЫНЫН Е'МАЛЫНЫН ПЕРСПЕКТИВ ЈОЛУДУР

Мәғаләдә пиrolизин маје мәһсуллары (ПММ) C_5 фраксијасы карбоңидрокенләрини мұхтәлиф варианта өмірлеу тәдгигаты апарылышыды. Көстәрілмишdir ки, бұл фраксијасы катализит қеврилмәја дұчар етмәкден соңра өтиленла конденсләштириләрә карбоңидрокенләрә аյырылған, перспектив тенцилоолефин мономерләрінің кипелептандыру вә пор бориен алынымсыз ісу жаңа өмірлеу экономикик қарбанды мәседәде үйінудар.

ПММ С₅ фракциясының тәклиф олудан схема илә е'малы, онун тәркибинде олар тенцидий карбонидрокенләрини там чыхармага вә онлардан сәмәрэлди истифадә етмә јә имкан верир.

ПММ C_5 фракцијасынын алкен вә алкадијен карбоидрекеңләриндән, стироллар көбүрекеңләре, биркә олигомерләшдирмәклө синтетик лак алымасында, јүксәкгајнашып аралыг мәһсүлләрләрендән исес солвент кими истифадә етмәк тәкълиф олуңур.

**A. G. Gasanov, S. D. Mekhtiyev, E. T. Suleimanova, L. I. Kasumov,
F. A. Pashayeva, M. M. Mirgasanova, R. R. Aliyev**

CYCLOOLEFINIC MONOMERS: PREPARATION AS A PERSPECTIVE METHOD FOR PYROLYSIS LIQUID PRODUCTS PROCESSING

Different modification for processing of C_5 -hydrocarbons pyrolysis liquid products were studied. Economical expediency for processing of the above-mentioned fraction by catalytic conversion followed by condensation with ethylene and separation into hydrocarbons and production of promising cycloolefinic monomers—cyclopentene and norbornene—was presented.

Principal scheme proposed for processing of the C₅-hydrocarbons pyrolysis liquid products makes it possible to select more completely and to use reasonably cyclodiene hydrocarbons.

Alkenes and alkadiene hydrocarbons of C₅-fraction pyrolysis liquid products are recommended for coagulation with styrene for synthetic lacquer production, whereas higher boiling by-products are recommended to be used as a solvent.

АЗЭРБАЙЖАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫНЫН МЭРГҮЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLІ ЧИЛД

Nº 10

1985

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

М. Н. МАМЕДОВ, А. И. АЛЕКПЕРОВ, Э. Ф. ЗЕПНАЛОВА, М. А. БАБАЕВА

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА РЬ—Т_е ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ КРУТОГО ВОСХОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР С. Д. Мехтиевым)

Планирование эксперимента проводили по методу Бокса-Уильсона [1]. Для осаждения сплава Pb—Te был выбран электролит с суммарной концентрацией компонентов ($\text{TeO}_2 + \text{PbO}$) 2 г·экв/л, так как осадки наиболее удовлетворительного качества получаются именно при такой их концентрации. В состав электролита входили KOH , $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} \times X\text{H}_2\text{O}$ и глицерин — соответственно в следующих количествах: 4; 1,5 г·экв/л и 60 мл/л. В качестве независимых переменных применялись следующие факторы: x_1 — соотношение концентраций компонентов в электролите ($\text{TeO}_2:\text{PbO}$), г·экв/л, x_2 — плотность тока, $\text{mA}/\text{см}^2$, x_3 — температура электролита, $^{\circ}\text{C}$. Параметром оптимизации (Y) явилось содержание свинца в катодном осадке.

Предварительные опыты позволили выбрать интервал варьирования факторов таким образом, что значения параметра оптимизации находились в области 17—15% свинца.

Условия опытов, матрица планирования и результаты опытов представлены в табл. 1. Каждое значение параметра оптимизации является средним из трех параллельных измерений.

По уравнению Бокса-Уильсона параметр оптимизации определяется выражением

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \cdots + b_n x_1 x_2 + b_{n+1} x_{n+1} x_n, \quad (1)$$

В уравнение величины независимых переменных входят в кодировочном значении. Формула кодирования имеет следующий вид:

$$X_i = \frac{x_i - x_{0i}}{\Delta x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

где X_{0i} —основные уровни независимых переменных, Δx_i —интервалы варьирования.

На основании экспериментальных данных и уравнения (1) получены следующие значения коэффициентов регрессии и ошибок в их определении:

$$\begin{array}{ll} b_0 = 43 & b_{12} = 3,75 \\ b_1 = -8,5 & b_{13} = 1,25 \\ t_2 = -17,25 & t_{23} = 2 \\ t_3 = 3,75 & b_{123} = -3 \end{array}$$

Условия, матрица планирования и результаты опытов при осаждении сплава Pb—Te из щелочного электролита

Условия планирования	Факторы			у, %
	x_1	x_2	x_3	
Основной уровень	6:1	15	45	—
Интервал варьирования	2	10	15	—
Верхний уровень	8:1	25	60	—
Нижний	4:1	5	30	—
Кодированные значения факторов	X_1	X_2	X_3	у, %
Опыты				
1	-1	1	-1	75
2	-1	+1	+1	38
3	-1	+1	-1	23
4	-1	-1	+1	70
5	+1	-1	-1	42
6	+1	+1	+1	54
7	+1	+1	-1	17
8	+1	+1	+1	25

Таблица 2

Крутое восхождение при оптимизации процесса получения сплава

Условия движения по градиенту	Факторы			Кодированные значения факторов			Отклик, % у
	x	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3	
δ_1	-8,5	-17,25	3,75	—	—	—	—
$\delta_1 \cdot \Delta x_1$	-17	172,5	56,25	—	—	—	—
Шаги при изменении x_2 на —1	-0,102	-1	0,225	-0,05	-0,1	+0,0130	—
Округление	-0,1	-1	0,2	—	—	—	—
Нулевой уровень	6,0	15	45	0	0	0	—
Интервал варьирования	2	10	15	1	1	1	—
Опыты	1	5,9	14	45,2	-0,05	-0,1	0,0130 45,26
	2	5,8	13	45	-0,1	-0,2	0,026 47,46
	3	5,7	12	45,6	-0,15	-0,3	0,033 49,88
	4	5,6	11	45,8	-0,2	-0,4	0,042 52,30
	5	5,5	10	46,0	-0,25	-0,5	0,055 54,33
	6	5,4	9	46,2	-0,3	-0,6	0,068 56,70
	7	5,3	8	46,4	-0,35	-0,7	0,081 59,06
	8	5,2	7	46,8	-0,4	-0,8	0,094 61,46
	9	5,1	6	47	-0,45	-0,9	0,107 63,88

Расчет доверительного интервала с помощью t -критерия показал, что для уровня значимости 0,335 значимыми оказались все коэффициенты регрессии.

Уравнение регрессии имеет вид

$$Y = 43 - 8,5 X_1 - 17,25 X_2 + 3,75 X_3 + 3,75 X_1 X_2 + 1,25 X_1 X_3 + 2 X_2 X_3 - 3 X_1 X_2 X_3. \quad (3)$$

и адекватно представляет экспериментальные данные.

С помощью формулы (2) предложено уравнение регрессии в натуральных координатах:

$$y = 160,75 - 15,69 x_1 - 6,15 x_2 - 0,99 x_3 + 0,64 x_1 x_2 + 0,17 x_1 x_3 + 0,066 x_2 x_3 - 0,009 x_1 x_2 x_3. \quad (4)$$

Широкое применение в практике находят PbTe и твердые растворы на его основе. Поэтому представляет интерес, используя (3), перейти к оптимизации получения сплава PbTe (Pb — 62%). С этой целью применили метод крутого восхождения (2).

Из полученных данных видно, что области оптимума близки (наилучший опыт серии $y_1 = 54\%$ Pb) и находятся в исследованном нами интервале состава 17—75% Pb. В качестве базового фактора была выбрана плотность тока, и шаг движения его на крутом восхождении принят равным — 1. Согласно [3] вычислено отношение

$$\gamma = \frac{\Delta x_2^*}{f_2 \Delta x_2} = \frac{-1}{-17,25 \cdot 10} = 0,006,$$

где Δx_2^* — шаг движения фактора; Δx_2 — интервал варьирования. Для всех остальных факторов шаги движения к оптимальным значениям рассчитывались по формуле

$$\Delta x_i^* = \gamma \cdot b_i \cdot \Delta x_i.$$

Следовательно, шаг по соотношению концентрации компонентов на крутом восхождении

$$\Delta x_1^* = \gamma \cdot b_1 \cdot \Delta x_1 = 0,006 \cdot (-8,5) \cdot 2 = -0,102,$$

шаг по температуре

$$\Delta x_3^* = \gamma \cdot f_3 \cdot \Delta x_3 = 0,006 \cdot 3,75 \cdot 15 = 0,225.$$

Результаты опытов, выполненных по методу крутого восхождения, приведены в табл. 2. Кодированные значения факторов в таблице рассчитаны с помощью натуральных значений факторов и формулы (2). Подставляя кодированные значения факторов, рассчитанных по крутым восхождению, в уравнение (3), находим, что оптимальным режимом получения PbTe следует считать условия опыта 8.

Выводы

1. Методом планирования эксперимента получена математическая модель процесса электроосаждения сплава Pb—Te в виде уравнения регрессии.

2. Проведена оптимизация процесса электроосаждения сплава PbTe с помощью метода крутого восхождения,

Литература

1. Box G. E., Wilson K. B.—J. Roya Stat. Soc., ser. B., 1961, v. 15, № 1.
2. Адлер Ю. П., Маркога Е. Г., Григорий Ю. Г. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий.—М.: Наука, 1976.
3. Саутин С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии.—Л.: Химия, 1975.

ИИФХ АН АзССР

Поступило 23. VI 1983

М. Н. Маммадов, Э. И. Элекберов, Е. Ф. Зейналова, М. Э. Бабаева

ГЭЛЭВИ МӘҮЛУЛУНДАН РВ—ТЕ ЭРИНТИСИНИН ЧӨКДҮРҮЛМӘСИ ПРОСЕССИНИН БИРБАША КЕЧМӘ УСУЛУ ИЛӘ ОПТИМИЗАСЫЛЫ

Ријази плаништырма үсулуңдан истифада етмәк, голеви мәйлүлүнда Рв—Те эрнтилүүнин алымасы процессинин статик ријази модели гүрумушидур. Чөкүтүдө олан компонентләрин мигдарына айры-айры факторларын тә'сирли өјрәнүлмүшлөр. Бирбаша кириши үсулу илә стехиометрик тәркиблү эрнтисийн алымасынын оптимал шаранты мүэжжән едилмүшлөр.

M. N. Mamedov, A. I. Alekperov, E. F. Zeinalova, M. A. Babaeva

THE OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF DEPOSITION OF Pb—Te ALLOY FROM AN ALKALINE ELECTROLYTE BY THE METHOD OF THE STEEPEST DESCENT

A statical mathematical model of the process of the deposition of Pb—Te alloys from an alkaline electrolyte is obtained by using the method of mathematical design of experiments. The effect of separate factors on the composition of Pb in the precipitates is established.

The optimal condition necessary for the production of the Pb—Te alloy of the stoichiometric composition is obtained by the method of the steepest descent.

© 1985. Выход в свет поддержан редакционной коллегией Академии наук Азербайджанской ССР

Научно-исследовательский институт физики и химии АН Азербайджанской ССР

Издательство Академии наук Азербайджанской ССР

Москва, 1985. Типография Академии наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

Услуги по подготовке и оформлению рукописи предоставлены Академией наук Азербайджанской ССР

Сдано в набор 15.05.83 г. Подписано в печать 25.06.83 г.

Формат 60x84/16. Бумага 80 г/м². Гарнитура «София».

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLІ ЧИЛД

№ 10

1985

УДК 616-092-099-057-07:669.45:616.155:612.017

МЕДИЦИНА

Б. А. ВЕЛИЕВ

К ВОПРОСУ ПАТОГЕНЕЗА СВИНЦОВОЙ ИНТОКСИКАЦИИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР В. Р. Волобуевым)

Несмотря на обширную литературу по свинцовой интоксикации, в частности красной крови, и немногочисленные работы по лейкоцитам и тромбоцитам, вопрос этот с точки зрения как диагностического значения их изменения, так и патогенетического развития продолжает оставаться дискуссионным. Вместе с тем кровь, будучи подвижной тканью, представляет собой одну из взаимосвязанных систем организма, принимающих участие в сложнейших процессах и поддержании нормального гомеостаза. Поэтому наблюдение за динамикой периферической крови, в частности лейкоцитов, как до, так и после лечения является важным критерием для оценки состояния последнего.

В предыдущих работах нами изучены относительные и абсолютные числа лейкоцитов у больных с обострением свинцовой интоксикации. В данной статье обобщаются коэффициент регрессии между лейкоцитами и компонентами лейкоформулы, а также показатель «энтропии» (Э) лейкоцитов.

Как видно из таблицы, парные связи коэффициента регрессии между общим количеством лейкоцитов и эозинофилами ($P < 0,1$), палочкоядерными, сегментоядерными, лимфоцитами, моноцитами как до, так и после лечения были положительными ($P < 0,01 — 0,001$); недостоверная связь между общим количеством лейкоцитов до лечения и эозинофилов после лечения оказалась достоверной ($P < 0,01$).

Связь коэффициента регрессии Э и большинства компонентов лейкоформулы также была положительной, но связь с сегментоядерными и общим количеством лейкоцитов — отрицательной ($P < 0,001$ и $P < 0,1$). Следовательно, при увеличении общего содержания лейкоцитов в периферической крови и показателя Э лейкоцитов отмечается увеличение эозинофилов, палочкоядерных, лимфоцитов и моноцитов и, наоборот, при увеличении показателя Э — снижение количества сегментоядерных и общего числа лейкоцитов. Сдвиги этих показателей резко отличались по тяжести интоксикации и динамике лечения.

Данные, полученные с помощью построения регрессионного уравнения, показывают, что до лечения у больных с тяжелой степенью абсолютные числа сегментоядерных в 1,9 раза, лимфоциты — в 3,2 раза, а у больных со средней степенью соответственно в 1,7 и 4,0 раза превышают средние показатели нормы. После лечения у тяжелобольных они составляли 1,1 и 1,7, а у больных со средней степенью тяжести — 1,6 и 4,5 раза.

По литературным данным, повышение «энтропии» характеризует дезорганизацию механизма регуляции, т. е. поддержание гомеостаза

Показатели корреляционной связи и регрессионного анализа показателей «энтропии» лейкоцитов и компонентов лейкоформулы в относительных числах до и после лечения у больных со свинцовой интоксикацией в период обострения по степени тяжести

Период исследования	Корреляция	Степень интоксикации			
		Тяжелая		Средняя	
		r	R	r	R
До лечения	общим количеством лейкоцитов	-0,259*	-3,0	-0,139	-1,5
		0,551*	5,2	0,285*	2,3
		-0,016	-0,14	0,400*	7,20
		-0,676*	-36,2	-0,570*	-55,3
		0,386*	17,6	0,276*	25,5
		0,520*	6,4	0,44*	14,7
После лечения	общим кол-вом лейкоцитов	-0,0198	-0,204	-0,189**	-1,4
		-0,005	-0,054	0,324*	2,84
		0,421*	4,4	0,519*	4,8
		-0,437*	-20,8	-0,434*	-19,6
		0,639*	24,7	0,091	4,1
		0,413*	7,2	0,442*	6,1

Примечание. * — показатели достоверны; ** — $|r| > 1,0$

[5, 12, 13]. Нами ранее было установлено, что у больных со свинцовой интоксикацией в период обострения показатель «энтропии» как до лечения, так и после него оказался повышенным. Однако вопрос этот, представляющий как теоретический, так и практический интерес, исходя из тяжести свинцовой интоксикации, не изучен.

Установлено, что коэффициент регрессии между общим содержанием лейкоцитов и компонентами лейкоформулы в абсолютных числах у больных с тяжелой и средней степенью тяжести до лечения, так и после него оказался положительным, но резко отличался по протеканию, причем связь до лечения, за исключением эозинофилов, у тяжелобольных ($P < 0,1$) была достоверной.

После лечения в обеих группах больных коэффициент регрессии между общим числом лейкоцитов и палочкоядерными, у больных со средней степенью тяжести — моноцитов оказался недостоверным, а связь с эозинофилами, будучи недостоверной до лечения у больных с тяжелой степенью, после лечения стала достоверной ($P < 0,05$).

Полученные данные дают основание утверждать, что раздражение костного мозга до лечения при тяжелой степени поражения наступает быстрее, чем при средней. Вместе с тем после лечения у тяжелобольных наблюдается резкое снижение абсолютных чисел сегментоядерных и лимфоцитов, тогда как у больных со средней степенью незначительное снижение числа первых и увеличение вторых. Следовательно, тяжесть свинцовой интоксикации обусловливает соответственное изменение в лейкоцитарной системе.

По нашим данным, хотя у больных с тяжелой степенью общее количество лейкоцитов после лечения достоверно снижается, однако в этом случае по сравнению с исходным на один лимфоцит лейкоцитов

приходится почти в 2,0 раза больше, что, по-видимому, является результатом усиления лимфопоэза, возможно, внекостномозгового, так как у этих больных выработка сегментоядерных, являющаяся показателем раздражения костного мозга, резко снижается, что, возможно, связано с включением компенсаторно-приспособительных механизмов организма.

В промышленной токсикологии [7] под адаптацией понимают истинное приспособление организма к изменившимся условиям окружающей среды без превышения нормальных гомеостатических способностей регуляции, исчезающих полностью после определенного периода воздействия токсических веществ, а под компенсацией, являющейся эквивалентом состояния, вызванного стрессом биологических систем с преувеличением гомеостатических возможностей организма, — приводящее со временем к явным патологическим изменениям, т. е. декомпенсации. В литературе наиболее полно исследованы компенсаторные процессы при действии веществ, обладающих аллергенным свойством и относящихся к формированию иммунологической толерантности, проявляющейся в подавлении аллергических реакций вследствие активации клеток-супрессоров и продукции антиидиотипических антител, регулирующих антигенообразование [2].

Наличие положительной пробы Кумбса, характеризующей состояние сенсибилизации организма, наблюдавшееся у больных со свинцовой интоксикацией [4, 9], с большей долей вероятности дает основание полагать, что компенсаторные механизмы у этих больных не отличаются от тех механизмов компенсации или адаптации, возникающих при действии веществ, обладающих аллергическим свойством, так как иммuno-логические процессы не имеют никаких принципиальных отличий от аллергических реакций, вызываемых различными аллергенами, и являющихся одним из способов приспособления организма к новым условиям [1]. Следовательно, при хроническом воздействии свинца происходит постепенное истощение нормальных гомеостатических механизмов и включение компенсаторных процессов, т. е. переход фазы адаптации в фазу компенсации.

Фазовый характер изменений при свинцовой интоксикации установлен большинством исследователей, поэтому можно полагать, что фазность изменений имеет место и при выраженной ее форме в виде обострения — компенсации и в период затухания острых явлений — адаптации. Однако если эти фазы на начальных стадиях возникают в результате нарушения молекулярных механизмов функционирования биологических систем, чем достигается возможность существования в условиях, которые первоначально нарушили физиологическое равновесие, т. е. при «первичных нарушениях гомеостаза» [6], то при ее выраженной форме стадии адаптации и компенсации наступают, видимо, под влиянием определенных факторов, даже, возможно, без дополнительного поступления или снижения свинца в организме, вызывающего нарушение функции нейроэндокринной интегрирующей системы, так как достигается это благодаря совершенствованию компенсаторных механизмов — ранее не имевших места реакций, избавляющих от отрицательного последствия, т. е. токсического стресса, протекающего на фоне характерных симптомов свинцовой интоксикации («вторичные нарушения гомеостаза»). Возможно, пусковым механизмом являются изменения в лейкоцитарной системе или стрессы, вызывающие взаимообусловленные нарушения нейрорегуляторных механизмов, предопределющие начало

усладения фагоцитарной активности их эритроцитов, мембран, изменяю-
щихся морфологически [8] и по антигенической структуре [3], так как под-
вижные клетки — лейкоциты, макрофаги, тучные клетки, эритроциты
имеют мембранные рецепторы, участвующие в поддержании гомеоста-
за и распознавании чужеродных молекул [11]. Поэтому в организме
возникает необходимость связывания и удаления нарушенных внутри-
клеточных структур, измененных белков, приводящих к активации ауто-
иммунных реакций, и он с повышением обменных процессов как бы
стремится избавиться от продуктов клеточного повреждения и от самого
повреждающего фактора; фагоцитированные лейкоцитами эритроциты,
в свою очередь, приводят к чрезмерному гемолизу, признаками которого
являются увеличение среднего объема эритроцитов, снижение сфериче-
ского индекса, увеличение содержания продуктов гемолиза эритроци-
тов (рассмотренных в ранее наших публикациях) с последующей ин-
токсикацией организма больных в зависимости от ее тяжести.

В фазе адаптации после лечения резкое снижение абсолютных чи-
сел сегментоядерных и лимфоцитов у больных с тяжелой степенью за-
медляет темп фагоцитирования эритроцитов, а у больных со средней
степенью имеющейся гемолиз компенсируется организмом.

Для подтверждения этого предположения нами изучены парные
связи между нейтрофилами и лимфоцитами. Установлено, что если у
тяжелобольных на один нейтрофил приходится 0,12 лимфоцита ($P <$
 $<0,05$) и, наоборот, на один лимфоцит 0,97 нейтрофила, то у больных
со средней степенью тяжести — соответственно 0,012 и 0,04 ($P < 0,05$).
Следовательно, у больных с тяжелой степенью интоксикации повыша-
ются функции симпатoadреналовой системы, косвенным показателем ко-
торой является увеличение лимфоцито-нейтрофильного градиента, ответ-
ственного за адаптационно-приспособительные механизмы организма,
и, наоборот, у больных со средней степенью интоксикации эта способ-
ность снижается. Приведенные данные подтверждают мнение других
авторов [10] относительно того, что чем тяжелее окружающие условия,
тем энергичнее борется организм, привлекая все возможные механизмы
адаптации — начиная с включения координирующих и регулирующих
систем вплоть до сдвигов непосредственно в клетках так называемой
«периферии» организма.

Итак, мы можем сказать, что нарушение лейкоцитарной системы,
являющееся показателем сопротивляемости компенсаторно-приспособи-
тельных механизмов, а также иммунных процессов организма, приобре-
тает немаловажное значение в возникновении свинцовой интоксикации.

Литература

- Адо А. Д. Вторая конференция по иммунопатологии: Тез. докл. — Л., 1966, с. 4—5.
- Алексеева О. Г., Архипова О. Г., Попова Т. Б., Соколов В. В., Яглов В. В. — Гигиена труда и профессиональные заболевания, 1982, № 10, с. 28—31.
- Афонова В. Н. — Фармакология и токсикология, 1958, т. 21, № 6, с. 64—69.
- Велиев Б. А. — Здравоохранение Казахстана, 1965, № 11, с. 30.
- Гасанов А. С., Каплан Б. Г. — В кн.: Материалы науч. конф. Азгосмедицинститута по выполненным науч.-исслед. работам: Практ. предложения. — Баку, 1962, вып. 2, с. 17—18.
- Голиков С. И. — Всесоюз. учредительная конф. по токсикологии: Тез. докл. — М., 1980, с. 7—9.
- Измеров Н. Ф. и Тимофеевская Л. А. — Гигиена труда и профессиональные заболевания, 1981, № 2, с. 52—54.
- Кардаш Б. Е., Гейтман И. Я. — Терапевт. арх., 1982, № 8, с. 95—97.
- Лорье Ю. И., Умнова М. А. и Михайлова Л. Н. — Пробл. гематологии и переливания крови, 1956, № 6, с. 13—18.
- Люблина Е. И., Минкина Н. А., Рылова М. Л. — Адаптация к промышленным ядам как фаза интоксикации. — Л., 1971.
- Петров Р. В.

Хаитов Р. М., Манько В. М., Михайлова А. А. Контроль и регуляция иммунного ответа. — Л., 1981, 12. Сильвер А. Ю. — В кн.: Материалы 1-го совещ. по актуальным вопросам клинической биохимии. Рига, 1968, с. 123.

Алиева З. А. — Науч. тр. АМН им. Н. Нариманова. Баку, 1980, с. 81—85.

АМИ им. Н. Нариманова

Поступило 23. I 1984

Б. Э. Велиев.

ГУРГУШУН ИНТОКСИКАЦЫСЫНЫН ПАТОКЕНЕЗИ МӘСӘЛӘСИНӘ ДАЙР

Орта (71) ва ағыр (70) дәрәчәли гургушун интоксикациясынын кәсийиләшмәсін довру олар 141 хәттәдә периферик гана да лейкоситләриң мүтләг сағы оғренилмиши вә регрессион анализ апарылышынан.

Тә'ни едилмишди ки, лейкоситләриң «ентропија», көстәричиси вә еозинофилләр, чубугиңелләр, лимфоситләр, моноситләр арасында, еләче да лимфоситләр вә нејтропилләр арасында мүсбәт корреляция әлагасы, аның «ентропија» вә сегментиүәлләр, лейкоситләриң үмуми мигдары арасындақы әлагасы мәнфи олмушудур; ағыр дәрәчәли интоксикациясы олар хәсталарда, орта ағырлығы дәрәчәсінә ииңбәтән әлагасы дағы да жүкsek олмушудур. Алынан иетичәләри вә әдәбијат, иетичәләри турушудураг иммунологияның гургушун интоксикациясынын патокенезинде әлемијжети нағызыда фигыр жүргүдүлүр.

B. A. Veliev

ABOUT THE PATHOGENY OF THE LEAD INTOXICATION

Leucocytes in the absolute amount in the peripheral blood in 141 patients suffering from the lead intoxication in the period of exacerbation of average (71) and serious conditions were investigated and analyses respectively.

It is determined that there exists a positive connection between the «entropy» index of leucocytes eosinophils, red-shaped nuclei, lymphocytes, monocytes, and shaped nuclei, with general amount of leucocytes and the «entropy» is negative. It is more obvious in the patients in serious condition than in those of average ones having compared the results of investigations given in the literature and those obtained by the author, one can speak about the significance of immunological changes in the pathogeny of the lead intoxication.

НАРУШЕНИЕ ГЕОДИНАМИКИ У БОЛЬНЫХ ИБС С ИЗБЫТОЧНОЙ МАССОЙ ТЕЛА ПО ДАННЫМ ИНТЕГРАЛЬНОЙ РЕОГРАФИИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Д. Джавад-заде)

Избыточная масса тела способствует возникновению многих клинических осложнений, которые отрицательно влияют на здоровье и продолжительность жизни. Она является состоянием, предрасполагающим к развитию сахарного диабета, атеросклероза, желчно-каменной болезни, артериальной гипертонии и других заболеваний. В то же время при избыточном весе отмечается увеличение смертности и от болезней сердечно-сосудистой системы.

Известно, что, у больных, перенесших инфаркт миокарда, часто развивается недостаточность кровообращения, выраженность которой определяет прогноз и тактику проводимой терапии [2—4]. В этой связи большое теоретическое и практическое значение представляет выявление доклинических признаков осложнений.

В настоящее время при оценке функционального состояния сердечно-сосудистой системы широко применяются неинвазивные методы изучения параметров гемодинамики [1, 8], в частности один из наиболее перспективных — реографический. Так, с его помощью впервые были изучены параметры кровообращения при острых и хронических сердечно-сосудистых заболеваниях. Исследования проводились в условиях покоя и в процессе выполнения велоэргометрической нагрузки [3, 5].

В данной статье описаны результаты применения интегральной реографии с дозированной физической нагрузкой на велоэргометре для выявления нарушений гемодинамики у больных ИБС с избыточной массой тела.

Нами обследовано 90 мужчин, перенесших в прошлом инфаркт миокарда в возрасте от 40 до 59 лет (средний возраст — 49,5 лет), с избыточной массой тела до 25%. Клинические признаки сердечной недостаточности у всех обследованных отсутствовали. Степень избыточности массы тела по максимально допускаемому весу определялась по таблице Е. Д. Халтаева. Больные были разделены на 3 группы: по 30 больных в каждой. В I группу вошли больные с постинфарктным кардиосклерозом без избыточной массы тела, во II — с постинфарктным кардиосклерозом и имеющие избыточный вес в пределах 10—15%; III группы — это больные с постинфарктным кардиосклерозом и избыточной массой тела от 15 до 25%.

Показатели центральной гемодинамики больных с избыточным весом изучали в сравнении с результатами исследования больных I группы — контрольной. Кардиологические исследования предусматривали определение показателей центральной гемодинамики в условиях покоя

и при проведении велоэргометрической пробы по методике интегральной реографии тела по М. И. Тищенко [6]. Запись объемной и дифференциальной реограмм осуществляли на аппарате «ЭПКАР-4» с использованием отечественного реографа РГ4-01, величину ударного объема сердца рассчитывали по формуле Кубичека в модификации Э. Ш. Халфена [7]. Реограммы записывались в положении обследуемого лежа на спине в условиях физиологического покоя, затем непосредственно после выполнения велоэргометрической нагрузки и в дальнейшем на 1,5 и 10-й мин отдыха (восстановительный период). Определяли следующие показатели: ударный объем (УО), минутный объем (МО), ударный индекс (УИ), сердечный индекс (СИ), общее периферическое сосудистое сопротивление (ОПСС), среднее артериальное давление (САД).

Велоэргометрическую пробу проводили по схеме непрерывистой нагрузки ступенчато возрастающей мощности. Величина ступени нагрузления коронарного кровообращения ЭКГ регистрировали в 12 общепринятых отведениях в покое и на высоте каждой ступени нагрузки.

В табл. 1 представлены параметры центральной гемодинамики у обследованных больных в условиях покоя и при проведении велоэргометрической пробы.

Таблица 1

Результаты исследований центральной гемодинамики в условиях покоя и при проведении велоэргометрической пробы у больных постинфарктным кардиосклерозом с избыточной массой тела

Показатели	Постинфарктный кардиосклероз без наличия ИМТ	Постинфарктный кардиосклероз с наличием ИМТ от 10 до 15%	Постинфарктный кардиосклероз с наличием ИМТ от 15 до 25%
N, Вт	87,9±6,92	73,2±5,71	62,5±4,91
УО в покое при нагрузке, мл.	69,9±3,3 89,1±4,8	64,8±2,6 76,1±4,1	57,3±2,7 62,8±2,8
МО в покое при нагрузке, л/мин	4,6±0,9 9,7±1,3	4,4±0,5 8,6±0,5	4,2±0,4 7,8±0,8
УИ в покое при нагрузке, мл/мин/м ²	37,5±2,2 49,9±3,5	32,5±1,4 41,6±2,8	26,1±1,5 30,3±1,9
СИ в покое при нагрузке, л/мин/м ²	2,4±0,1 4,5±0,2	2,2±0,1 3,0±0,3	1,9±0,1 2,6±0,1
САД мм рт. ст. в покое при нагрузке, мм рт. ст.	90,0±2,8 116,6±5,1	103,3±3,1 125±4,8	106,9±2,7 127,7±3,8
ОПСС в покое при нагрузке, дин. с ⁻¹ ·см ⁻⁵	1513,6±128 899,1±78	1672,0±137 1401,1±126	1710,5±140 1592,5±131

Как видно, в покое у больных II группы по сравнению с больными I группы отмечаются достоверно низкие значения ($P<0,05$) УО ($64,8\pm2,8$), ударного индекса ($32,5\pm1,4$), сердечного индекса ($2,2\pm0,1$) и высокое ОПСС ($1672,0\pm137$).

Примерно такие же сдвиги обнаружены у больных III группы. От-

Мечено еще более заметное уменьшение УО ($57,3 \pm 2,7$), УИ ($26,1 \pm 1,5$), СИ ($1,9 \pm 0,1$). ОПСС также остается на высоком уровне ($1710,5 \pm 140$).

Эти данные позволяют предполагать функциональную неполноценность сердечно-сосудистой системы в связи с массой тела.

Четкие признаки ухудшения внутрисердечной гемодинамики были обнаружены с помощью реографических данных, зарегистрированных после выполнения велоэргометрической нагрузки. При проведении велоэргометрической пробы у больных, перенесших инфаркт миокарда с наличием ИМТ, выявлены значительные различия в динамике большинства изучаемых показателей в сравнении с реакцией больных без такой.

У больных II группы по сравнению с I отмечается менее выраженный прирост УО ($76,1 \pm 4,1$), УИ ($41,6 \pm 2,8$), СИ ($3,0 \pm 0,3$); ОПСС снижается незначительно ($1401,1 \pm 126$), но, в отличие от контрольной группы, остается на высоких значениях.

Изменения такого же характера, но более выраженные, наблюдались в III группе. У этой группы больных на высоте физической нагрузки отмечалось незначительное повышение УО ($62,9 \pm 2,8$), тогда как в контроле этот показатель, значительно увеличиваясь, был равен $89,1 \pm 4,8$. Ненамного увеличивались УИ ($30,3 \pm 1,9$), СИ ($2,6 \pm 0,1$); ОПСС остался на высоких значениях ($1592,5 \pm 3,8$), тогда как в контрольной группе уменьшился вдвое.

Наряду с изменениями центральной гемодинамики, отмечается снижение переносимости нагрузки. С увеличением массы тела происходит достоверное уменьшение ($P < 0,05$) толерантности к физической нагрузке. Если этот показатель в I группе составлял $87,9 \pm 6,9$, то во II — $73,2 \pm 5,7$, в III — $62,5 \pm 4,9$.

Анализы индивидуальных показателей гемодинамики при велоэргометрической пробе представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, при велоэргометрической пробе у 46,8% больных III группы отмечался гипокинетический тип гемодинамики. У них достоверно ($P < 0,05$) снижалась ударный объем ($47,3 \pm 2,7$) и ударный индекс ($24,3 \pm 1,6$). Сердечный индекс повышался незначительно, за счет увеличения числа сердечных сокращений. ОПСС по сравнению с контрольной группой имело высокие значения ($1420,7 \pm 145$).

Аналогичные изменения во II группе обнаружены только в 27,4% случаев, а в III — в 10,3.

Таким образом, изучение у больных с постинфарктным кардиосклерозом и избыточной массой тела сердечной гемодинамики при дозированной физической нагрузке позволяет выявить ранние признаки сердечной недостаточности. Наиболее ценными показателями для выявления нарушений сократительной функции миокарда при физической нагрузке, определяемыми методом интегральной реографии, являются уменьшение сердечного выброса, высокие цифры ОПСС. Полученные результаты дают основание применять метод интегральной реографии для распознавания нарушений гемодинамики. Они показывают, что в группах обследованных больных с повышением тонуса периферических сосудов сократительная способность миокарда снижается. Однако наибольшее сокращение сердечного выброса и гипертонус периферических сосудов наблюдались в III группе, где ИМТ составляла 15—25%.

С возрастанием процента ИМТ количество больных с гипокинетиче-

ским типом центральной гемодинамики увеличивается, что свидетельствует о наличии у них доклинической стадии сердечной недостаточности.

Таблица 2
Сравнительная характеристика параметров центральной динамики в покое и при велоэргометрической пробе

Нозологическая группа обследованных больных	количество больных	УО, мл	МО, л/мин	УИ, мл/м ²	СК, л/мин/м ²	САД, мм рт. ст.	ОПСС дин·с ⁻¹ см ⁻⁵
Постинфарктный кардиосклероз без ИМТ:							
в покое	10,3	$67,7 \pm 2,6$ $54,6 \pm 3,3$	$4,3 \pm 0,5$ $6,6 \pm 0,7$	$36,9 \pm 2,1$ $30,4 \pm 1,9$	$2,3 \pm 0,1$ $2,9 \pm 0,3$	$90,0 \pm 2,9$ $104, \pm 3,3$	1492 ± 133 $1267,3 \pm 119$
при нагрузке							
Постинфарктный кардиосклероз с наличием ИМТ от 10 до 15 %	27,4	$60,0 \pm 3,2$ $53,9 \pm 3,1$	$4,2 \pm 0,6$ $6,1 \pm 0,5$	$33,5 \pm 1,9$ $27,9 \pm 1,7$	$2,2 \pm 0,1$ $2,7 \pm 0,2$	$103,3 \pm 3,1$ $117,8 \pm 3,5$	$1503,7 \pm 137$ $1301,7 \pm 137$
Постинфарктный кардиосклероз с наличием ИМТ от 15 до 25 %	46,8	$55,3 \pm 3,1$ $47,3 \pm 2,7$	$4,2 \pm 0,5$ $5,9 \pm 0,4$	$29,7 \pm 1,7$ $24,3 \pm 1,6$	$2,0 \pm 0,09$ $2,3 \pm 0,09$	$106,6 \pm 3,3$ $128,6 \pm 3,3$	1687 ± 155 $1420,7 \pm 145$

Полученные нами данные позволяют выделить больных, перенесших инфаркт миокарда с избыточной массой тела, в особый контингент больных, нуждающихся в более активной и целенаправленной терапии и профилактике.

Литература

- Гасилин В. С., Романов А. И., Бочков И. И. — Кардиология, 1975, № 10, с. 34—35.
- Мухарялов М. Н. — В кн.: Ранние стадии недостаточности кровообращения и механизмы ее компенсации. М., 1978.
- Коган Б. М., Кузьминин Л. Е., Соколова Д. А. — 3-й Всесоюз. съезд кардиологов: Тез. докл. — М., 1979.
- Комаров Ф. И., Ольбинская П. И. — В кн.: Начальная стадия сердечной недостаточности. М., 1978.
- Пушкин Ю. Т. и др. — Кардиология, 1977, № 7, с. 85—90.
- Тищенко М. И. и др. — Кардиология, 1973, № 11, с. 54—62.
- Халифен Э. Ш. и др. — Кардиология, 1981, № 5, с. 51—53.
- Шхацабая И. К. и др. — Кардиология, 1981, № 3, с. 10—14.

АзГИУВ им. А. Алиева

Поступило 17. I 1984

Л. Э. Ысеинова

ИНТЕГРАЛ РЕОГРАФИЯНЫН КӨСТӘРИЧИЛӘРИНӘ ЭСАССЫН БӘДӘН ЧӘКИСИ АРТЫГ ОЛАН ИШЕМИЈА ХӘСТӘЛИЈИ КЕЧИРМИШ АДАМЛАРДА НЕМОДИНАМИК ДӘЖИШКИЛІКЛӘР

Алынаш иетичәләр һемодинамиканы нозулмасыны аждылашдырмаг үчүн интеграл реография методуну тәтбиғ етмәjә эсас верир.

Мұағында едилмис хәстәләриң бүтүн группаларында периферик дамарларының тонусунан жүксәлмәсі илә миокардың жығылма габилитациянин азалмасы мүшәнидә олунур. Лакин бәдәннен чәкиси 15%-дан 25%-ә гәдәр артыг олан III групп хәстәләрдә миокардың жы-

ғылма габилийетинин азалмасы вә периферии дамарларын һипертонусу даһа артыг иңәрә чарпыр. Беләликлә, бәдәнин артыг чәкисинин фазиинин артмасы илә мәркәзи немодинамикада һипокенитик типли хәстәләрни сајы артыр. Бу исә һәмниң контингент хәстәләрдә клиник мәрәләјә гәдар үрәк чатышмамазлыгының олмасы субут еди.

Бу көстәричиләр мүәյҗән едири ки, бәдәни чәкиси артыг олар ишемија хәстәлиги кечирмиш адамлары даһа фәал, мүәйҗән магсадә јөнәлдилиши терапија вә профилактика тәдбиirlәре мә'ruz етмәк лазымдыр.

L. A. Guseinova

INTEGRAL-RHEOGRAPHY STUDIES OF HEMODYNAMICS DISTURBANCE IN CARDIAC ISCHEMIC PATIENTS WITH EXCESSIVE BODY MASS

The data obtained confirm the application of integral rheography for hemodynamics disturbance recognition. The data witness that in patients under study myocardial contractibility decrease takes place alongside with peripheral tension decrease.

However, the largest cardiac ejection decrease and peripheral hypertension are observed in III group patients with excessive body mass (EBM) of 15 to 25 per cent.

Therefore EBM rise enhances the amount of patients with hypokinetic system hemodynamics, thus supporting the assumption on preclinical cardiac failure in such patients.

The evidence permits to isolate patients with myocardial infarction and EBM as a separate group requiring special therapy and preventive measures.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘ'РУЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОП ССР

ТОМ XLII ЧИЛД

№ 10

1985

УДК 582.998(479.24)

ПРИКЛАДНАЯ БОТАНИКА

M. A. КАСУМОВ

ГЕОРГИН ИЗМЕНЧИВЫЙ (DAHLIA VARIABILIS HORT) — НОВЫЙ ПИЩЕВОЙ КРАСИТЕЛЬ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Г. А. Алиевым).

В процессе исследовательской работы над пищевыми красителями наше внимание (впервые в СССР) привлек георгин изменчивый.

Георгин изменчивый — *Dahlia variabilis hort.* Родина — Центральная Америка (Мексика), где встречаются 12 дикорастущих видов.

Растение названо в честь шведского ботаника Даля. Культурные сорта георгина — многократные гибриды разных видов. В результате отбора, скрещивания и дальнейшей селекции получены садовые формы и сорта, объединенные в один вид — георгин изменчивый. В России культурные формы получили название «георгины» по имени петербургского ботаника Георгия.

Георгин изменчивый — многолетнее неморозостойкое травянистое растение. Стебель сочный, полый (высота от 30 до 250 (280) см), обильно покрытый крупными пористо-раздельными листьями. Соцветие — корзинка, по краю расположены язычковые, в центре — трубчатые цветки. В культуру введен сравнительно недавно — с конца XVIII в. В начале XIX в. появились лишь первые маxровые георгины, а к середине века их насчитывалось уже до 3000 сортов. Увлечение селекцией георгина привело к тому, что за последние десятилетия количество выведенных сортов достигло более 12 000 и продолжает увеличиваться по сей день. Существуют немахровые, полумахровые и маxровые формы с язычковыми цветками, плоскими, полусвернутыми, свернутыми, широкими, длинными и узкими язычками, с почти плоскими корзинками (вплоть до шаровидных) — мелкими, крупными (до 20 см в диаметре) и т. д.

Соцветия очень красивы и весьма разнообразны по размеру, форме, окраске и маxровости. Плод — семянка.

Лепестки георгина изменчивого содержат 75—78% безвредных антициановых (пеларгонидин и цианидин-3,5-диглюкозиды) красящих веществ, которые можно использовать для подкраски бисквитных кремов, карамели, патоки, дрожжей, лимонадов, товарных сиропов, киселей, хлебобулочных изделий и других пищевых продуктов в цвета от розового до красного.

Прежде чем внедрять новый краситель в пищевую промышленность, мы должны были проверить его безвредность. Испытание острой токсичности проводили в лаборатории экспериментальной фармакологии Института физиологии им. акад. А. И. Қараева АН АзССР.

Испытуемое соединение представляет собой ярко-красную жидкость со слабым запахом и горьковатым вкусом, хорошо растворяющую-

ся в воде. Опыты проводились на шестидесяти белых беспородных мышах, разбитых на 5 групп по 10 голов в каждой. Испытуемое вещество вводилось регос при помощи специального зонда в желудок животным в дозах 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10 г/кг массы. Испытание токсичности красящего вещества с нахождением полутельной дозы D_{50} проводили по методу Г. Н. Першина. При этом показано, что при введении животным 10%-ного водного раствора георгина махровой формы в дозе до 10 г/кг массы D_{50} выявить не удалось. Состояние внутренних органов (сердца, печени, почек, селезенки) было в пределах нормы.

Заключение. 10%-ный раствор георгина махровой формы является практически нетоксичным в дозах до 10 г/кг. Дегустационная комиссия Бакинской карамельной фабрики Минпищепрома АзССР дала отличную оценку красителю из этого георгина, успешно заменившему амарант. В готовой продукции и в красителях не обнаружены соли тяжелых металлов, вредно действующие на организм человека.

Красящий экстракт (паста или порошок), полученный из цветков фиолетово-красной махровой формы георгина, был проверен на Бакинской карамельной фабрике. Цвет барбариша, драже, мармелада получился отличный, приятный (от розового до красного оттенков), требуемый по рецептуре. Окрашенная продукция срок хранения выдержала хорошо. Примерный расход краски — 3—4 кг на тонну карамели.

Красная красящая паста, полученная из цветков георгина, была испытана и на Бакинской бисквитной фабрике при подкраске сливочного крема. Вышеуказанные пасты хорошо разводятся в самом креме и дают приятный розовый цвет с красным оттенком при добавлении красителя от 0,014 до 0,032%. В окрашенном креме отсутствуют посторонние запахи и вкус. При хранении крема в течение 10 дней при температуре +6°C окраска его не меняется.

Физико-химические показатели образцов красителя из лепестков георгина следующие:

Содержание сухих веществ, %, не менее	36—37
Содержание красящих веществ, г/кг, не менее	55—60
Титруемая кислотность, град	110—112
Титруемая кислотность, в пересчете на лимонную кислоту, %	7,5—8,0
pH	0,9—1,0
Содержание общей золы	0,6—0,7
Соли тяжелых металлов	отсутствуют

Ввиду возможности использования красного пищевого красителя из лепестков георгина в производстве различных пищевых продуктов мы поставили перед собой задачу изучить некоторые биологические особенности этого ценного растения.

Георгины размножают корневыми клубнями, черенками, семенами, прививками. Корневые клубни, сохраняемые в зимнее время в хранилищах при температуре воздуха 2—4°C, в середине или конце апреля просматривают, обрезают. Срезы припудривают угольным порошком во избежание загнивания, после чего корневые клубни раскладывают для яровизации в ящики, на полки, на поддошки в 1—2 слоя в каком-либо светлом помещении при температуре воздуха 12—16°C. В период яровизации их осматривают и ежедневно опрыскивают, для того чтобы они скорее заклюнились и пошли в рост. В конце мая проросшие корневые клубни высаживают на постоянное место. Посадка производится на ровной по-

верхности, а если участок сырой — на грядках. Почву перед посадкой заправляют перепревшим навозом из расчета 4—5 кг на одно посадочное место. При обработке почвы, кроме органических удобрений, вносят и минеральные: 40 г суперфосфата, 8 г золы и 6—10 г сернокислого аммония на 1 м².

В почвы песчаные и супесчаные перед посадкой необходимо вносить микроудобрения — цинк, бор, марганец в виде водных растворов 0,05%-борной кислоты концентрацией 1:500, 0,03%-ного сернокислого марганца концентрацией 1:300, 0,04%-ного сернокислого цинка концентрацией 1:400. Микроудобрения распыляют по посадочной лунке и вокруг растения.

Посадку производят рядами в шахматном порядке (100×100 см) или гнездами — по 2—3 растения в гнезде (площадь питания 125×125 см). Широкие междурядья не только обеспечивают лучшее развитие и большой выход соцветий, но и облегчают уход за растениями.

Георгины цветут до заморозков, давая до 15—25 соцветий (до 10—15 (25) т сырого, т. е. 4—5 (60) т абсолютного сухого веса сырья), т. 5 (25), что указывает на экономическую целесообразность возделывания рассматриваемого вида.

Фитохимический анализ и агротехника, урожайность, сбор, сушка и остальные особенности растения будут более подробно освещены в следующей статье.

Автор глубоко благодарен директору Института физиологии им. А. И. Караева акад. Г. Г. Гасанову и зав. лаб. канд. биол. наук Р. А. Бабаеву за проведенные экспериментальные работы по выявлению безопасности указанных натуральных пищевых красителей.

Институт ботаники им. В. Л. Комарова
АН АзССР

Поступило 20. XII 1983

М. Э. Гасымов

ДӘЛІШҚӘН КЕОРКИН (Dahlia variabilis Hort.) ІЕНИ ІЕІНІТІ БОЛАҒЫДЫР

Мәғалада илк дәфә дәлішиқан кеоркин биткисинин ләчәклөріндән ѡєннити сағајесін учүн ѿни бојағ маддәсінин алышмасындан, һәмниң рәпкілә гәннады вә бисквит мағұлаттарының қоһрағы вә гырмызы рәпкіләрә бојадылмасындан вә еләчә дә бојағын инсан организмінің учүн тамамилә зәһерсіз олмасы һагында данышылыры.

М. А. Kasumov

VARIABLE DAHLIA—DAHLIA VARIABILIS HORT IS A NEW FOOD DYE

The article deals with the dying substance for industry obtained from the petals of variable dahlia. It can be successfully used to dye the caramel and sponge products. At the same time the new dye is not toxic for human organism.

О. Ф. МЕЛИКОВА

ПЛАЗМОДЕСМЕННЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ КЛЕТКАМИ КОРНЯ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Г. Абуталыбовым)

Открытие плазмодесм в клеточных стенах, связывающих протопласти смежных клеток, дало возможность Крафтсу и Броеру [1] разработать теорию симпласта, обеспечивающего перемещение веществ в растительных тканях по цитоплазме.

Перемещение ряда веществ по симпласту экспериментально было доказано в классических исследованиях Арица [2] с водными растениями валлиснерии. По данным автора, транспорт веществ по симпласту является пассивным процессом диффузии, идущим без прямой затраты метаболической энергии, при наличии градиента концентрации передвигающихся веществ, возникшего в результате различия метаболизма отдельных клеток или компонентов клетки.

В передвижении веществ в корнях растений по цитоплазме в радиальном направлении от периферии корня к центральному цилинду, проводящим элементам важную роль играют клетки ризодермы, служащие стартом симпластического транспорта веществ в результате непрерывного поступления их в клетки из окружающей среды.

В исследованиях Вахмистрова и др. [3] установлено, что стартом симпластического транспорта калия в корнях водного растения *Triaenopsis bogotensis* являются корневые волоски, отличающиеся более высоким показателем скорости входа калия в клетку. При этом выявлена также и довольно высокая плотность плазмодесм в основании корневых волосков, благоприятствующая интенсивному оттоку веществ из корневых волосков в клетки коревой паренхимы. Однако пути перемещения веществ по коровой ткани к центральному цилинду и условия перемещения передвигающихся веществ из живых клеток в мертвые сосуды ксилемы окончательно не установлены. Изучению первых и посвящена настоящая статья.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Для электронно-микроскопических исследований фиксировали зону меристемы и зону корневых волосков пятидневных проростков кукурузы (*Zea mays L.*) сорта Закатальская улучшенная, нута (*Cicer arietinum*) сорта Астраханбазарский местный и тыквы (*Cucurbita pepo*) сорта Перехватка, выращенных на питательном растворе 0,2 нормы.

Фиксацию проводили по Мирославову 3%-ным глютаральдегидом на фосфатном буфере pH 7,4 постфиксацией четырехокисью ольвания. Ма-

териал заливали смесью эпона с аралдитом и полимеризовали двое суток при 60 °C.

Ультратонкие срезы получены на ультратоме LKB-8802 и просмотрены под электронным микроскопом УЕМ-100В. Срезы на сеточках контрастировали 2%-ным раствором уранилацетата и гидроокисью свинца по Рейнольдсу.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Распределение плазмодесм в клеточных стенах изучалось в меристематической ткани, коровой паренхиме, эндодерме, перицикле зоны корневых волосков.

Установлено, что наибольшая встречаемость плазмодесм наблюдается в клеточных стенах меристемы, причем эти образования распределены в оболочке более или менее равномерно. Такой характер распределения плазмодесм отчетливо прослеживается в меристеме корней тыквы (рис. 1). Плазмодесмы встречаются также и в клеточных стен-

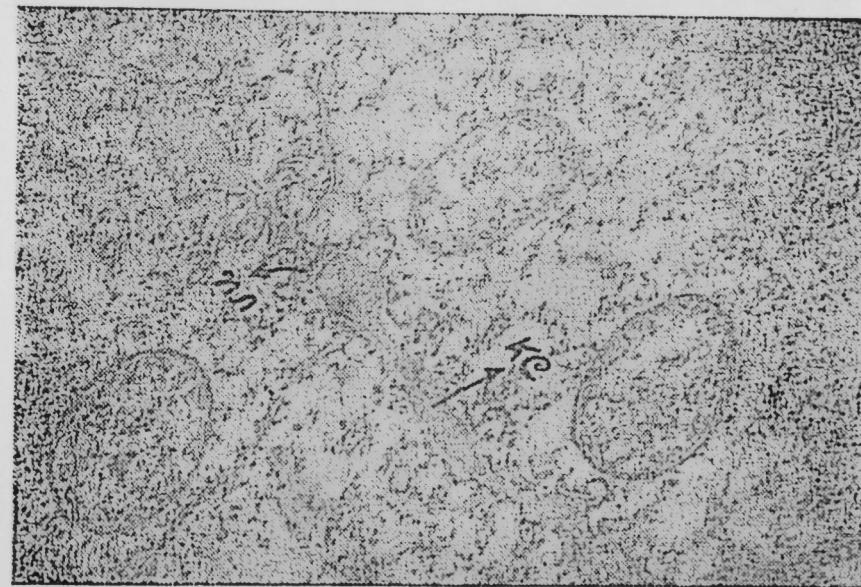


Рис. 1. Меристема корня тыквы (Х 40 000)

ках нута, но со значительно меньшей плотностью, чем в клеточных стенах тыквы (рис. 2), что, по-видимому, связано не только с видовой особенностью этого растения, но и со степенью дифференциации клеток. Такой характер распределения плазмодесм в клеточных стенах меристемы свойствен и кукурузе. Плотное и равномерное распределение плазмодесм в клеточных стенах меристемы обусловливается ее функцией и обеспечивает равномерное распределение питательных веществ, притекающих из вышележащих частей, по всей меристеме.

На рис. 3 показано групповое расположение плазмодесм в клеточных стенах коровой паренхимы проростков нута зоны корневых волосков. Из рисунка видно, что на небольшом участке оболочки клеток



Рис. 2. Меристема корня пура (Х 40 000)

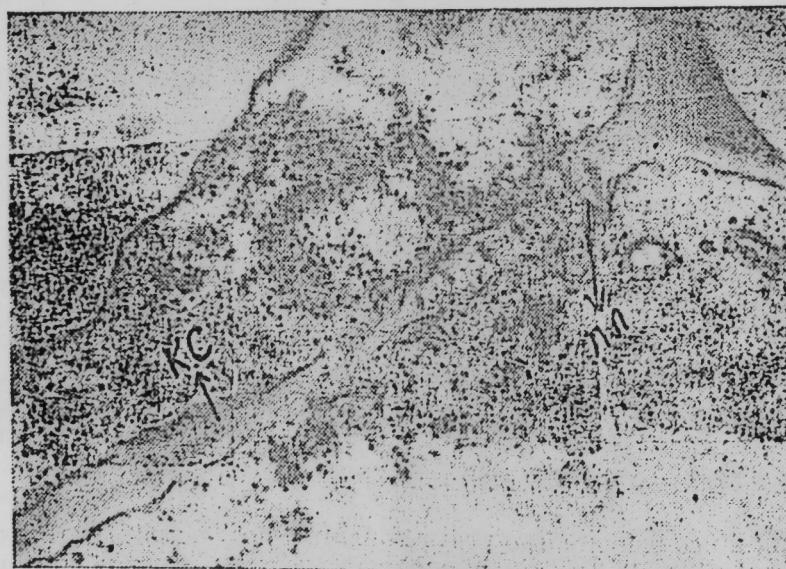


Рис. 3. Фрагмент паренхимной клетки пура (Х 40 000)

коровой паренхимы встречается большое количество плазмодесм, и в то же время на некоторых участках оболочки имеются одиночные плазмодесмы. Причина расположения в клеточных стенах коровой паренхимы одиночных и групповых плазмодесм мы объясняем функциональными особенностями отдельных участков ризодермы. В радиальном направлении, началом которого являются корневые волоски с высокой

поглотительной способностью, высокой активностью калия и плотно расположенными в основании плазмодесмами, в клеточных стенах возникает групповое расположение плазмодесм, обеспечивающее поток ионов из активных корневых волосков через коровую паренхиму. В клеточных стенах эндодермы плазмодесмы асполагаются исключительно группами — по 4 и более на небольшом участке оболочки; через них и обеспечивается поток ионов из коровой ткани в клетки перицикла (рис. 4). Интересно отметить, что в клетках перицикла обнаружены в основном одиночные плазмодесмы.

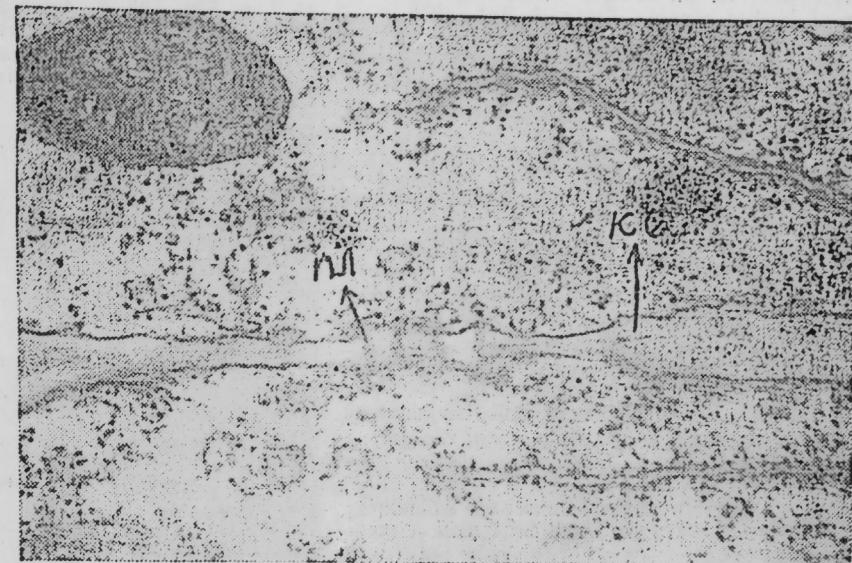


Рис. 4. Фрагмент эндодермы клетки пура (Х 40 000)
КС — клеточная стенка; ПЛ — плазмодесма

Такой характер распределения плазмодесм в клеточных стенах перицикла дает основание предполагать, что поток ионов, поступающих из коровой ткани корня в клетки перицикла, распределяется по всем клеткам равномерно, из одиночных плазмодесм по всем направлениям поступает в клетки проводящей паренхимы и далее — в сосуды ксилемы.

Таким образом, в симпластическом транспорте веществ в корнях растений различные ионы, в том числе и ионы калия, поглощенные активными корневыми волосками из окружающей среды, передвигаясь по коре, через эндодерму поступают в цитоплазму клеток центрального цилиндра, из которого перемещаются в сосуды ксилемы и поднимаются в надземные органы. Однако механизм перемещения ионов из цитоплазмы живых клеток в мертвые сосуды ксилемы до последнего времени остается неясным.

Результаты наших исследований показали, что наибольшая встречаемость плазмодесм наблюдается в клеточных стенах меристемы корней тыквы, кукурузы, пуре. В клеточных стенах коровой паренхимы расположены как одиночные, так и групповые плазмодесмы.

Много плазмодесм обнаружено в эндодерме; расположение групп

Ми свидетельствуем о высокой специализации этих клеток именно для симпластического транспорта веществ в радиальном направлении.

Полученные данные позволяют утверждать, что симпластический путь транспорта ионов в корнях растений является основным в передвижении ионов в радиальном направлении от клеток ризодермы до сосудов ксилемы, а апапластический путь имеет вспомогательное значение.

Литература

1. Crafts A. S., Broger T. C. Migration of salts and water into xylem of the roots of higher plants.—Amer. J. Bot., 1938, v. 25, № 7, p. 520—535, 2. Ariss W. H. Activ e uptake, vacuolization and plasmotic transport of chloride ions in leaves of *Vollineria spotolis*.—Acta Bot. Neer., 1953, v. 1, № 4, p. 506—515. 3. Вахмистров Д. Б., Куркова Е. Б. Симпластические связи в ризодерме *Trianea bogotensis* L.—Физиология растений, 1979, т. 26, вып. 5.

Институт ботаники им. В. Л. Комарова АН АзССР Поступило 15. VI 1983

О. Ф. Меликова

ҚӨК ҺҮЧЕРЭЛЭРИ АРАСЫНДА ПЛАЗМОДЕСМА ӘЛАГЭСИ

Балгабаг, гарғыдалы вэ нут биткүләринин көк һүчеरэләриндә электрон микроскопик тәдгигатларда мүэйян едилишидир ки, һүчејрә диварларында бүтүн һүчејрә глафында аз вэ яңа чох дәрәчәдә бәрабәр пајланыш олар плазмодесма да эн чох мерис-тематик тохумаларда раст кәлмәк олар.

Түкчүклү көк зонасы габыг тохумасынын һүчејрә диварларында тәк-тәк вэ группа нальында плазмодесма да тәсәдүф едишип. Ендөдерма һүчејрэләриндә плазмодесма истиенасыз олар агруппа нальында раст көлнип.

O. F. Melikova

PLASMODESMIC RELATIONS BETWEEN THE ROOT CELLS

Electron microscopic research of the root cells of the pumpkin (*Cucurbita pepo* L.), maize (*Zea mays* L.) and chick pea (*Cicer arletinum* L.) seedlings establishes that the plasmodesmata are most frequently met within the meristematic tissue of the cell walls.

In the cortex tissue the zones of the root hair in cell walls are found both single and in groups on a small part of the membrane. In the endoderm cells the plasmodesmata are exclusively found in groups.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРУЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОП ССР

ТОМ XLI ЧИЛД

№ 10

1985

АРХЕОЛОГИЯ

В. Б. БАХШАЛИЕВ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ДРЕВНЕЙ МЕТАЛЛООБРАБОТКЕ В НАХИЧЕВАНИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. С. Сумбатзаде)

В мае 1981 г. во время строительных работ на территории древнего некрополя на северо-западе с. Шахтахты Нахичеванской АССР было обнаружено несколько захоронений в каменных ящиках. Более ранние исследования А. К. Акперова и В. Г. Алиева [1] показали, что древние погребения этого некрополя относятся к различным периодам эпохи бронзы.

Нами изучен материал двух погребений некрополя, одно из которых сопровождалось керамическим материалом — вазой и двумя чашами, а также металлическим втульчатым наконечником копья весом 160 г и длиной 18 см (рис. 1).

Наконечник копья отлит, по-видимому, в каменной разъемной форме, после чего обработан опытным мастером. Крылья его в направлении к острюю суживаются, втулка же окаймлена двумя кольцевидными полосками со сквозным отверстием между ними.

Второе погребение характерно обнаруженным в нем кувшином, в котором находились три каменные литейные формы из пористого камня для отливки заготовок. Одна из форм изготовлена из пористого камня; на ее плоской поверхности имеются расположенный вдоль желоб для отливки металла, а нижняя часть и боковые стороны в сечении — овальные. Середина нижней части вытесана в дугообразной форме, а один конец обтесан наискось. Длина формы 9, ширина 6, толщина — 3 см (рис. 2, 1).

Вторая форма изготовлена из менее пористого камня. Поверхность ее обтесана лучше, чем у остальных. Длина формы 9, ширина 5, толщина — 2,5 см (рис. 2, 2).

Третья форма изготовлена из камня

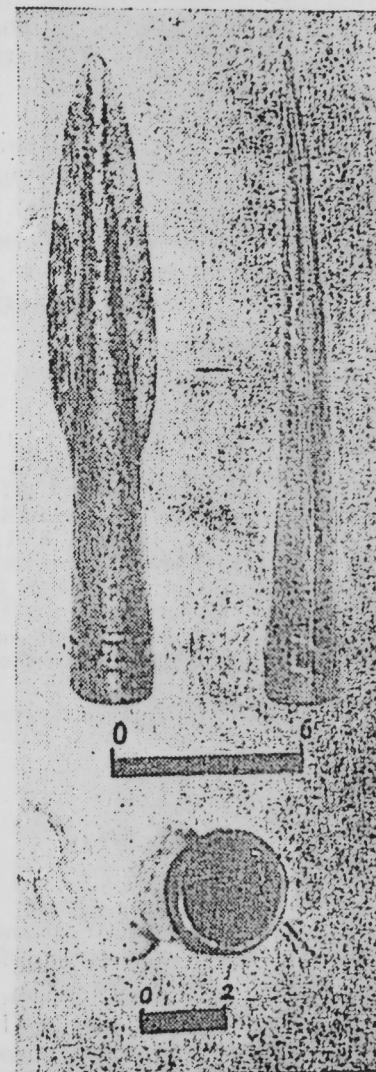


Рис. 1

более твердой породы, но отличается от вышеуказанных шероховатой поверхностью. Длина ее 10, ширина 5, толщина — 4 см (рис. 2, 3).

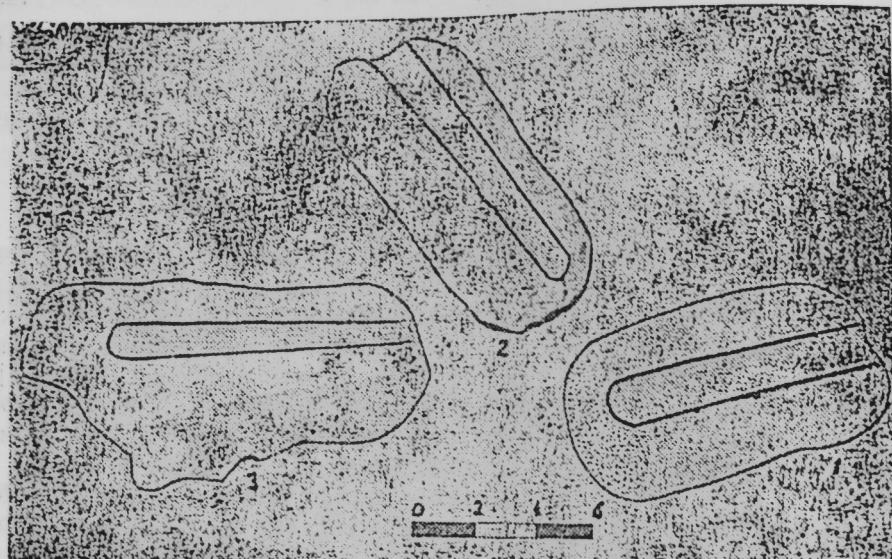


Рис. 2

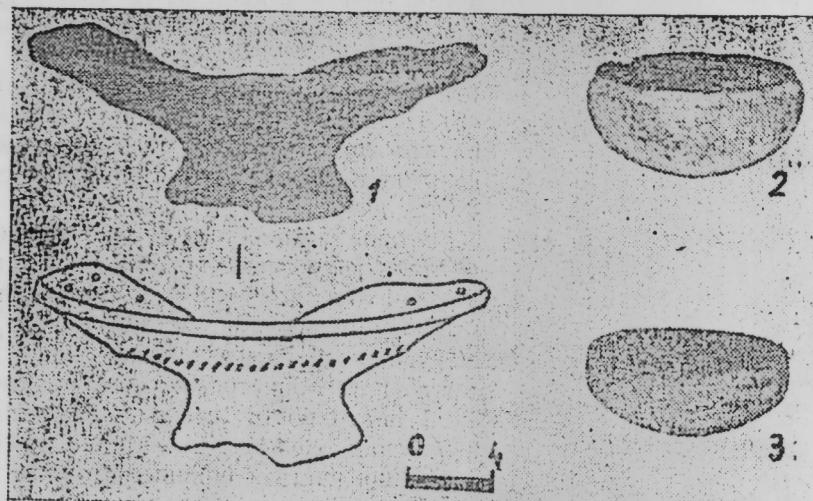


Рис. 3

Следует отметить, что литьевые формы из пористого туффита обнаружены И. И. Мещаниновым в одном из погребений на могильном поле в Кызылванке [2]. Они также известны из поселения Кюльтепе II [3] и Кобапе [4]. Почти идентичные литьевые формы из красноватого песчаника найдены при раскопках погребения кургана I в Северном Приазовье у с. Преслав [5].

Можно полагать, что первое из описываемых нами погребений относится к воину, а второе — к литейщику.

Чаши первого погребения (рис. 3, 2-3) находят свою аналогию среди керамики позднебронзовой эпохи Нахичевани. Подобные чаши известны также в Кызылванке, Гяуркале, Шахтахтинских погребениях [6], в Алишарте [7]. Что касается вазы (рис. 3, 1), то типологическая аналогия ее нам неизвестна, но близкие формы обнаружены в Гяуркале [8].

Ориентация чаши заслуживает особого внимания. Тулово ее на внутренней стороне украшено двумя рядами вдавленных узоров, а снаружи опоясано ребристым выступом, на который нанесены насечки. Подобный орнамент в Закавказье широко применялся в III — II тыс. до н. э.

Втульчатый наконечник копья своими кольцевидными выступами отличается от аналогичных наконечников, найденных в Кызылванке, Азиабурде, Джульфе. Наконечники копий, имеющие на втулке кольцевидные выступы, обнаружены в позднебронзовых памятниках Грузии [9], однако по своей форме они резко отличаются от нашего экземпляра. Спектральный анализ пробы металла этого копья показал, что оно изготовлено из меди с малыми примесями других металлов. Малое содержание олова (0,02%) объясняется перебоями в его снабжении.

Интерпретация археологических материалов позволяет обнаруженные нами комплексы датировать второй половиной II тыс. Следовательно, в это время на территории с. Шахтахты уже существовала местная металлообработка.

Примечания

1. Абубулаев О. А. — Изв. АН АзССР. Сер. истории, философии, права, 1961, № 5, с. 27—36; Алиев В. Г. — Изв. АН АзССР Сер. истории, философии, права, 1974, № 4.
2. Мещанинов И. И. Диевник. — Науч. арх. Ин-та истории АН АзССР, р. 1141, с. 76.
3. Алиев В. Г. Древний Нахичевань. — Баку, 1979, табло XI, 1, 3 /на азерб.яз.
4. Нессен А. А. — Изв. ГАИМК. М. — Л., 1935, № 120, с. 106—107, рис. 12 б. 5. Попова Т. Б. Племена катакомбной культуры. — М., 1955, с. 44—45, рис. 7, 2. 6. Алиев В. Г. Культура расписной керамики эпохи бронзы в Азербайджане. — Баку, 1977, табло XII, 8, XIV, 4, 9 /на азерб. яз.
7. Scheffer C. F. A. Stratigraphie comparée et chronologie de l'Asie Occidentale. — Paris, 1948, p. 318, pl. XLVII.
8. Алиев В. Г. Древний Нахичевань, табло XV.
9. Пицхелаври К. Н. Восточная Грузия в конце бронзового века. — Тбилиси, 1979, табло XXXI, 11.

Институт истории АН АзССР

Поступило 10. V 1983

В. Б. Бахшалиев

НАХЧЫВАНДА МЕТАЛИШЛЭМӘЖӘ ДАИР ЈЕНИ МАТЕРИАЛЛАР

1981-чи илии мајында Нахчыван МССР-дә Шахтахты кәндинин шимал-гәрбиндә јерләшəн гәдим некрополун әразисинде тикнити ишләр заманы бир нечə даш гуту гәбир ашкар олунмушдур.

Гәбирләрдән әлдә едилиш материалларын тәһлили көстәрир ки, онларын бири дөјүшчүјә, дикәри исә металышләмә илә мәшгүл олан сәнәткара ишдир.

Һәр икى гәбрин материалы Нахчыван әразисен учун характеристика олуб, ерамыздан әvvəl II минииллийн иккичи јарысына ишдир. Беләлликә, јени дәлилләр ерамыздан әvvəl II минииллийн иккичи јарысында јерли металышләмәнин мөвчуд олдугуну сүбт өдир.

NEW DATA ON METALWORKING IN NAKHICHEVAN

Several stony burials were revealed in May 1981 during engineering works carried out on the territory of an ancient necropolis to the north-west of the village Shakhtakhty of the Nakhichevan Autonomous Soviet Socialist Republic.

Analysis of materials found in the burials shows that one of them belongs to a warrior, while the other—to an artisan occupied with metal-working.

The materials of the two burials are typical for the area of Nakhichevan and date back to the second half of the 2nd millennium. The new data, thus, prove the existence of local metal-working at Shakhtakhty in this period.

3. С. ЗЕЯНАЛОВА

**К ВОПРОСУ О СМЫСЛОВОЙ СТРУКТУРЕ И ВАЛЕНТНЫХ
СВОЙСТВАХ АНГЛИЙСКОГО ГЛАГОЛА «ТАКЕ»
И АЗЕРБАЙДЖАНСКОГО ГЛАГОЛА «КӨТҮРМӘК»**

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Ш. Ширалиевым)

Исследование грамматического строя неродственных языков является актуальной проблемой современной контрастивной лингвистики. Каждый язык представляет собой единство как общих, присущих всем языкам, так и своих специфичных признаков, отличающих его от всех других языков. Если типологическое исследование способствует определению общих закономерностей, получающих реализацию в структуре языков независимо от их генетического происхождения, то контрастивное исследование подразумевает последовательное, системное сравнение фактов и явлений двух языков, что позволяет выявить национальную специфику каждого из них. Адекватность структур неродственных языков обусловлена прежде всего закономерностями функционирования языка как средства коммуникации. Различия в строе языка определяются частными законами развития каждого из них. Однако специфика языка заключается не только в индивидуальных чертах, но и в том, как преломляются в нем общие и всеобщие свойства языка [1; 8].

В данной работе делается попытка контрастивного исследования семантико-синтаксических валентных свойств английского глагола «take» и его азербайджанского эквивалента глагола «көтүрмәк», обозначающих понятие «включать в сферу своего физического, психического или правового состояния или воздействия путем извлечения из окружающего» [2].

Комплексное использование различных структурных и объективных лингвистических приемов, в частности, сопоставительного, контекстологического, компонентного, дистрибутивного, трансформационного и валентного анализов способствует более полному и разностороннему исследованию смысловых структур и семантико-синтаксических валентных свойств данных глаголов.

Синтаксическая валентность выступает как потенциальная способность слова вступать в синтаксические связи с другими словами на синтагматической оси. Данный тип валентности обобщает условия, необходимые для реализации в речи актуального значения слова, и определяет собой синтаксический контекст [3, 12]. Семантическая валентность подразумевает, что слово-носитель валентности требует заполнения открытых позиций определенными контекстными партнерами с соответствующими семантическими признаками. Заполнение аргументов регулируется семантической согласованностью или несогласованностью комбинирующихся партнеров, что обусловлено, в свою очередь, экстра-

лингвистическими факторами, взаимоотношением и взаимодействием предметов и явлений объективной действительности.

Исследуемые глаголы являются полисемантическими, что подразумевает наличие у слова нескольких связанных между собой лексико-семантических значений, находящихся в отношении семантической производности. Разграничение, моносемантизация многозначных глаголов происходит в контексте. Контекст рассматривается как сочетание семантически реализуемого слова с указательным минимумом, как некое речевое целое, обусловливающее понимание определенного лексического значения данного слова [4, 28]. В данном исследовании сочетательные свойства глаголов определяются только в переменном контексте, что подразумевает возможностьарьорования элементов указательного минимума. Переменный контекст может быть однородным, т. е. лексическим, синтаксическим, морфологическим и смешанным, причем роль и место типов переменного контекста в разграничении ЛСВ полисемантического слова в языках с различной семантико-синтаксической структурой неодинаковы. Так, аналитический характер структуры английского языка обуславливает преимущество использования смешанного лексико-синтаксического контекста, тогда как синтетический строй азербайджанского языка предусматривает использование лексического.

С помощью компонентного анализа, предусматривающего разделение слова на мельчайшие частицы смысла, выявлен весь объем значений и смысловая структура данных глаголов, представляющая собой иерархическую систему, между компонентами которой существуют определенные смысловые отношения семантической производности.

В ходе сопоставительного анализа смысловых структур глаголов «take» и «көтүрмәк» выявлены как идентичные ЛСВ, входящие в структуры обоих глаголов, так и индивидуальные. Смысловая структура глагола «take» представлена 54 ЛСВ, глагола «көтүрмәк» — 30, причем 27 ЛСВ обоих глаголов почти полностью идентичны по содержанию.

Сходства и различия смысловых структур отражаются на семантико-синтаксических валентных свойствах и наборе моделей синтаксической валентности данных глаголов. Так, глагол «take», имеющий более широкую и объемную смысловую структуру, реализуется в девяти, тогда как глагол «көтүрмәк» — в трех моделях синтаксической валентности, которые имеются в наборе глагола «take».

TAKE

N ₁ —V—N ₂	N ₁ —V—Inf./Ger./pN ₃
N ₁ —V—N ₂ —(pN ₃)	N ₁ —N ₂ —V
N ₁ —V—N ₂ —Adv./pN ₁	N ₁ —N ₂ —(N ₃)—V
N ₁ —V—S/Inf./Part. 1	N ₁ —N ₂ —Adv./N ₄ —V
N ₁ —V—N ₂ —pN ₃	N ₁ —V—pN ₄
N ₁ —V—N ₂ —Inf./Ger./Part. 1	N ₁ —V

Сопоставительный анализ данных моделей двух языков выявил целый ряд морфологических, синтаксических и лексических тождеств и различий, отражающих особенности лексико-грамматических систем английского и азербайджанского языков. Это — синтетический строй азербайджанского и аналитический английского языков, односостав-

ность первого и двусоставность второго, порядок слов в предложении место глагола-сказуемого относительно валентных партнеров и т. д. Будучи фиксированным в строе предложения обоих языков английский глагол занимает среднее положение между субъектом и остальными актантами, обнаруживая тем самым правую и левую валентности; тогда как азербайджанский глагол всегда стоит в последней позиции, реализуя лишь левую валентность. Позиция глагола «take» предусматривает реализацию более чем одной контактной валентности, глагола «көтүрмәк» всегда лишь одну. Глагол «көтүрмәк» в пределах указанных моделей реализует только гомогенную валентность, в отличие от него глагол «take» актуализирует гомогенную и гетерогенную валентность.

В смысловой структуре глаголов «take» и «көтүрмәк» наибольшая степень обобщенности значения и соответственно, самая широкая сочетаемость и употребляемость наблюдается у ЛСВ «брать, взять что-либо», который способен сочетаться практически с неограниченным кругом существительных в обоих языках. Производные ЛСВ характеризуются более низкой частотой употребления и сочетаемостью с определенным тематически ограниченным разрядом существительных. В ряде случаев круг сочетающихся слов настолько узок, что невозможно выделить их идеографическую группу. В пределах производных соотносительных ЛСВ в некоторых случаях наблюдается расхождение в количестве и характере их подтипов. Так, глагол «take» реализует ЛСВ «захватить, поймать, ловить что-либо, кого-либо», в то время как его соотносительный ЛСВ в азербайджанском языке — только первые две семы. Сема «ловить что-либо, кого-либо» манифестируется глаголом «тутмаг». Кроме того, идентичные ЛСВ в двух языках могут избирательно сочетаться со словами одного тематического ряда. Оба глагола реализуют ЛСВ «ездить на чем-либо» в сочетании с существительными со значением «вид транспорта». Однако в отличие от глагола «take» глагол «көтүрмәк» сочетается только с существительными со значением «машина». В противном случае реализуется глагол «кетмәк».

Специфика семантической системы данных языков проявляется также в сочетании обоих глаголов с тематическим рядом существительных «экзамен, зачет и т. п.», где сочетание «to take exam» актуализирует значение «сдавать, держать экзамен», сочетание «имтахан көтүрмәк» — «принимать экзамен». Причем в первом случае мы имеем дело с переменно устойчивым сочетанием, во втором — со свободным. Обращает на себя внимание различие в частоте, общеупотребительности и в сфере функционирования соотносительных ЛСВ. Так, ряд ЛСВ глагола «көтүрмәк» характеризуется низкой частотой употребляемости, а сфера функционирования ограничена, главным образом, разговорной речью, например, сема «заражаться чем-либо», «ездить на чем-либо» и др.

В пределах указанных моделей ЛСВ глагола «take» выступают одновалентными, двухвалентными и трехвалентными, ЛСВ глагола «көтүрмәк» — двух- и трехвалентными. Сопоставительный анализ валентных свойств данных глаголов показал, что в данных разноструктурных языках наибольшая степень сходств наблюдается в плане синтаксической сочетаемости, тогда как различия присущи лексико-семантической сочетаемости, что обусловлено спецификой структурной организации лексико-семантической системы языков, в которой взаимодействуют и другие подсистемы языка.

Литература

- Гак В. Г. Сравнительная типология французского и русского языков. — Л., 1977.
- Амосова И. И. Основы английской фразеологии. — Л., 1963. 3. Филичева И. И. Синтаксис глагольного словосочетания в немецком языке: Автореф. дис... канд. филол. наук, 1973. 4. Амосова, И. И. Слово и контекст — Уч. зап. ЛГУ, № 243, вып. 42, 1958.

Институт
языкоznания им. Насими

Поступило 7. VI 1985

З. С. Зейналова

ИНКИЛИС ДИЛИНДЭ «TAKE» ФЕЛИНИН ВӘ АЗӘРБАЙЧАН ДИЛИНДӘ «КОТҮРМƏК» ФЕЛИНИН СЕМАНТИК СТРУКТУРУ ВӘ ВАЛЕНТЛИЈИ

Тәдгиг етдијимиз фе'лләрни семантик структуру һәм ошар (идентик), һәм дә фәрдии (специфик) мәшалара маликдир күн, бу, һәмин фе'лләрин валентлийиндә экස олуунур.

Инкилис дилинин «take» фе'ли бир, иккі вә ja учвалейтли, Азәрбајҹан дилинин «котур» фе'ли исә иккі вә учвалентли олур.

Z. S. Zeynalova

THE SEMANTIC STRUCTURE AND THE VALENCY OF THE ENGLISH VERB „TAKE“ AND AZERBAIJAN VERB „КОТҮРМƏК“

The semantic structures of the analysed verbs contain both identical and differential meanings, which find reflection in the valency properties of these verbs.

The verb „take“ may have one, two or three valencies, while the verb „котурмəк“—two or three.

Б. Г. Скирда, Ч. И. Ибраһимов, Г. Г. Пименов, Е. А. Масимов, С. А. Ыачыев

Институт языкоznания им. Насими

Бакинский государственный университет

Бакинский педагогический институт

Бакинский институт инженерной кибернетики

МҮНДӘРІЧАТ

Ријазијјат

М. Бајрамоглу, Е. М. Бајрамов. Учтәртибли икнәдли дифференциал опреторларының бүтүн охда спектрал хассалары	3
Ф. Г. Максудов, С. Г. Вәлијев. Бүтүн охда Дирак тәре мәсәләсөниниң һәлли нағызында	6
Л. А. Хинкис. Ли јарымсаңаңда групунда инвариант фәззалары функсијаларының јердәнишмәсөнә даир	10

Техник кибернетика

М. А. Гулијев. Истилик вә күтә мүбадиләсөнине гејри-стационар процесслариниң моделләшdirilmäсi нағызында	12
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Жарымкечирничиләр физикасы

Ш. М. Аббасов, К. Р. Алланвердиев, Г. М. Гасымов. Геометриялык Si _x бәрк мәһлүлларының јүрүклүгүн электрик шуаланмасының тәсиринде	16
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Кибернетика

М. Ч. Мәммәдов. Гарышылыглы тәсир едән элементләрин фәалијеттинин узлашма критеријасы	20
-------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Полимерләр физикасы

Р. М. Әлигулиев, Р. А. Бабаханов, Д. М. Хатејева, В. Б. Юрханов, А. С. Гулијев. Һәлледичинин иммобилизация еффекти, мәһлүлларда полимерләрниң гурулушу налының көстәрilmäсi фактору кими	25
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Молекулјар физика

В. Д. Скирда, Ч. И. Ибраһимов, Г. Г. Пименов, Е. А. Масимов, С. А. Ыачыев. Полидисперс нүмүнәләрдә молекулјар-күтләви вә диффузион характеристикаларының мүгајисә едилмәс	30
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Биофизика

Ч. И. Әлијев, А. Ф. Ванин, Х. Б. Көзәлов, И. С. Гурбанов. Түтүн жарпагларында сәрбәст (зәнф баглы) гејри-нем дәмириинин олмасы нағызында	35
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Үзви кимја

Т. Һ. Қазымова, Р. С. Бабаев, М. М. Һүсейнов. Мүрәккәб битенклик ефиirlәрни туршу илә һидролизи	38
А. С. Қазымов, М. М. Мөвсумзадә, М. В. Петрова, Ф. Г. Исемајолова. Битенкли-(2, 2, 1)-һепт-2-ен-5,6-дикарбон туршусунда диалкил ефиirlәрниң синтези вә бромлашмасы	42

Физики кимја

Н. Ф. Мусајева, Н. И. Нәбијев, А. Э. Һәсәнова, Д. Е. Мишиев, М. С. Саланов. 3-тектилонексен-1-карбон туршусуну алифатик сыра ефиirlәрниң иексахлорициклопентадијенлә реаксијајакирмә габилијэттә	46
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

85

Нефт күмбасы

А. Н. Ысәнәйә, С. Ч. Мейдиев, Е. Т. Сүлејманова, Л. И. Гасымов, Ф. А. Пашаева, М. И. Мирнәсапова, Р. Р. Элиев. Тенклоолефин мономерләрнин алымасы пиролизин маје мәңсулларышының е'малының перспектив јолудур 50

Електрокимја

Н. М. Мәммәдов, Э. И. Эләкбәров, Е. Ф. Зејналова, М. Э. Бабаева, Гәләни мәңгүлүндән Рb-Te орнитинин чекдүрүлмәси процессинин бирбаша кечмә үсүлү илә оптимизасијасы 55

Тибби

Б. Э. Вәлиев. Гургушун интоксикацијасының потогенези мосаләсина даир 59
Л. Э. Үүсөјнова. Интеграл реографијасын көстәричиләрниң әсасын бәдән чакиси артыг олан ишемија хәстәлиги кечирмиш адамларда һемодинамик дәйишилекләр 64

Тәтбиги ботаника

М. Э. Гасымов. Дәјишкән кеоркын (*Dahlia parviflora*) яни ёниңни бојагылар 69

Битки физиологијасы

О. Ф. Мәликова. Көк һүчәрәләри прасында плазмодесма әлагәси 72

Археологија

В. Б. Бахшәлиев. Научында металишләмәјә даир материаллар 77

Диличилик

З. С. Зејналова. Иникилес дилинде «әке» фә'линиң вә Азәрбајҹан дилинде «көтүрмәк» фә'линиң семантик структуру вә валентлији 81

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

М. Байрамоглы, Э. М. Байрамов. Спектральные свойства двучленного уравнения третьего порядка на всей оси 3

Ф. Г. Максудов, С. Г. Велиев. О разрешимости обратной задачи Дирака на всей оси 6

Л. А. Хинкис. Об инвариантных относительно сдвига пространствах функций на полуупростой группе Ли 10

Техническая кибернетика

М. А. Гулиев. О моделировании нестационарных процессов тепло- и массопереноса 12

Физика полупроводников

Ш. М. Аббасов, К. Р. Аллахвердиев, Г. М. Гасымова. Подвижность носителей тока твердого раствора облученных электронами 16

Кибернетика

М. Д. Мамедов. Критерии согласования поведения взаимодействующих элементов 20

Физика полимеров

Р. М. Алигулиев, Р. А. Бабаханов, Д. М. Хитеева, В. Б. Юрханов, А. С. Кулев. Эффект иммобилизации растворителя как фактор проявления структурного состояния полимеров в растворе 25

Молекулярная физика

З. Д. Скирдя, Ч. И. Ибрагимов, Г. Г. Пименов, Э. А. Масимов, С. А. Гаджиев. К вопросу о сопоставлении молекулярно-массовых и диффузионных характеристик в полидисперсных образцах 30

Биофизика

Д. И. Алиев, А. Ф. Ванин, Х. Б. Гезалов, И. С. Курбанов. О присутствии в табаке слабосвязанного негемового железа 35

Органическая химия

Т. Г. Қязимова, Р. С. Бабаев, М. М. Гусейнов. Кислотный гидролиз сложных бициклических эфиров 38

А. С. Қязимов, М. М. Мөвсумзаде, Н. В. Петрова, Ф. Г. Исмайлова. Синтез и бромирование диалкиловых эфиров бицикло-(2,2,1)-гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты 42

Физическая химия

Н. Ф. Мусаева, Н. Н. Набиев, А. А. Гасanova, Д. Е. Мишинев, М. С. Салахов. Реакционная способность алифатических эфиров 3-циклогексен-1-карбоновой кислоты в реакции с гексахлорциклоцаптаном 46

Нефтехимия

А. Г. Гасанов, С. Д. Мехтиев, Э. Т. Сулейманова, Л. И. Касумов, Ф. А. Пашаева, М. И. Миргасанова, Р. Р. Алиев. Получение циклоолефиновых мономеров как перспективное направление переработки жидких продуктов пиролиза 50

Электрохимия

М. Н. Мамедов, А. И. Алекперов, Э. Ф. Зейналова, М. А. Баев. Оптимизация процесса осаждения сплава Pb—Te из щелочного электролита методом крутого восхождения 55

Медицина

Б. А. Велиев. К вопросу патогенеза свинцовой интоксикации 59
Л. А. Гусейнова. Нарушение геодинамики у больных ИБС с избыточной массой тела по данным интегральной реографии 64

Прикладная ботаника

М. А. Касумов. Георгин изменчивый (*Dahlia variabilis* hort) — новый пищевой краситель 69

Физиология растений

О. Ф. Меликова. Плазмодесмениные связи между клетками корня 72

Археология

В. Б. Бахшалиев. Новые материалы к древней металлообработке в Нахичевани 77

Языкоизнание

З. С. Зейналова. К вопросу о смысловой структуре и валентных свойствах английского глагола «take» и азербайджанского глагола «көтүрмәк» 81

9. Текст статьи печатается на белой бумаге через два интервала на одной странице листа стандартного размера, с полями с левой стороны (не более 28 строк на одной странице по 58—60 знаков в строке). В тексте нельзя делать рукописные вставки и вклейки.

Статьи, напечатанные на портативной машинке, не принимаются.

10. Текст статьи должен быть изложен кратко, тщательно отредактирован и подписан авторами в печать. В математических статьях желательно избегать доказательств теорем, лемм и т. п. При использовании в тексте сокращенных названий (кроме общепринятых) необходимо давать их расшифровку.

11. Математические и химические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко. Следует избегать громоздких обозначений, применения, например, дробные показатели степени вместо радикалов, а также expr. Занумерованные формулы обязательно включаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом, дугами сверху и снизу:

$$R^n, r_n$$

Греческие буквы нужно обводить (в кружок) красным карандашом. Буквы готического шрифта и рукописные в рукописях не использовать, векторные величины — подчеркивать черным, буквы латинского рукописного шрифта следует отметить на полях (например, И рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского алфавита, имеющие сходные начертания (Cc; Kk; Pp; Oo; Ss; Uu; Vv; и т. д.), буквы I(i) и J(j), букву I и римскую единицу I, а также арабскую цифру I и римскую I' (вертикальная черта), I и штрих в индексах, I (латинское эль) и e. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу (С), а строчные — сверху (с.).

Следует избегать знаков типа ~ (волна), ⊖, ⊕, ⊗; □ | ⊖ | ◊, √ ∧ (крышки) над и под буквами, а также знаков:

$$h \times \mathbb{E}, \phi\phi, \phi, \mathfrak{d}$$

Латинские названия вписываются на машинке.

Слова «теорема», «лемма», «следствие», «определение», «замечание» и т. п. следует подчеркивать штриховой чертой, а текст утверждений типа теорем — волнистой чертой (исключая математические символы).

При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться международной системы единиц СИ.

12. При описании методики исследования следует ограничиваться оригинальной ее частью. При элементном анализе приводить только усредненные данные.

13. Необходимо тщательно проверить написание местных географических названий.

14. Цитированная литература проводится общим списком на отдельной странице. Ссылки в тексте даются порядковым номером в круглых скобках над строкой (например, 1). Список литературы оформляется следующим образом:

для книг: инициалы и фамилии авторов, полное название книги, место и год издания;

для журнальных статей: инициалы и фамилии авторов, название журнала, номер тома, номер выпуска, страница и год издания.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

15. Все статьи должны иметь резюме на английском языке кроме того, статьи написанные на русском и азербайджанском языках должны иметь резюме на азербайджанском и на русском соответственно.

Публикация статьи в «Докладах» не препятствует напечатанию расширенного ее варианта в другом периодическом издании.

Сдано в набор 13. 09. 85. Подписано к печати 20. 12. 85. ФГ 00867. Формат бумаги 70×100^{1/10}. Бумага типографская № 1. Гарнитура шрифта литературная. Печать высокая. Усл. печ. лист 7,15. Усл. кр.-отт. 7,15. Уч.-изд. лист 5,99. Тираж 580. Заказ 1428. Цена 70 коп.

Издательство «Элм».

370143 Баку-143, проспект Нариманова, 31, Академгородок, Главное здание Типография «Красный Восток» Государственного комитета Азербайджанской ССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Баку, ул. Ази Асланова, 80

70 ГЭП.
КОЛ.

**Индекс
76355**