

ВЕСТНИК

ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия «Естественные, общественные науки»

Вып. 2, 2009

Биология. Химия. Физика. Математика

Научный журнал

Издается с 2000 года

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

В. Н. Егоров, д-р экон. наук
(председатель)

Д. И. Польшинский, д-р ист. наук
(зам. председателя)

В. И. Назаров, д-р психол. наук
(зам. председателя)

Л. В. Михеева (ответственный секретарь)

К. М. Авербух, д-р филол. наук (Москва)

Ю. М. Воронов, д-р полит. наук

Н. В. Усольцева, д-р хим. наук

К. Префке, профессор (Германия)

Ю. М. Резник, д-р филос. наук (Москва)

О. А. Хасбулатова, д-р ист. наук

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В. А. Исаев, д-р биол. наук

М. В. Клюев, д-р хим. наук

Д. И. Молдавский, д-р физ.-мат. наук

Над выпуском работали:

директор издательства *Л. В. Михеева*

редакторы: *О. В. Батова*, *О. В. Боронина*,

О. А. Кручинина

технический редактор *И. С. Сибирева*

компьютерная верстка *Т. Б. Земсковой*

обложка *Р. Е. Круглов*

© ГОУ ВПО «Ивановский
государственный университет», 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Биология

- Исаев В. А.** Красная книга Ивановской области (животные, грибы, растения) **5**
Минеева Л. Ю. Редкие грибы в Красной книге Ивановской области **7**
Барнинова М. О., Зарипов В. Н. Влияние разных умственных нагрузок на показатели сердечного ритма студентов **11**

Химия

- Крылов Е. Н.** Контроль селективности реакций электрофильного замещения в алкилбензолах в различных средах (растворах) **16**
Курицын Л. В. К вопросу о статистическом факторе в кинетике реакций полифункциональных соединений. Реакция электрофильного ароматического замещения **21**
Курицын Л. В., Калинина Н. В., Дорофеева Ю. С. Реакционная способность α -аминокислот при их взаимодействии со сложными эфирами в бинарном растворителе вода — диметилсульфоксид **24**
Магдалинова Н. А., Волкова Т. Г., Клюев М. В. Квантово-химическое изучение иминенаминного равновесия с учетом эффектов растворителя **30**
Быстрова Ю. Е., Зябликов С. В., Изгородин А. К., Ильина А. Ю., Полегаева Н. Ю., Садовников А. И. Свойства комплексного льняного волокна сорта «алексим» различной степени зрелости **34**

Физика

- Зайцев А. А., Афанасьев В. Н.** Вклад ион-дипольных взаимодействий в свободную энергию Гиббса сильных электролитов **39**
Толстопятов А. А., Гришко М. Е. Быстрый алгоритм кодирования и декодирования поля

кратности одним числом при булевом сжатии файлов **45**

Толстопятов А. А., Гришко М. Е. Медленный алгоритм кодирования и декодирования поля кратности одним числом при булевом сжатии файлов **53**

Логинов Е. К. Неассоциативные калибровочные теории: классические решения **56**

Математика

Азаров Д. Н., Чуракова Е. И. Об аппроксимиремости конечными r -группами некоторых расщепляемых расширений **68**

Белов А. С. О новых коэффициентных условиях равномерной сходимости тригонометрического ряда **72**

Груздева Ю. В., Пухов С. В. Принцип оптимальности в выпуклых задачах векторной оптимизации **86**

Коголовский С. Р. Результаты об универсально аксиоматизируемых классах алгебр в новом освещении **101**

Молдаванский Д. И. О финитной аппроксимиремости относительно сопряженности обобщенного прямого произведения групп **113**

Пухов С. В. Теорема Фань Ци — Гликсберга — Гоффмана для выпуклых отображений со значениями в упорядоченных векторных пространствах **117**

Хашин С. И. Сравнительная эффективность дискретных вейвлетов малого порядка **121**

Яцкин Н. И. Дефект-метрика на множестве классов подобия квадратных матриц **129**

Юбилей **139**

Аннотации **148**

Summaries **153**

Сведения об авторах **158**

Информация для авторов «Вестника Ивановского государственного университета» **161**

IVANOVO STATE UNIVERSITY BULLETIN

Series "Natural, Social Sciences"

Issue 2, 2009

Biology. Chemistry. Physics. Mathematics

Scientific journal

Issued since 2000

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

EDITORIAL COUNCIL:

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

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

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

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

K. M. Averbuch, Doctor of Philology
(Moscow)

Yu. M. Voronov, Doctor of Politics

N. V. Usoltseva, Doctor of Chemistry

K. Prefcke, Professor (Germany)

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

O. A. Khasbulatova, Doctor of History

EDITORIAL BOARD:

V. A. Isaev, Doctor of Biology

M. V. Klyuev, Doctor of Chemistry

D. I. Moldavanskii, Doctor of Mathematics

Editorial Staff:

Publishing House Director *L. V. Mikheeva*

Editors *O. V. Batova*, *O. V. Boronina*,
O. A. Kruchinina

Technical Editor *I. S. Sibireva*

Computer layout *T. B. Zemskova*

Cover *R. E. Kruglov*

ISBN 978-5-7807-0749-3

© SEI of HPE "Ivanovo State University",
2009

CONTENTS

Biology

Isaev V. A. The Red Book of Ivanovo region
(animals, fungi, plants) 5

Mineeva L. J. Rare fungi in the Red Book of
Ivanovo region 7

Barinova M. O., Zaripov V. N. The influence of
different mental workloads on the parameters of
students' heart rhythm 11

Chemistry

Krylov E. N. Selectivity control of electrophilic
reaction in alkylbenzenes into the different media
(reaction solutions) 16

Kuritsyn L. V. To the question of statistical factor
in the kinetics of reactions with polyfunctional
compounds. Reaction of electrophilic aromatic
substitution 21

Kuritsyn L. V., Kalinina N. V., Dorofeeva J. S.
Reactivity of α -aminoacids in their interaction
with complex esters in the binary solvent aqua-
dimethyl sulfoxide 24

Magdalinova N. A., Volkova T. G., Klyuev M. V.
Quantum chemical study of imin-enamic equi-
librium subject to the effects of solvent 30

**Bystrova J. E., Zyablikov S. V., Izgorodin A. K.,
Ilyina A. J., N. J. Poletayeva, Sadovnikov A. I.**
The complex fibre qualities of flax «Alexim» with
different ripeness degrees 34

Physics

Zajtsev A. A., Afanasyev V. N. The contribution
of ion-dipole interactions to the free Gibbs energy
of strong electrolytes 39

Tolstopyatov A. A., Grishko M. E. Quick
algorithm of coding and decoding of multiplicity
field with one number in boolean compression
of files 45

Tolstopyatov A. A., Grishko M. E. Slow al-
gorithm of coding and decoding of multiplicity

field with one number in boolean compression of files 53

Loginov E. K. Non-associative gauge theories: classical solutions 56

Mathematics

Azarov D. N., Churakova E. I. On the residuality a finite p-groups of some split extensions 68

Belov A. S. On new coefficient conditions for uniform convergence of trigonometrical series 72

Gruzdeva Yu. V., Puhov S. V. The optimal principle in the convex vector optimization problem 86

Kogalovskii S. R. Results on universal axiomatizable classes of lgebras in the new elucidation 101

Moldavanskii D. I. On the conjugacy separability of generalized direct products of groups 113

Puhov S. V. The Fan Ky — Glicksberg — Hoffman theorem for the convex mappings with values in ordered vector spaces 117

Hashin S. I. Comparative efficiency of discrete wavelets of small order 121

Yatskin N. I. Defect-metric on the set of classes of similarity of square matrices 129

Jubilees 139

Summaries 148

Information about the authors 158

Information for the authors of "Ivanovo State University Bulletin" 161

УДК 591.5

В. А. Исаев

КРАСНАЯ КНИГА ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ (ЖИВОТНЫЕ, ГРИБЫ, РАСТЕНИЯ)

В Ивановской области в последние годы приняты три важных юридических документа, в соответствии с которыми в ближайшее десятилетие будет проводиться охрана редких и исчезающих видов животных, грибов и растений Ивановской области [16—18].

На основании принятых документов осуществлена подготовка двух томов Красной книги Ивановской области [8, 9].

В оба тома Красной книги Ивановской области оказалось включено всего 348 видов животных, грибов и растений, т. е. 100 % видов, представленных в перечнях объектов животного и растительного мира, подлежащих охране на территории области согласно постановлениям Правительства Ивановской области № 111-п от 10.05.2007 г. и № 347-п. от 24.12.2008 г.

Кроме того, в дополнительные списки уязвимых объектов, нуждающихся в дополнительном внимании, внесено 129 видов: 17 животных и 112 сосудистых растений (в списки краснокнижных видов они не входят, но нуждаются в особой заботе научных и общественных организаций, всего населения области).

Таким образом, общее число видов животного и растительного мира, взятого в области под охрану, оказалось сходным с общим числом видов Ярославской области, но заметно уступающим Нижегородской и Московской областям [10—12, 15].

Анализ предварительных списков краснокнижных видов федерального ранга, рекомендовавшихся для включения в Красную книгу области, был проведен нами ранее [2—4]. По объектам животного мира он не изменился (36 видов) и соответствует Красной книге России (животные), изданной в 2001 г. [13]. В связи с выходом в 2008 г. нового издания Красной книги России, включающей грибы и растения [14], и уточнением региональных списков из числа находок на территории области был исключен трюфель летний, а в списки был включен пальчатокоренник Траунштейнера (ранее ошибочно определенный как пальчатокоренник Руссова). В результате по объектам растительного мира в список вошли 12 видов федерального уровня [18].

Результатом фундаментальных исследований по проекту Красной книги за последнее десятилетие стало прежде всего обоснование динамики численности большого числа редких и уязвимых видов, определяющих устойчивость различных типов сообществ под влиянием антропогенных факторов, результатом прикладных исследований — разработка подходов к интегральной оценке биоразнообразия по различным группам животных, грибов и рас-

© Исаев В. А., 2009

тений. По ряду групп проведен мониторинг отдельных видов, необходимый для разработки мер по устойчивому сохранению биоразнообразия.

Полученные данные по 477 видам позволят осуществлять биоиндикацию и оценку антропогенных нагрузок, своевременно предупреждать неблагоприятные тенденции в развитии природных сообществ, отрицательно влияющие на человека.

В настоящее время в связи с разработкой в Ивановской области регионального плана действий по охране окружающей среды до 2020 г. и подготовкой к следующему изданию Красной книги (которое осуществляется 1 раз в 10 лет) задачами ученых и Правительства Ивановской области являются: ведение Красной книги в последующее десятилетие, развитие концепции по созданию Красных книг не только отдельных видов, но и сообществ [1], создание сети и системы особо охраняемых природных территорий [6, 7], развитие экологического образования населения и формирование биологической составляющей сохранения природы для устойчивого развития области [5].

Библиографический список

1. *Исаев В. А.* Концепция Красной книги Ивановской области: охрана видов и охрана сообществ // Природа и человек: Материалы IV науч.-практ. конф. «Природа и человек. Антропогенное воздействие на окружающую среду», Иваново, 23—24 ноября 2005 г. Иваново, 2005.
2. *Исаев В. А.* О Красной книге (животные) Ивановской области // Вестн. ИвГУ. 2006. № 3.
3. *Исаев В. А.* Реализация проекта региональной Красной книги (животные) и сохранение биоразнообразия в Ивановской области // Региональное устойчивое развитие: комплексные биосферно-ноосферные исследования, проектирование и реализация: Материалы науч.-практ. конф., Иваново, 22—24 ноября 2006 г. Иваново, 2007.
4. *Исаев В. А.* Красный список особо охраняемых редких и находящихся под угрозой исчезновения животных и растений и Красная книга Ивановской области — «экологический профиль региона» // Вестн. ИвГУ. 2007. № 3.
5. *Исаев В. А.* Устойчивое развитие и экологическое образование // Экология человека и природа: Материалы 7-й Междунар. науч. конф., Москва — Плётс, 27 июня — 2 июля 2008 г. М., 2008.
6. *Исаев В. А., Мельников В. Н.* Создание сети особо охраняемых природных территорий — одно из приоритетных направлений охраны окружающей среды // Экология человека и природы. Иваново, 1997.
7. *Исаев В. А., Мельников В. Н., Баринов С. Н.* Формирование системы ООПТ Ивановской области // Проблемы формирования особо охраняемых природных территорий: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Эколого-экономические аспекты развития региональных систем ООПТ», Ярославль, 25—26 октября 2001 г. Ярославль, 2001.
8. Красная книга Ивановской области / Под ред. В. А. Исаева. Иваново, 2007.
9. Красная книга Ивановской области / Под ред. В. А. Исаева. Иваново, 2009.
10. Красная книга Московской области / Под ред. В. А. Зубакина, В. Н. Тихомирова. М., 1998.
11. Красная книга Нижегородской области: Т. 1. Животные. Н. Новгород, 2003.
12. Красная книга Нижегородской области: Т. 2. Сосудистые растения, водоросли, лишайники, грибы. Н. Новгород, 2005.
13. Красная книга РФ (Животные). М., 2001.
14. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы) / Министерство природных ресурсов и экологии РФ, Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, РАН, Российское ботаническое общество, МГУ

- им. М. В. Ломоносова; Гл. редкол.: Ю. П. Трутнев и др.; Сост. Р. В. Камелин и др. М., 2008.
15. Красная книга Ярославской области. Ярославль, 2004.
 16. Положение о Красной книге Ивановской области, утвержденное Постановлением Правительства Ивановской области от 07.09.2006 г. № 146-п «О Красной книге Ивановской области».
 17. Приложение к Постановлению Правительства Ивановской области от 10.05.2007 г. № 111-п «Об утверждении перечня объектов животного мира, занесенных в Красную книгу Ивановской области».
 18. Приложение к Постановлению Правительства Ивановской области от 24.12.2008 г. № 347-п «Об утверждении перечня объектов растительного мира, занесенных в Красную книгу Ивановской области».

УДК 582.28

*Л. Ю. Минеева***РЕДКИЕ ГРИБЫ В КРАСНОЙ КНИГЕ ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

Во второй том Красной книги Ивановской области наряду с растениями вошли семь видов редких грибов. Столь невысокая численность представителей объясняется, с одной стороны, строгим подходом при выборе видов под охрану, с другой — недостаточной степенью изученности видового состава грибов в регионе.

**Перечень видов грибов,
занесенных в Красную книгу Ивановской области**

№ п/п	Названия видов грибов	Категория статуса
1	Базидиальные грибы — Basidiomycetes Порядок Ганодермовые — Ganodermatales Сем. Ганодермовые — Ganodermataceae	3
	Трутовик лакированный — <i>Ganoderma lucidum</i> (W. Curt.: Fr.) P. Karst.	
2	Порядок Руссуловые (Сыроежковые) — Russulales Сем. Герициевые — Hericiaceae	4
	Ежовик коралловидный — <i>Hericium coralloides</i> (Fr.) Pers.	
3	Порядок Веселковые — Phallales Сем. Веселковые — Phallaceae	4
	Веселка обыкновенная — <i>Phallus impudicus</i> L. Ex Pers.	
4	Мутинус собачий — <i>Mutinus caninus</i> Hunds.: Pers.	4
5	Порядок Полипоровые — Polyporales Сем. Мерипиловые — Meripilaceae	3
	Грифола курчавая, гриб-баран — <i>Grifola frondosa</i> (Dicks.: Fr.) Gray Сем. Полипоровые — Polyporaceae	
6	Трутовик разветвленный — <i>Polyporus umbellatus</i> (Pers.) Fr. [<i>Dendropolyporus umbellatus</i> (Pers.: Fr.) Julich; <i>Grifola umbellata</i> (Pers.: Fr.) Pilat]	3
	Сем. Спарассиевые — Sparassidaceae	
7	Спарассис курчавый, грибная капуста — <i>Sparassis crispa</i> (Wulfen: Fr.) Fr.	3

© Минеева Л. Ю., 2009

В колонке «Категория статуса» встречаются два варианта:

- категория 3 — редкий вид, занесенный в Красную книгу РФ;
- категория 4 — вид с неопределенным статусом, исключенный из Красной книги РФ в новой редакции.

Приведем для занесенных в Красную книгу Ивановской области видов грибов морфологические описания, биологические и экологические особенности, а также сведения о численности и тенденциях ее изменения.

Трутовик лакированный

***Ganoderma lucidum* (W. Curt.: Fr.) P. Karst.**

Плодовые тела однолетние, реже 2—3-летние, полукруглые, размером 3—8 × 10—25 × 2—3 см, с боковой цилиндрической ножкой длиной 5—10 см. Поверхность шляпки и ножки покрыта каштаново-бурой блестящей коркой. Ткань плодового тела губчато-пробковая. Поверхность гименофора табачного цвета, поры мелкие, округлые. Гифальная система тримитическая, гифы с пряжками. Споры яйцевидные, желтоватые, размером 7—13 × 6—8 мкм, с гладким гиалиновым эписпорием и бородавчатым буроватым эндоспорием.

Обитает в смешанных лесах на отмершей древесине клена, ольхи, березы, тополя, дуба, ели. Вызывает белую медленно развивающуюся гниль, которая проявляется в обесцвечивании древесины. Плодовые тела образуются в июле — октябре. Декоративный и лекарственный вид.

Встречаются единичные экземпляры. Во всех местонахождениях численность вида невелика. Наблюдается тенденция к сокращению.

Ежовик коралловидный

***Hericium coralloides* (Fr.) Pers.**

Плодовое тело многократно (до 8 порядков) коралловидно разветвленное, в очертаниях приближается к сферическому или полусферическому, 12—30 см в поперечнике, на коротком ножковидном основании, упруго-мясистое или с волокнистой мякотью, беловатое или желтоватое. Ветви усажены большей частью направленными вниз и собранными в ряды шиловидными шипами длиной 1—9 мм. Гифы с редкими пряжками. Базидии булавовидные, размером 16—25 × 3,3—5,0 мкм. Споры широкоэллипсоидальные или яйцевидные, почти бесцветные, гладкие или шероховатые, 2,5—5,5 × 2—4,5 мкм, с утолщенной оболочкой.

Встречается преимущественно в дубовых лесах, а также в ельниках и сосняках с березой. Вид чувствительный к антропогенному воздействию, используется как индикатор старовозрастных минимально нарушенных лесов. Тем не менее возможно произрастание гриба в парках. Растет и образует плодовые тела на крупной валежной древесине и сухостойных стволах, крупных ветвях, пнях, иногда в дуплах. Сапротроф на лиственных породах, преимущественно ольхе черной и видах берез, реже на пихте белой, клене платановидном, грабе обыкновенном, ясене обыкновенном. Плодовые тела формируются в июне — сентябре. Гриб вызывает белую гниль древесины.

Популяции малочисленны, встречается в виде единичных плодовых тел [1, 2].

Веселка обыкновенная

***Phallus impudicus* L. Ex Pers.**

В молодом возрасте плодовое тело шаровидное или яйцевидное, с белой, слегка просвечивающей оболочкой. При созревании оболочка разрывается на 2—3 лопасти, из нее появляется ножка (рецептакул) со шляпкой на вершине. Шляпка высотой 4—5 см, колокольчатая, коричневатозеленая,

ячеисто-морщинистая, сверху покрыта прозрачной слизью, наверху имеется плотный диск с отверстием посередине. Рецептакул полый, длиной до 22 см, толщиной до 4 см, очень рыхлый, удлинённо-цилиндрический, часто утончающийся к концам, белого или желтоватого цвета. Зрелый гриб имеет сильный и неприятный запах падали.

Растет в лиственных лесах, среди кустарников. Встречается на почве с июля по октябрь. Гриб не ядовит, имеет медицинское значение.

Встречается группами. Численность вида невелика и подвержена годичным колебаниям [1].

Мутинус собачий

Mutinus caninus Hunds.: Pers.

Молодое плодовое тело яйцевидное, округлое или продолговато-яйцевидное, иногда удлинённое, 2—2,5 см в диаметре. Оболочка (перидий) белая или бледно-желтая, при созревании разрывается на вершине на 2—3 лопасти. Рецептакул до 12 см длиной и до 1 см толщиной, цилиндрический, полый, губчатый, розовый или бледно-красновато-оранжевый, заостренный на вершине. Верхушка без шляпки, бледно-красная, покрыта оливково-зеленой глебой с неприятным запахом. Гриб несъедобен.

Обитает всегда во влажных местах преимущественно в лиственных, а также в смешанных лесах, среди кустарников, в траве на полянах, в парках, на почве, богатой гумусом и органическими остатками, иногда на сильно разрушенной древесине лиственных пород. Образует скопления плодовых тел разного возраста в июне — октябре.

Встречается иногда большими группами. Численность вида увеличивается [1, 2].

Грифола курчавая, или грифола многошляпочная, гриб-баран

Grifola frondosa (Dicks.: Fr.) Gray

[Polyporus frondosus (Dicks.: Fr.)]

Плодовые тела однолетние, крупные, диаметром 10—40 см, весом до 10 кг. Шаровидное плодовое тело состоит из центрального пенька с отходящими от него многократно ветвящимися ножками, которые заканчиваются плоскими языковидными шляпками шириной 4—8 см. Поверхность шляпки радиально-морщинистая, шероховатая, ореховая, иногда охряно-бурая, по направлению к ножке всегда более светлая. Запах приятный, сохраняющийся при высушивании. Поверхность трубчатого гименофора низбегающая, белая, при высушивании кремовая. Поры округлые или слегка угловатые. Гифы широкие, с пряжками. Базидии булавовидные. Споры широкоэллипсоидальные, у основания косо оттянутые, толстостенные, гладкие, гиалиновые, размером 5—7 × 3,5—4,5 мкм, с зернистым содержимым.

Растет в широколиственных и смешанных лесах у основания старых лиственных деревьев, чаще всего дуба, граба, вяза, клёна, крайне редко — сосны. Вызывает белую сердцевинную гниль, заражение происходит посредством мицелия, распространяющегося в почве от одного дерева к другому. Плодовые тела располагаются нередко на некотором расстоянии от ствола, с корнями которого они соединены мицелием, появляются в июле — сентябре. Гриб за 10 суток может достигнуть 1 м в диаметре и весить до 20 кг. Декоративный, лекарственный малоизвестный съедобный (в молодом возрасте) гриб.

Во всех местонахождениях численность вида невелика и подвержена годичным колебаниям. Встречаются единичные экземпляры или группы из нескольких штук.

**Трутовик разветвленный, или грифола зонтичная,
или полипорус зонтичный**

***Polyporus umbellatus* (Pers.) Fr.**

[*Dendropolyporus umbellatus* (Pers.: Fr.) Julich;

***Grifola umbellata* (Pers.: Fr.) Pilat]**

Плодовые тела однолетние, состоящие из многочисленных ветвистых ножек, которые несут маленькие шляпки; белые ножки соединяются у основания в общий клубневидный пенек. Плодовое тело достигает в диаметре 50 см. Отдельные шляпки диаметром 1—4 см, округлые, с небольшим углублением в центре, поверхность шляпок светло-охряная. Трубочки гименофора несколько избегающие по ножке. Гифальная система димитическая, гифы с пряжками. Базидии булавовидные, 2—4-споровые. Споры цилиндрические или веретеновидные, у основания косо оттянутые, гиалиновые, размером 7—10 × 3—4 мкм.

Растет в лиственных и смешанных лесах как паразит на корнях, у основания стволов и пней лиственных пород. Вызывает белую гниль, гниение малоактивное. Плодовое тело образуется из подземного многолетнего бугорковидного склероция, черного снаружи и белого внутри. Плодовые тела появляются в августе — сентябре. Ценный съедобный и лекарственный гриб.

Встречается единичными экземплярами. Численность особей в популяциях подвержена годичным колебаниям. Отмечена тенденция к уменьшению частоты встречаемости вида.

Спарассис курчавый, грибная капуста

***Sparassis crispa* (Wulfen: Fr.) Fr.**

Плодовое тело многократно кораллоподобно разветвленное, почти сферическое или эллиптическое, в поперечнике до 10—35 (50) см, иногда до 6 кг весом, мясистое, хрупкое, от беловатого до охряного и темно-желтого цвета, на короткой бесформенной ножке. Ветви плоские, тонкие, лопастевидные, как правило, с волнистыми, слегка зубчатыми краями. Гифы с пряжками и без них, светопреломляющие. Базидии узкобулавовидные, 30—48 × 5,5—7 мкм. Споры эллиптические или семечковидные, 4—6 × 2,5—4,5 мкм, с отчетливой оболочкой и преломляющим свет содержимым, часто с крупной каплей масла.

Обитает в сосновых лесах. В отдельных случаях способен заселять значительно антропогенно трансформированные сообщества. Произрастает и образует плодовые тела при основании стволов или свежих пней и на корнях сосны. Паразит, по другим данным, слабый паразит или сапротроф, вызывает желто-бурую или бурую кубическую гниль комлевой части ствола и корней. Плодовые тела образуются в августе — сентябре.

Встречается в виде одиночных экземпляров.

Необходимо продолжить и расширить исследования редких видов грибов с целью внесения их в следующее издание Красной книги Ивановской области.

Библиографический список

1. Минеева Л. Ю., Силаева Т. Б. О редких видах грибов Ивановской области // Экологические чтения. Иваново, 1991. С. 17—20.
2. Шилов М. П., Минеева Л. Ю., Шилова Т. Н. Растения Красной книги в Ивановской области // Экология человека и природа: Материалы II Всерос. науч. конф. Иваново, 2000. С. 58—61.

УДК 612.821

М. О. Барина, В. Н. Зарипов

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ УМСТВЕННЫХ НАГРУЗОК НА ПОКАЗАТЕЛИ СЕРДЕЧНОГО РИТМА СТУДЕНТОВ

Изучение индивидуальных особенностей реагирования студентов на разную интенсивности умственную нагрузку в настоящее время представляется актуальной задачей. В период обучения в высшей школе студенты испытывают воздействие целого комплекса факторов, негативно влияющих на состояние их физического, психологического и репродуктивного здоровья [1, с. 58]. Учебная деятельность в условиях информационной перегрузки, в результате нерационального планирования учебной нагрузки, способствует возникновению стресса, связанного с дефицитом времени, что, в конечном итоге, приводит к депрессии, психовегетативным расстройствам, неврозам и различным соматическим заболеваниям.

Особое внимание следует обратить на то, что обычно обучение не сводится лишь к умственной деятельности, а почти всегда связано с эмоциональным напряжением, достижением поставленной цели и преодолением затруднительных ситуаций, которые также могут способствовать развитию нервного перенапряжения.

Разработка проблемы укрепления здоровья студентов имеет исключительное значение для высшей школы не только в теоретическом, но и в практическом плане: установление гармонической связи между обучением и здоровьем обеспечивает качественные и количественные сдвиги в становлении студента. Особое значение имеет правильное распределение усилий, времени, отводимого на теоретические курсы, практические занятия, самостоятельную подготовку и отдых студентов. Чем крепче здоровье студента, тем продуктивнее обучение [3].

Целью настоящего исследования явилось изучение особенностей влияния умственной нагрузки разной интенсивности на показатели сердечного ритма студентов.

Материал и методы исследования

В исследовании приняли участие 32 студентки биолого-химического факультета Ивановского государственного университета. Исследование проводилось в течение весеннего учебного семестра. Проведено 3 серии обследования. В первой серии обследовалось 32 человека в дни обычных учебных занятий. Во второй серии были проведены аналогичные обследования у этих же 32 студенток при использовании слабой умственной нагрузки, а в третьей серии — при использовании сильной умственной нагрузки. В качестве умственных нагрузок были использованы компьютерные версии общепринятых в психологии тестов на интеллект: слабая умственная нагрузка — тест на интеллект для детей; сильная умственная нагрузка — тест на интеллект для взрослых.

Общеизвестно, что в качестве неотъемлемого звена целостной физиологической реакции на напряжение выступает сердечно-сосудистая система [5]. Для характеристики степени напряжения отдельных звеньев системы регуля-

© Барина М. О., Зарипов В. Н., 2009

ции в целостном организме были использованы метод анализа variability ритма сердца и метод анализа сердечного ритма по Р. М. Баевскому в положении «лежа» и при функциональной нагрузке, в качестве которой использовали переход из положения «лежа» в положение «стоя».

На основании метода анализа variability ритма сердца были определены статистические показатели: стандартное отклонение величин нормальных интервалов N-N (SDNN, мс), средняя продолжительность интервала N-N (RRNN, мс), квадратный корень из средних квадратов разностей величин последовательных пар интервалов N-N (RMSSD, мс), коэффициент вариации (CV, %).

С помощью математического анализа ритма сердцебиений по Р. М. Баевскому были рассчитаны следующие показатели: статистические показатели (мода, медиана, математическое ожидание, вариационный размах), частота сердечных сокращений (ЧСС, уд./мин), индекс вегетативного равновесия (ИВР, усл. ед.), вегетативный показатель ритма (ВПР, усл. ед.), показатель адекватности процессов регуляции (ПАПР, усл. ед.), индекс напряжения (ИН, усл. ед.).

При проведении работы использовались программно-аппаратные комплексы «НС-Психотест» и «Рео-Спектр 3» фирмы «Нейрософт» (Россия).

Достоверность изменений исследуемых показателей оценивали с использованием t-критерия Стьюдента.

Результаты исследования и их обсуждение

На основании анализа результатов исследования установлено, что характер влияния слабой и сильной умственных нагрузок на показатели variability ритма сердца и кардиоинтервалографии студентов отличается.

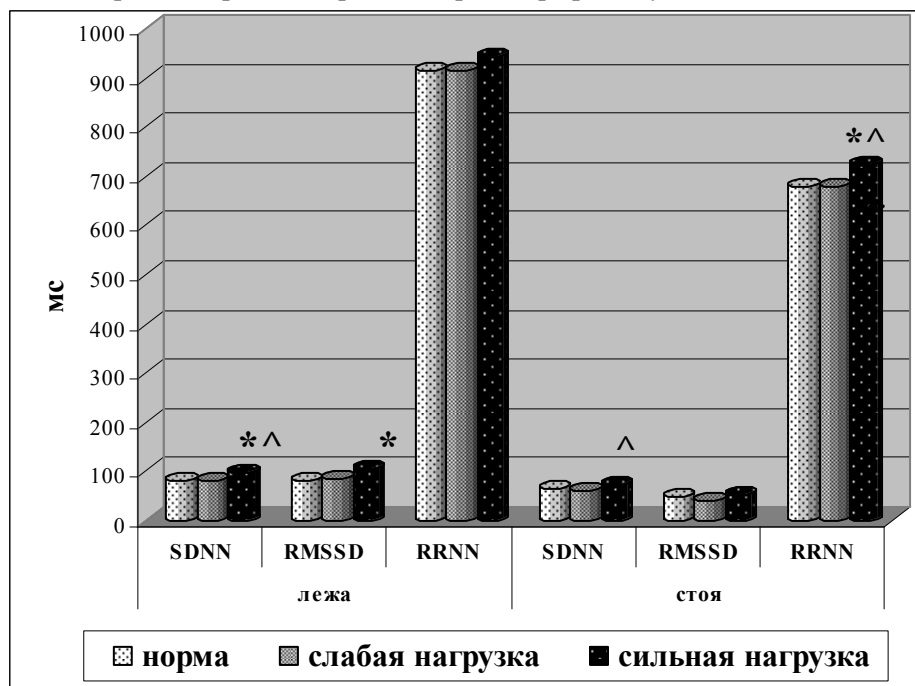


Рис. 1. Изменение статистических показателей у студенток при разных умственных нагрузках: достоверность отличий между нормой и умственной нагрузкой (* — $p < 0,05$); между слабой и сильными умственными нагрузками (^ — $p < 0,05$)

Согласно полученным данным, слабая умственная нагрузка не оказывает влияния на показатели variability ритма сердца студентов, поскольку они соответствуют таковым в состоянии покоя.

При сильной умственной нагрузке происходит достоверное ($p < 0,05$) увеличение показателей SDNN, RMSSD в положении «лежа» и показателя RRNN в положении «стоя» (см. рис. 1), что отражает увеличение регуляторных влияний на синусовый ритм парасимпатического отдела вегетативной нервной системы [2, с. 93].

При анализе результатов кардиоинтервалографии у студентов выявлены следующие закономерности. Согласно полученным данным, слабая умственная нагрузка не оказывает влияния на показатели кардиоинтервалографии студентов, поскольку они достоверно не отличаются от таковых во время семестра.

Под влиянием сильной умственной нагрузки достоверно ($p < 0,05$) увеличиваются вариационный размах и коэффициент вариации в положении «лежа», а также медиана и математическое ожидание в положении «стоя» (см. табл.).

Изменение показателей сердечного ритма студентов под влиянием разных умственных нагрузок

Группа	Норма	Слабая нагрузка	Сильная нагрузка
BP, с			
«Лежа»	0,66 ± 0,04	0,56 ± 0,03	0,81 ± 0,04 *^
«Стоя»	0,53 ± 0,04	0,53 ± 0,03	0,60 ± 0,04
CV, %			
«Лежа»	8,7 ± 0,5	8,8 ± 0,6	10,3 ± 0,5 *^
«Стоя»	9,3 ± 0,8	8,9 ± 0,4	10,2 ± 0,6
Me, с			
«Лежа»	0,91 ± 0,02	0,91 ± 0,02	0,93 ± 0,02
«Стоя»	0,68 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,72 ± 0,01 *^
M, с			
«Лежа»	1,51 ± 0,42	0,91 ± 0,02	0,94 ± 0,02
«Стоя»	0,68 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,72 ± 0,01 *^

Примечание. Достоверность отличий: между нормой и умственной нагрузкой (* — $p < 0,05$); между слабой и сильной умственными нагрузками (^ — $p < 0,05$).

Кроме того, уменьшаются ($p < 0,05$) вегетативный показатель ритма в положении «лежа» (рис. 2), а также вегетативный показатель ритма (рис. 2), частота сердечных сокращений (рис. 3), индекс вегетативного равновесия, показатель адекватности процессов регуляции и индекс напряжения (рис. 4) в положении «стоя». Полученные результаты указывают на смещение вегетативного баланса в сторону парасимпатического отдела вегетативной нервной системы [4].

Заключение

Согласно полученным результатам исследования, реакция организма студентов на предложенную им слабую умственную нагрузку отсутствует. Под влиянием сильной умственной нагрузки происходит активация парасимпатического отдела вегетативной нервной системы. С одной стороны, это является одним из факторов индивидуальной устойчивости организма к возможным поражениям сердечно-сосудистой системы в условиях психоэмоционального напряжения, а с другой стороны, свидетельствует об объективном снижении работоспособности и ощущении субъективного дискомфорта.

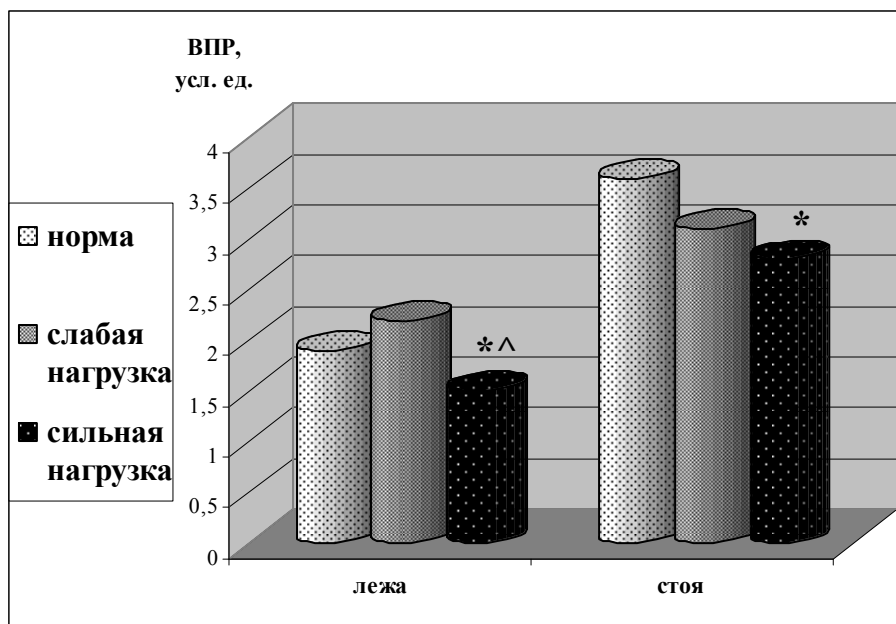


Рис. 2. Изменение вегетативного показателя ритма у студенток при разных умственных нагрузках: достоверность отличий между нормой и умственной нагрузкой (* — $p < 0,05$); между слабой и сильной умственными нагрузками (^ — $p < 0,05$)

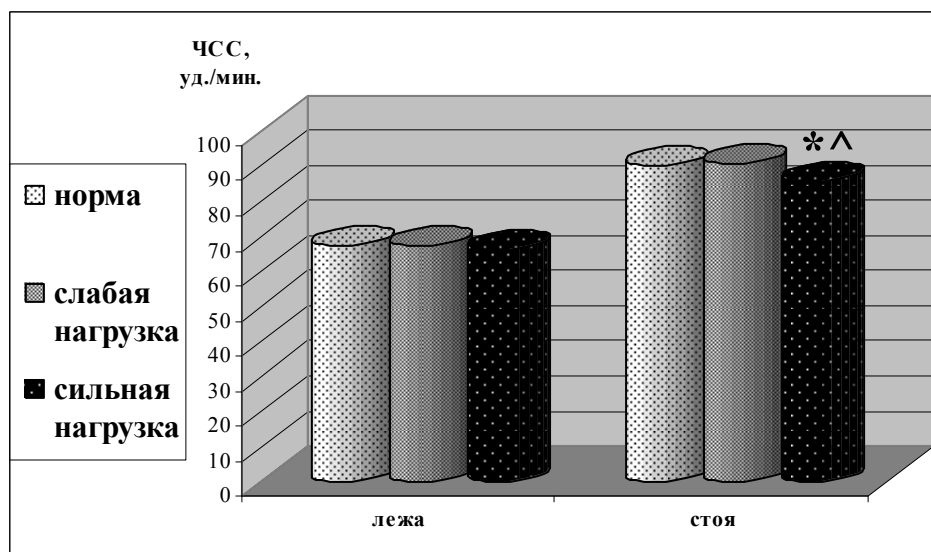


Рис. 3. Изменение частоты сердечных сокращений у студенток при разных умственных нагрузках: достоверность отличий между нормой и умственной нагрузкой (* — $p < 0,05$); между слабой и сильной умственными нагрузками (^ — $p < 0,05$)

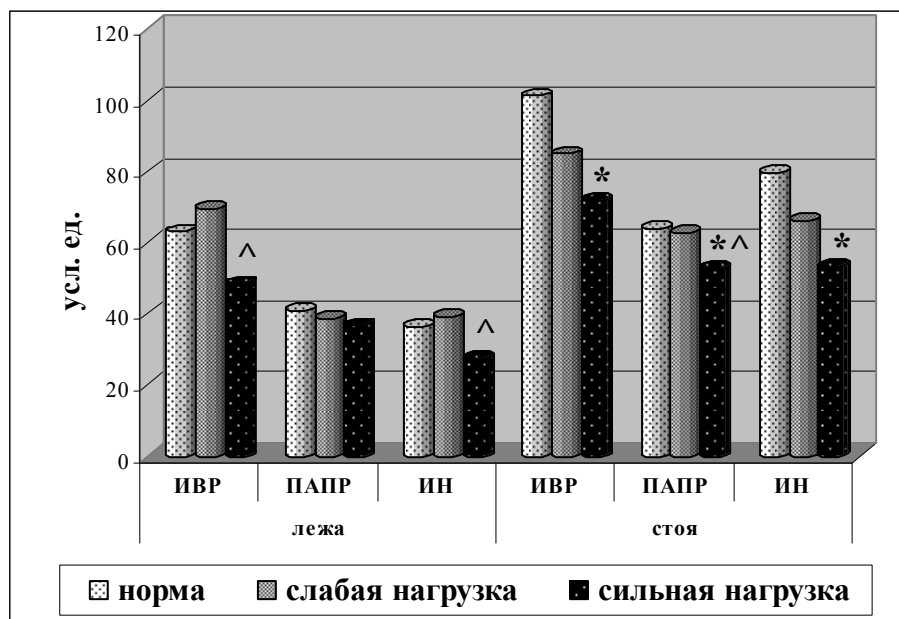


Рис. 4. Изменение статистических показателей у студенток при разных умственных нагрузках: достоверность отличий между нормой и умственной нагрузкой (* — $p < 0,05$); между слабой и сильной умственными нагрузками (^ — $p < 0,05$)

Библиографический список

1. Агавелян В. С. Психология состояний: Теория и практика. Челябинск, 2000.
2. Агаджанян Н. А., Руженкова И. В., Старшинов Ю. П. Особенности адаптации сердечно-сосудистой системы юношеского организма // Физиология человека. 1997. Т. 23. № 1.
3. Андреева Л. М., Рахимжанова Ж. А., Колотченко Н. Д., Холоша С. М., Курмышева Т. Б. Социально-гигиенические аспекты здоровья студентов // Актуальные проблемы экологии: Материалы II Междунар. конф. Караганда, 2003.
4. Михайлов В. М. Вариабельность ритма сердца: Опыт практического применения. Иваново, 2002.
5. Ниддекер И. Г., Федоров Б. М. Проблема математического анализа сердечного ритма // Физиология человека. 1993. Т. 19. № 3.

УДК 547.53:544.424:544.433.22:544.032.732

Е. Н. Крылов

КОНТРОЛЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АЛКИЛБЕНЗОЛАХ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (РАСТВОРАХ)

В реакциях электрофильного замещения в алкилбензолах образуются изомерные продукты:



Здесь X — алкил, E⁺ — электрофил. Субстратная и позиционная селективность их определяется как эффектами заместителей [15], так и нуклеофильной стабилизацией переходного состояния, вклад в которую вносят донорные эффекты заместителя X. Из *пара*-положения заместители проявляют стерические эффекты, затрудняя делокализацию дробного положительного заряда с атома углерода кольца, несущего заместитель, на растворитель [30]. При *орто*-замещении алкилы затрудняют как указанный процесс, так и электрофильную атаку. Вследствие этого соотношение между *орто*- (O) и *пара*- (П) изомерами XPhE (в виде lg2П/O), а также lgFo и lgFp (F — соответствующие факторы парциальных скоростей) линейно коррелируют с константами E_s⁰ алкилов при сульфировании [8], нитровании [7] и бромировании [6] алкилбензолов в растворителях. Как *орто*-, так и *пара*-факторы уменьшаются при увеличении размера алкила, что соответствует позиционному и субстратному эффектам Натана—Бейкера. Объяснение их с помощью представления о гиперконъюгации [12] было подвергнуто критике ранее [3]. Однако у концепции [30] мало экспериментальных доказательств.

Для предсказания селективности ароматических электрофильных реакций используются теория возмущений [10] и концепция ЖМКО Пирсона [13]. Согласно [10], энергия взаимодействия нуклеофила (субстрата) и электрофила (ΔE) определяется кулоновской, орбитальной и сольватационной составляющими:

$$\Delta E = E_{\text{кул}} + E_{\text{орбит}} + E_{\text{сольв}}.$$

Последней обычно пренебрегают, рассматривая только зарядово и орбитально контролируемые реакции [10, 14]. Электрофильная атака в алкилбензолах при зарядовом контроле направлена в *орто*-положение, при орбитальном — в *пара*-положение. Так как субстратная и позиционная селективности антибатны активности реагента, между ними должна наблюдаться симбатность. При этом жесткие реагенты (зарядовый контроль) имеют меньшую селективность — как позиционную, так и субстратную [10]. Для ряда

© Крылов Е. Н., 2009

Работа выполнена в рамках Проекта РНП 2.2.1.1.7181.

реакций электрофильного замещения в алкилбензолах симбатность изменения субстратной и позиционной селективностей и их линейная коррелированность действительно наблюдаются (табл. 1).

При увеличении жесткости реагента (при изменении X от MeO до нитрогруппы в сериях I и II) уменьшается как субстратная, так и позиционная селективность, а степень *орто*-замещения возрастает, несмотря на значительные размеры бензилирующего и тем более сульфонилирующего реагента. При бромировании бромом [20] в CF₃COOH при 25 °С, нитровании [5] и меркурировании в среде как CH₃COOH, так и CF₃COOH [19], фторировании в CFCI₃ [22] также наблюдается симбатность указанных величин (табл.1). Однако в отличие от корреляции по Брауну [20] между lgFp/Fm и lgFp корреляция между lnKотн и ln2П/О для этилирования, нитрования, ацетилирования, хлорирования и бромирования (анализ по данным [24]) отсутствует (R = 0.37). Вероятно, в данной серии единый контроль реакции не сохраняется (см. [11]).

Таблица 1

Соотношение между субстратной и позиционной селективностью при электрофильном замещении в толуоле (алкилбензолах, ArH)

Серия	Растворитель	a	s(a)	B	s(b)	R	Sad
I	ArH	0.356	0.081	0.142	0.228	0.910	0.23
II	ArH	0.938	0.101	0.535	0.277	0.978	0.25
III	CF ₃ COOH	1.474	0.338	9.390	2.766	0.951	0.14
IV	CF ₃ COOH	0.333	0.151	1.969	0.620	0.786	0.16
V	CF ₃ COOH / Ac ₂ O	2.420	0.442	3.131	0.934	0.953	0.15
VI	CFCI ₃	0.768	0.042	-1.224	0.067	0.994	0.01
VII	ArH	0.492	0.016	0.580	0.083	0.998	0.08
VIII	ArH	0.258	0.045	0.004	0.185	0.950	0.05
IX	ArH	1.009	0.127	-0.712	0.293	0.905	0.47
X	MeNO ₂	0.336	0.051	0.415	0.078	0.928	0.14
XI	Газ	3.496	0.122	2.373	0.121	0.998	0.05
XII	PhNO ₂	2.068	0.02	-1.944	1.409	0.970	0.42

Примечания. Корреляции $\ln(2П/О) = a \cdot \ln K_{отн} + b$, T = 25 °С.

Реакционные серии табл. 1: бензилирование (I) и сульфонилирование (II) PhH и PhMe, III — бромирование YPh (Y = Me, Et, i-Pr) [20], IV — нитрование YPh (Y = Me, Et, n-Pr, n-Bu) [5], V — меркурирование PhH и PhMe [19], VI — фторирование PhH и PhMe (-23 — 97 °С) [22], VII — формилирование PhH и PhMe CO/HCl/AlCl₃, VIII — то же Zn(CN)₂/HCl/AlCl₃ [28], IX — сульфонилирование PhH и PhMe сульфонилагалогенидами и ангидридами сульфокислот (AlCl₃) [27], X — бензилирование PhH и PhMe [23], XI — газфазное нитрование протонированным 2,2,2-трифторнитроэтаном [18], XII — сульфирование дифенила серной кислотой в PhNO₂ [4] (корреляция lnF₄/F₂ на Kотн, F — парциальные факторы скорости 4- и 2-замещения соответственно).

При алкилировании алкилбензолов [9] (X = Me, Et, i-Pr) йодистым аллилом в серной кислоте стерические эффекты алкильных групп проявляются в обеих селективностях. Корреляции относительных констант скорости Kотн, Fo и Fp на Es⁰ и друг на друга подтверждают это: как *орто*-, так и *пара*-замещение затруднены пропорционально стерическому эффекту алкила, а субстратная и позиционная селективность изменяются антибатно (табл. 2).

Таблица 2

Корреляции селективностей при алкилировании алкилбензолов аллилиодидом

Y	X	a	s(a)	b	s(b)	R	Sad
lgKотн.	Es0	1.501	0.320	1.444	0.173	0.957	0.19
lgFo	Es0	2.795	0.239	1.720	0.129	0.993	0.14
lgFp	Es0	1.126	0.268	2.526	0.145	0.949	0.16
ln(Fp/Fo)	lnKотн	-1.014	0.235	2.331	0.232	-0.950	0.22
lnKотн	ln(Fp/Fo)	-0.892	0.207	2.159	0.333	-0.950	0.21

Примечание. $Y = a \cdot X + b$; F — парциальные факторы скоростей.

Такая картина соответствует сольватационному контролю селективности и наблюдается при определяющей роли стерических эффектов, вызванных сольватацией реагентов, а главное, возможностями делокализации дробного положительного заряда с ключевого атома углерода кольца в переходном состоянии на растворитель [30].

Антибатное соотношение между селективностями наблюдается (табл. 3) при нитровании в растворителях (кроме CF_3COOH) [7], а величина $\ln 2\Pi/O$ коррелирована на Es^0 для алкилов, что также согласуется с концепцией [30].

Таблица 3

Соотношение субстратной и позиционной селективности при нитровании и некоторых других реакциях алкилбензолов в органических растворителях

Растворитель	T, °C	A	s(a)	B	s(b)	R	Sad
MeNO ₂	75	-1.727	0.199	4.189	0.385	-0.987	0.06
	50	-0.641	0.011	1.703	0.016	-1.000	0.01
(EtCO) ₂ O	75	-0.827	0.185	2.507	0.351	-0.953	0.22
	25	-0.567	0.078	1.931	0.121	-0.973	0.07
85 % AcOH	75	-0.798	0.144	2.014	0.186	-0.954	0.15
	50	-0.826	0.052	2.348	0.073	-0.996	0.03
	25	-1.019	0.131	3.335	0.216	-0.976	0.13
99.5 % AcOH	25	-0.683	0.076	1.972	0.088	-0.982	0.10
	50	-1.129	0.214	3.596	0.455	-0.966	0.27
70 % AcOH	25	-0.720	0.177	2.145	0.120	-0.963	0.21
	50	-0.719	0.279	1.960	0.426	-0.877	0.26
	75	-0.528	0.046	1.496	0.080	-0.993	0.04
Ac ₂ O	25	-0.985	0.103	2.793	0.204	-0.984	0.07
	75	-0.702	0.142	2.139	0.234	-0.962	0.22
99.2 % CF ₃ COOH	25	0.333	0.151	1.969	0.620	0.786	0.16
95 % CF ₃ COOH	50	-0.218	0.045	0.160	0.105	-0.941	0.08
93 % CF ₃ COOH	50	0.113	0.259	1.078	0.937	0.244	0.25
90 % CF ₃ COOH	50	0.304	0.114	2.205	0.628	0.839	0.19
CH ₂ Cl ₂ а)	25	-1.847	0.253	4.524	0.437	-0.973	0.26
Поли-Н ₃ PO ₄ б)	144	-0.478	0.197	1.761	0.202	-0.736	0.24
MeNO ₂ в)	25—90	-0.750	0.073	1.035	0.07	-0.973	0.07

Примечания. Корреляции $\ln(2\Pi/O) = a \cdot \ln K_{отн} + b$.

а) — нитрование N-нитропиразолом/BF₃ [26], б) — сульфарилирование PhSO₂ONa в полифосфорной кислоте [28], в) — метилирование MePh в среде ArH, MeCN и MeNO₂ метилгалогенидами, MeNH₂, N-нитрозо, N-метиламином и CT₃⁺ в газовой фазе [21].

В CF_3COOH при $25\text{ }^\circ\text{C}$ селективности изменяются симбатно (табл. 1), подобно процессам в других растворителях, однако при $50\text{ }^\circ\text{C}$ эта зависимость становится антибатной (табл. 3). Тем не менее при разбавлении этого растворителя водой от 95 до 90 мас. % [5] субстратная и позиционная селективности снова начинают изменяться симбатно (при этом знак коэффициента корреляции R [1] с отрицательного значения изменяется на положительное), а ряд активности алкилбензолов претерпевает инверсию.

Этот эффект связан с изменением состава среды, поскольку инверсия ряда реакционной способности алкилбензолов и близость к нулю величины R наблюдаются при одной концентрации Xl (92—93 мас. %) и соотношении вода : кислота 1 : 2 (моль/моль) (92.5 мас. %).

Сольватация в CF_3COOH гораздо более эффективна для переходного состояния. Как показано в [29] методом INDO, CF_3COOH эффективно сольватирует σ -комплекс трифторметильными фрагментами, взаимодействующими с кольцом, несущим дробный положительный заряд, поэтому переходное состояние стабилизировано (CF_3COOH эффективно стабилизирует катионы и катион-радикалы [2]). Исходный углеводород десольватирован, поскольку π -система не склонна взаимодействовать с трифторметильными группами (этот растворитель слабо сольватирует нейтральные молекулы [17]), а сама кислота сильно димеризована. Поэтому скорость реакции нитрования уменьшается в ряду $\text{MePh} > \text{EtPh} > i\text{-PrPh}$, так как реакция начинает отзываться на геометрию заместителя вследствие затруднений делокализации дробного положительного заряда с ключевого атома углерода кольца на растворитель, вызванных эффективным объемом заместителей. Переходное состояние стабилизировано относительно такового для процесса в водной трифторуксусной кислоте, поэтому нуклеофильная поддержка донорным эффектом алкильных групп не играет существенной роли.

Таблица 4

Соотношение между субстратной и позиционной селективностью при бромировании алкилбензолов в растворителях

Растворитель	T, °C	a	s(a)	B	s(b)	Sad	R
70 % AcOH	75	-0.350	0.132	2.388	0.415	0.18	-0.873
	50	-0.871	0.074	5.160	0.316	0.06	-0.989
	25	-0.762	0.095	4.454	0.382	0.08	-0.977
85 % AcOH	75	-0.235	0.094	1.987	0.357	0.13	-0.823
	50	-1.671	0.347	7.723	1.406	0.15	-0.932
	25	-0.831	0.045	5.267	0.195	0.03	-0.997
99.5 % AcOH	75	-2.400	0.619	10.29	2.328	0.15	-0.913
	50	-0.888	0.184	4.369	0.593	0.18	-0.942
	25	-0.917	0.120	5.710	0.510	0.09	-0.983
MeNO ₂	75	-2.456	0.080	16.10	0.302	0.03	-0.999
	50	-4.153	1.456	21.58	6.865	0.14	-0.896
Ac ₂ O	75	-1.024	0.077	3.886	0.174	0.04	-0.992

Примечание. Корреляции $\ln(2\text{П}/\text{O}) = a \cdot \ln K_{\text{отн}} + b$.

При появлении воды происходит пересольватация исходного и переходного состояний, и хотя стабилизация переходного состояния ее молекулами имеет место на гораздо меньшей дистанции (2.8—3.2 Å), чем молекулами CF_3COOH (4.5—4.8 Å, расчет методом RHF/6-31G*, программа GAMESS

ver. 6.0 [25]), размер ее молекул существенно меньше, чем у димера CF_3COOH , поэтому реакция становится электронно контролируемой, а селективности изменяются симбатно.

Вследствие этого в водной кислоте константы скорости ниже, а реакционная способность алкилбензолов претерпевает инверсию. Такое явление при добавках малых количеств растворителя, отличающегося по сольватационности, наблюдается, например, при пересольватации протона в процессе диссоциации кислот в смешанных растворителях [16].

В реакции бромирования [6] алкилбензолов в органических растворителях отмечается антибатная зависимость субстратной ($\ln K_{\text{отн}}$) и позиционной ($\ln 2\text{П}/\text{О}$) селективности (табл. 4), а величина $\ln 2\text{П}/\text{О}$ линейно коррелирована на E_s^0 , что соответствует сольватационному контролю.

В заключение автор хотел бы выразить признательность проф. М. Н. Магеррамову, проф. Д. И. Махонькову, Dr. H. C. Brown, Dr. G. A. Olah, Dr. F. Cacace, Dr. de Haan F., Dr. M. Attina, Dr L. M. Stock за отписки оригинальных работ.

Библиографический список

1. Ахназарова С. А., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 288 с.
2. Белецкая И. П., Махоньков Д. И. // Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 6. С. 1007—1045.
3. Дьюар М. Сверхсопряжение. М.: Мир, 1965. 206 с.
4. Зарайский А. П., Качурин О. И. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. Вып. 11. С. 2278—2281.
5. Крылов Е. Н., Гвоздарева Т. О. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 10. С. 1720—1725.
6. Крылов Е. Н., Парамонова О. К. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 1. С. 168—174.
7. Крылов Е. Н., Хромова И. Н. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 11. С. 2382—2390.
8. Крылов Е. Н., Хутова Т. А. // ЖОХ. 1977. Т. 47. Вып. 7. С. 1601—1605.
9. Магеррамов М. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. Вып. 1. С. 20—23.
10. Реакционная способность и пути реакции / Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. 384 с.
11. Рудаков Е. С., Лобачев В. Л. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. № 9. Вып. 3. С. 11—24.
12. Сайкс П. Механизмы органических реакций. М.: Химия, 1973. 320 с.
13. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. 288 с.
14. Соломатин Г. Г., Филиппов М. П., Шигалевский В. А. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. Вып. 4. С. 877—880.
15. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1. 678 с.
16. Фиалков Ю. Я. // Пересольватация протона: модели, эксперимент, термодинамика // Сольватационные процессы в растворах / Ред. Г. А. Крестов. Иваново: Иван. хим.-техн. ин-т, 1985. С. 10.
17. Чепраков А. В., Махоньков Д. И., Белецкая И. П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1987. № 9. Вып. 3. С. 11—24.
18. Attina M., Cacace F., Ricci A. // Tetrahedron. 1988. Vol. 44. № 7. P. 2015—2020.
19. Brown H. C., Wirkkala R. A. // J. Am. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. № 7. P. 1447—1452.
20. Brown H. C., Wirkkala R. A. // Ibid. P. 1453—1456.
21. Cacace F., Giacomello P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 2. № 7. P. 652—658.
22. Cacace F., Giacomello P., Wolf A. P. // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. № 10. P. 3511—3515.
23. De Haan F. P., Delker G. L., Covey W. D., Ahn J., Anisman M. S. // Ibid. 1984. Vol. 106. № 23. P. 7038—7046.

24. Johnson C. D. // Chem. and Ind. 1973. № 3. P. 119—122.
25. Granovsky A. A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
26. Olah G. A., Narang S. C., Fung A. P. // J. Org. Chem. 1981. Vol. 46. № 13. P. 2706—2709.
27. Olah G. A., Kobayashi Sh., Nishimura J. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. № 2. P. 564—569.
28. Olah G. A., Pelizza F., Kobayashi Sh., Olah J. A. // Ibid. 1976. Vol. 98. № 1. P. 296—297.
29. Rayez J. C., Dannenberg J. J. // Tetrahedron Letters. 1977. № 8. P. 671—674.
30. Schubert W. M., Gurka D. F. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. № 9. P. 1335—1451.

УДК 541

Л. В. Курицын

К ВОПРОСУ О СТАТИСТИЧЕСКОМ ФАКТОРЕ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции с участием полифункциональных соединений с одинаковыми по реакционной способности и химической природе реакционными центрами широко используются в органическом синтезе. К полифункциональным соединениям относятся алифатические, ароматические и гетероциклические соединения, содержащие в составе молекулы две или несколько функциональных групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ и др. Полифункциональными соединениями являются ароматические соединения в реакции электрофильного замещения: сульфирования, нитрования, бромирования, реакции восстановления и окисления и др.

Взаимодействие полифункциональных соединений $A(nz)$ с монофункциональным соединением B может быть выражено уравнением

$$A(n \cdot z) + nB = A(n \cdot B) + nz, \quad (1)$$

где n — число функциональных групп с одинаковой на первой стадии реакционной способностью, z — атом или несколько атомов функциональной группы, которые удаляются в ходе реакции.

Реакция (1) является реакцией последовательного присоединения B с константами скоростей k_1, k_2, \dots, k_n соответствующих стадий реакции (1).

При изучении кинетики реакций с участием полифункциональных соединений необходимо учитывать статистический фактор — коэффициент пропорциональности между константой скорости изменения концентрации реагента в ходе реакции и константой скорости.

В настоящей работе рассмотрен вопрос определения статистического фактора для первой стадии реакции (1):

$$A(n \cdot z) + B = A[(n-1)z, B] + z. \quad (2)$$

Константа скорости первой стадии (k_1) может быть определена по изменению концентраций B или $A(n \cdot z)$ в ходе реакции:

© Курицын Л. В., 2009

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(C_{A,1}^0 - y) \cdot (C_B^0 - x), \quad (3)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(C_{A,1}^0 - y) \cdot (C_B^0 - x), \quad (4)$$

где $C_{A,1}^0, C_B^0$ — начальные концентрации функциональных групп в реагентах, x и y — изменение концентраций B и $A(n \cdot z)$, τ — время реакции. Необходимо отметить, что $\frac{dx}{d\tau} = \frac{dy}{d\tau}$ и $y = n \cdot x$. При интегрировании (3) и (4) эти уравнения должны быть преобразованы к виду (5) и (6):

$$\frac{dx}{d\tau} = nk_1(C_A^0 - x) \cdot (C_B^0 - x) = k_B(C_A^0 - x) \cdot (C_B^0 - x), \quad (5)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = n^{-1}k_1(nC_A^0 - y) \cdot (nC_B^0 - y) = k_A(nC_A^0 - y) \cdot (nC_B^0 - y). \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) следует:

$$k_B = n k_1, \quad k_A = n^{-1}k_1$$

и по определению статистические факторы

$$P_B = n, \quad P_A = n^{-1}. \quad (7)$$

Из уравнений (7) следует, что статистический фактор P не является однозначной характеристикой реакции, а зависит от того, по изменению концентрации какого реагента в реакции определяется k_1 . Величина $P_A = n^{-1}$ подтверждена нами с помощью термодинамического метода и теории вероятностей [7]. Используя метод комбинирования равновесий и данные по конкурирующим скоростям реакций синтеза изомерных сульфокислот этилбензола и их гидролизу [4], были рассчитаны константы равновесия изомеризации орто-, мета- и пара-изомеров и их изомерный равновесный состав [6, 7].

Экспериментальные и рассчитанные на основе кинетических данных значения константы равновесия изомеризации этилбензолсульфокислот и значение равновесного изомерного состава, мас. %

Метод определения	$K_{с\text{ пм}}$	$K_{с\text{ оп}}$	$K_{с\text{ ом}}$	\bar{P}	\bar{M}	\bar{O}
Эксперимент [4]	1,42	34,7	48,3	40,8	57,9	1,3
Расчёт						
$P_A = 1/2$	1,43	32,0	45,7	40,6	58,1	1,3
$P_A = 2$	5,72	8,0	45,7	14,6	83,6	1,8

Данные таблицы указывают на хорошее согласие опытных и расчетных данных при $P_{орто} = 1/2$. Другой важный вывод, который следует из данных таблицы, заключается в том, что процессы изомеризации этилбензолсульфокислот проходят через реакции десульфирования изомеров и сульфирования этилбензола. Миграционный механизм изомеризации запрещен в соответствии с принципом детального равновесия. Поэтому все расчеты [4] констант скорости изомеризации с использованием миграционного механизма реакции следует считать ошибочными.

Обычно константу скорости k_I определяют по изменению концентрации монофункционального реагента B . В этом случае $P_B = n$. Определение k_I по изменению концентрации полифункционального реагента в ходе реакции представляет значительные трудности. Для установления влияния заместителей на реакционную способность ароматических соединений Ингольдом [11] предложено использовать парциальные константы скорости \bar{k}_1 :

$$k_A = n_A \cdot \bar{k}_1. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) получаем:

$$k_1 = n^2 \bar{k}_1. \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что константа скорости k_I может существенно отличаться от \bar{k} :

— для бензола $n = 6$, $k_1 = 36\bar{k}_1$;

— орто- и мета-положения в монозамещенном бензоле $n_{орто} = n_{мета} = 2$, $k_1 = 4\bar{k}_1$;

— мезитилена $n = 3$, $k_1 = 9\bar{k}_1$;

— п-ксилола $n = 4$, $k_1 = 16\bar{k}_1$.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что парциальные константы скорости не могут характеризовать реакционную способность ароматических соединений в реакциях электрофильного замещения. Ингольдом [11] показано, что влияние заместителей в монозамещенных бензолах на реакционную способность в реакциях электрофильного замещения может быть определено с использованием фактора парциальных скоростей f :

$$f = \frac{\bar{k}_1}{k_{1,\delta}}, \quad (10)$$

где \bar{k}_1 и $k_{1,\delta}$ — парциальные константы скорости первой стадии реакции монозамещенного бензола и бензола соответственно в реакции электрофильного замещения. Можно показать, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_1(R_i)}{k_1(R_j)} \right)_{пара} &= \left(\frac{f(R_i)}{f(R_j)} \right)_{пара}; & \left(\frac{k_1(R_i)}{k_1(R_j)} \right)_{орто} &= \left(\frac{f(R_i)}{f(R_j)} \right)_{орто}; \\ & & \left(\frac{k_1(R_i)}{k_1(R_j)} \right)_{мета} &= \left(\frac{f(R_i)}{f(R_j)} \right)_{мета}. \end{aligned}$$

Факторы парциальных скоростей реакций легко определяются экспериментально и их удобно использовать для расчета влияния заместителей R_i и R_j на константу скорости реакции данного реакционного центра (положения) в реакциях электрофильного замещения.

В то же время

$$\frac{k_1(R)_{пара}}{k_1(R)_{орто}} = \frac{1}{n_{орто}^2} \cdot \frac{f(R)_{пара}}{f(R)_{орто}} = \frac{П}{2O}, \quad (11)$$

где $П$ и O — содержание изомеров в реакционной смеси.

Из уравнения (11) следует, что если $k_1(R)_{пара} = k_1(R)_{орто}$, то орто-изомера должно образовываться в два раза больше, чем пара-изомера [8, 10].

В последнее время появились две статьи [3, 5], в которых авторы пытаются доказать, опираясь на свою «логику» и корреляционные уравнения, что $P_A = n$ и отношение констант скоростей

$$\frac{k_1(R)_{пара}}{k_1(R)_{орто}} \text{ равно } \frac{f_n}{f_o} = \frac{2П}{O}. \quad (12)$$

Полученное соотношение (12) и утверждение, что $P_A = n$, являются ошибочными, т. к. вступают в противоречие с законом действующих масс, а также с работами [1, 2, 8—10].

Библиографический список

1. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
2. Гамет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 411 с.
3. Гнедин Б. Г., Крылов Е. Н. // Вестн. Иван. гос. ун-та. 2007. Вып. 3. С. 23—27.
4. Крылов Е. Н. Образование и реакционная способность органических производных сульфонильной серы и родственные реакции: Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2003. 383 с.
5. Крылов Е. Н. // Вестн. Иван. гос. ун-та. 2006. Вып. 3. С. 38—41.
6. Курицын Л. В. // Там же. С. 41—46.
7. Курицын Л. В. // Научно-исследовательская деятельность в классическом университете. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. С. 97; 2007. С. 93.
8. Общий практикум по органической химии: Пер с нем. / Под ред. А. Н. Коста. М., 1965. 678 с.
9. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. М.: Химия, 1967. 450 с.
10. Реутов О. А. Теоретические проблемы органической химии. М., 1956. 491 с.
11. Ingold C. K. et al. // J. Chem. Soc. 1927. P. 2918; 1931. P. 1959; 1938. P. 905, 918; 1949. P. 575.

УДК 547.466:951

Л. В. Курицын, Н. В. Калинина, Ю. С. Дорофеева

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ α -АМИНОКИСЛОТ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА — ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Ацилпроизводные α -аминокислот благодаря их высокой физиологической активности широко используются в биологических и биохимических исследованиях, являются действующим веществом множества лекарств и парфюмерно-косметических средств. Ациламинокислоты способны усваиваться организмом, т. к. служат исходным материалом для синтеза собственных липидов и гормонов, являются продуктами метаболизма. Обладая поверхностной активностью, они входят в состав ингибиторов коррозии, флота-

© Курицын Л. В., Калинина Н. В., Дорофеева Ю. С., 2009

• Серия «Естественные, общественные науки»

гентов, текстильно-вспомогательных веществ. Важно отметить, что, попадая в биосферу, ацилированные аминокислоты легко ей ассимилируются [1, 12, 8].

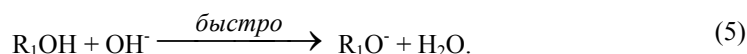
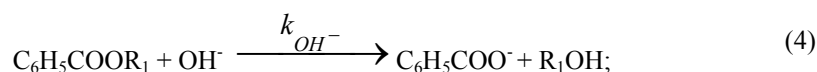
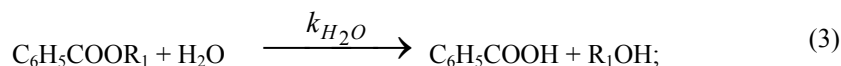
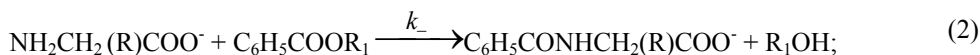
Среди методов промышленного синтеза ацилпроизводных α -аминокислот важное значение имеют их реакции с замещенными фениловыми эфирами карбоновых кислот. Средой для проведения этих процессов обычно служат водно-органические растворители [1, 8]. Развитие промышленных способов получения ациламино кислот требует разработки непрерывных технологических схем, что связано с оптимизацией процесса. Для выбора оптимальных условий синтеза и проведения технологических расчетов необходимы данные по реакционной способности α -аминокислот в реакциях ацильного переноса.

В литературе имеется ограниченное число работ по кинетике N -ацилирования α -аминокислот сложными эфирами в зависимости от строения реагентов и природы растворителя [3—7, 11]. Ранее нами была исследована реакционная способность α -аминокислот при их взаимодействии с динитрофениловыми эфирами бензойной кислоты в бинарных смесях воды с рядом органических растворителей, в числе которых были N,N -диметилформамид и N,N -диметилацетамид [3—6, 11].

Диметилсульфоксид (ДМСО) как растворитель представляет особый интерес, т. к. обладает уникальными свойствами, в частности, по растворяющей способности он превосходит воду. Влияние водных растворов диметилсульфоксида на протекание реакций N -ацилирования α -аминокислот до настоящего момента не было изучено, в связи с чем целью данной работы являлось установление кинетических закономерностей взаимодействия 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофениловых эфиров бензойной кислоты с L - α -аланином (DL -Ala), L -серином (L -Ser), DL -лейцином (DL -Leu) DL -триптофаном (DL -Trp), L -аспарагином (L -asn), а также реакции 2,4,6-тринитрофенилового эфира бензойной кислоты с глицил-глицином (Gly-Gly) в растворителе вода — диметилсульфоксид разного состава.

Известно [11], что в водно-органических растворителях α -аминокислоты и дипептиды существуют в 4 различных формах: цвиттерионной, катионной, анионной и незаряженной. Соотношение концентраций этих форм в растворе зависит от свойств растворителя и рН среды. Реакционную способность по отношению к ацилирующим агентам проявляют две последние формы, обладающие непротонированной аминогруппой, — незаряженная и анионная.

Взаимодействие α -аминокислот с эфирами в условиях кинетических опытов (при рН 8÷9) характеризуют уравнения (1)—(5). Реакции (1), (2) соответствуют N -ацилированию незаряженной и анионной форм аминокислот. В водно-органической среде, наряду с ацилированием, возможно протекание гидролиза сложного эфира по реакциям (3), (4).



Здесь R — заместитель в α -аминокислоте; R₁ — радикал соответствующего ацилирующего агента: 2,4-(NO₂)₂-C₆H₃; 2,5-(NO₂)₂-C₆H₃; 2,6-(NO₂)₂-C₆H₃ или 2,4,6-(NO₂)₃-C₆H₂; k₀, k₋, k_{H₂O}, k_{OH⁻} — константы скорости процессов (1)—(4) соответственно.

Образующиеся в ходе реакций (1)—(4) нитропроизводные фенола по реакции (5) превращаются в нитрозамещенные фенолят-ионы, окрашенные в желтый цвет, благодаря чему за скоростью взаимодействия можно следить по изменению оптической плотности раствора.

В соответствии с уравнениями (1)—(4), скорость изменения концентрации сложного эфира (C_{эф}) описывается выражениями (6), (7):

$$-\frac{dC_{эф}}{d\tau} = k_0 C_0 C_{эф} + k_- C_- C_{эф} + k_{H_2O} C_{H_2O} C_{эф} + k_{OH^-} C_{OH^-} C_{эф} = k_H C_{эф}; \quad (6)$$

$$k_H = k_0 C_0 + k_- C_- + k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{OH^-} C_{OH^-}. \quad (7)$$

где k₀, k₋ — константы скорости ацилирования незаряженной и анионной форм α -аминокислоты соответственно, k_{H₂O}, k_{OH⁻} — константы скорости гидролиза, k_H — наблюдаемая константа скорости реакции, C₀, C₋, C_{H₂O}, C_{OH⁻} — концентрации незаряженной, анионной форм α -аминокислоты, воды и гидроксид-ионов.

Изучение кинетики N-ацилирования α -аминокислот сложными фениловыми эфирами бензойной кислоты проводилось в условиях, когда C₀ ≪ C₋. Это позволяет считать, что k₀C₀ ≪ k₋C₋. Согласно данным работы [11], сложные фениловые эфиры бензойной кислоты в воде не гидролизуются, в связи с чем членами k₀C₀ и k_{H₂O}C_{H₂O} в уравнении (7) можно пренебречь. Следовательно,

$$k_H = k_- C_- + k_{OH^-} C_{OH^-}. \quad (8)$$

Значение C_{OH⁻} можно определить из соотношений

$$K_W = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} \cdot \gamma^2; \quad (9)$$

$$K_3 = \left(\frac{C_- \cdot C_{H^+}}{C_{\pm}} \right) \cdot \gamma^2, \quad (10)$$

где K_W — константа ионизации воды, K₃ — константа равновесия между цвиттер-ионной и анионной формами α -аминокислоты, C_± — концентрация цвиттер-ионной формы α -аминокислоты, γ — коэффициент активности. Отсюда

$$C_{OH^-} = \frac{K_W}{K_3} \cdot \frac{C_-}{C_{\pm}}. \quad (11)$$

Используя уравнения (8) и (11), получим выражение для константы скорости реакции первого порядка k_H, учитывающее N-ацилирование α -аминокислоты сложными фениловыми эфирами и гидролиз эфира:

$$k_H = k_- C_- + k_{OH^-} \cdot \frac{K_W}{K_3} \cdot \frac{C_-}{C_{\pm}}. \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что при условии, когда $k_{OH^-} \frac{K_w}{K_3} \frac{1}{C_{\pm}} \ll k_-$, скоростью гидролиза эфира можно пренебречь, а константу скорости *N*-ацилирования α -аминокислоты записать в виде

$$k_- = \frac{k_H}{C_-}. \quad (13)$$

Кинетические исследования *N*-ацилирования различных α -аминокислот нитрофениловыми эфирами монозамещенных бензойных кислот в водно-органических средах [3—6, 11] показали, что при соотношении $\frac{C_{\pm}}{C_-} > 4$ ско-

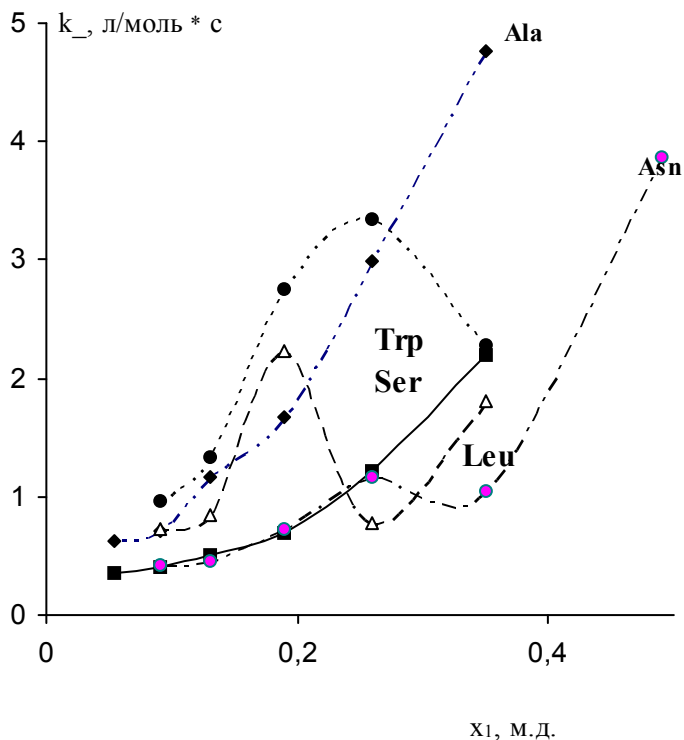
рость гидролиза эфира пренебрежимо мала по сравнению со скоростью *N*-ацилирования α -аминокислоты. Поэтому в кинетических опытах соотношение концентраций цвиттерионной и анионной форм α -аминокислот поддерживали в интервале 4—10 в зависимости от содержания воды в бинарном растворителе. Концентрация реакционноспособной формы аминокислоты C_- в разных опытах варьировалась в диапазоне 0,003—0,009 моль/л. Результаты исследования влияния состава растворителя вода — диметилсульфоксид на скорость ацилирования представлены в таблице и на рисунке.

Значения k *N*-ацилирования анионной формы α -аминокислот и глицил-глицина 2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофениловыми и 2,4,6-тринитрофениловым эфирами бензойной кислоты (I, II, III, IV) в растворителе вода — диметилсульфоксид; 298 К

Реакция	k , л/моль·с					
	ДМСО, мас. % (x_1)*					
	20 (0,054)	30 (0,091)	40 (0,13)	50 (0,19)	60 (0,26)	70 (0,35)
L-Ser + I	0,543±0,007	0,883±0,007	1,78 ± 0,01	1,64 ± 0,03	2,00 ± 0,04	10,8 ± 0,3
L-Ser + II	0,354±0,012	0,410 ± 0,003	0,504 ± 0,001	0,685 ± 0,007	1,21 ± 0,02	2,19 ± 0,04
L-Ser + III	0,437 ± 0,004	0,550 ± 0,004	0,579 ± 0,003	0,732 ± 0,004	1,08 ± 0,02	1,94 ± 0,03
L-Ala + I	2,44 ± 0,05	2,32 ± 0,04	3,09 ± 0,03	4,51 ± 0,05	8,77 ± 0,21	11,7 ± 0,2
L-Ala + II	0,631 ± 0,015	0,716 ± 0,008	1,17 ± 0,01	1,67 ± 0,02	2,99 ± 0,07	4,76 ± 0,06
L-Ala + III	0,987 ± 0,126	0,932 ± 0,01	1,28 ± 0,01	1,22 ± 0,01	2,08 ± 0,04	2,56 ± 0,04
DL-Leu + I	-	1,79 ± 0,07	1,89 ± 0,04	2,19 ± 0,06	3,07 ± 0,05	6,9 ± 0,4
DL-Leu + II	-	0,72 ± 0,01	0,84 ± 0,01	2,23 ± 0,02	0,78 ± 0,02	1,8 ± 0,03
DL-Leu + III	-	0,65 ± 0,01	0,78 ± 0,01	0,69 ± 0,01	0,79 ± 0,01	1,25 ± 0,02
DL-Trp + I	-	3,6 ± 0,2	5,13 ± 0,05	4,8 ± 0,02	6,8 ± 0,2	8,1 ± 0,9
DL-Trp + II	-	0,97 ± 0,01	1,33 ± 0,05	2,76 ± 0,05	3,35 ± 0,08	2,28 ± 0,03
DL-Trp + III	-	1,45 ± 0,02	2,42 ± 0,04	1,26 ± 0,02	1,69 ± 0,03	1,94 ± 0,03
L-Asn + I	6,87 ± 0,07**	1,1 ± 0,1	1,79 ± 0,06	4,53 ± 0,05	2,91 ± 0,03	5,13 ± 0,03
L-Asn + II	3,87 ± 0,02**	0,43 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,72 ± 0,03	1,17 ± 0,07	1,05 ± 0,03
L-Asn + III	2,36 ± 0,07**	0,82 ± 0,01	0,67 ± 0,01	3,87 ± 0,05	1,41 ± 0,03	4,12 ± 0,03
Gly-Gly + IV	-	7,2 ± 0,3	6,8 ± 0,1	11,5 ± 0,2	12,6 ± 0,08	20,2 ± 0,08

* x_1 — мольная доля диметилсульфоксида.

** 80 мас. % ДМСО ($x_1 = 0,49$).



Зависимость констант N-ацилирования (k_{N}) аминокислот 2,6-динитрофениловым эфиром бензойной кислоты от мольной доли диметилсульфоксида в растворителе (x_1), 298 К

Из данных таблицы и рисунка следует, что зависимость k_{N} от мольной доли диметилсульфоксида во всех изученных реакциях имеет сложный характер, который невозможно объяснить свойствами бинарного растворителя, поскольку при проведении других реакций в указанном растворителе такой сложной зависимости, как правило, не наблюдается. Следует отметить, что подобный вид имеют зависимости констант скорости реакций α -аминокислот со сложными фениловыми эфирами в растворителях вода — *N,N*-диметилформамид и вода — *N,N*-диметилацетамид [5, 6]. Можно полагать, что влияние растворителя на кинетику N-ацилирования обусловлено в первую очередь специфической сольватацией функциональных групп реагентов и переходного состояния реакции.

Ранее было установлено, что в растворителе вода — пропан-2-ол для всех изученных реакционных серий существует линейная корреляция между логарифмами констант скорости N-ацилирования $\lg k_{\text{N}}$ и значениями pK_a α -аминокислот в воде [3, 4, 11]. Данные таблицы свидетельствуют об отсутствии аналогичной зависимости в водном диметилсульфоксиде. Экстремальный характер зависимости k_{N} от состава бинарного растворителя наблюдается в случае использования бинарных растворителей: вода — *N,N*-диметилацетамид и вода — *N,N*-диметилформамид [5, 6].

Таким образом, при ацилировании α -аминокислот сложными эфирами в растворителе вода — диметилсульфоксид, так же как и в амидных растворителях, значения pK_a их протонированной аминогруппы в воде не могут служить индексами реакционной способности. Возможно, это обусловлено

образованием комплексов α -аминокислот с молекулами бинарного растворителя, обладающих разной реакционной способностью по отношению к сложным фениловым эфирам бензойной кислоты [6].

Экспериментальная часть

Для измерений использовали спектрофотометр СФ-26 и цифровой вольтметр Щ-300. Методика измерений аналогична описанной ранее [11]. В работе применяли диметилсульфоксид (х.ч.), перегнанный под вакуумом. *L*- α -аланин (ч.д.а.), *L*-серин (ч.д.а.), *DL*-триптофан (ч.д.а.), *DL*-лейцин (ч.д.а.), *L*-аспарагин (ч.д.а.) и глицил-глицин (ч.д.а.) сушили в течение 1 часа при 373 К. Соляную кислоту (х.ч.) и едкий натр (х.ч.) использовали без дополнительной очистки. 2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофениловые и 2,4,6-тринитрофениловые эфиры бензойной кислоты были синтезированы в нашей лаборатории. Температуры плавления эфиров соответствовали литературным данным [9, 10]. Все растворы, содержащие воду, готовили используя бидистиллят.

Скорость реакции определяли по увеличению концентрации нитрозамещенных фенолят-ионов, выделяющихся в ходе реакции. Константы скорости реакций первого порядка (k_H) рассчитывали методом Гуггенгейма. Погрешность в определении констант скорости рассчитывали используя статистику Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95 [2].

Библиографический список

1. Гершкович А. А., Кибирев В. К. Химический синтез пептидов. Киев: Наук. думка, 1992. 640 с.
2. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978. 367 с.
3. Курицын Л. В., Лебедухо А. Ю. Влияние состава водно-органического растворителя на кинетику реакции *N*-ацилирования α -аминокислот 4-нитрофениловым эфиром 4-нитробензойной кислоты // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 249—252.
4. Курицын Л. В., Лебедухо А. Ю., Садовников А. И. Кинетика реакции *N*-ацилирования глицина и *L*-пролина 4-нитрофениловым эфиром 4-нитробензойной кислоты в водно-органических средах // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 600—602.
5. Курицын Л. В., Михеева Н. Н., Калинина Н. В., Дорофеева Ю. С. Кинетика *N*-ацилирования α -аминокислот сложными эфирами в растворителе вода — *N,N*-диметилформамид // Вестн. Иван. гос. ун-та. 2007. Вып. 3. С. 27—33.
6. Курицын Л. В., Михеева Н. Н., Калинина Н. В., Дорофеева Ю. С. Влияние растворителя вода — *N,N*-диметилацетамид на кинетику *N*-ацилирования α -аминокислот сложными эфирами бензойной кислоты // Там же. С. 33—38.
7. Литвиненко Л. М., Савелова В. А., Дридж Л. П. Аминолиз активированных эфиров *N*-защищенных аминокислот в апротонных растворителях при катализе первичными и третичными аминами // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 9. С. 950—955.
8. Михалкин А. П. Получение, свойства и применение *N*-ацил- α -аминокислот // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 3. С. 275—292.
9. Свойства органических соединений / Под ред. А. А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 518 с.
10. Справочник химика. М.; Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит. 1963. Т. 2.
11. Хрипкова Л. Н., Курицын Л. В., Калинина Н. В. Кинетика *N*-ацилирования α -аминокислот 4-нитрофениловым эфиром бензойной кислоты в растворителе вода — 2-пропанол // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1665—1668.
12. Cosmetic and drugpreservation: principles and practice / Ed. by J. J. Karaba. New York: M. Dekker, 1984. 765 p.

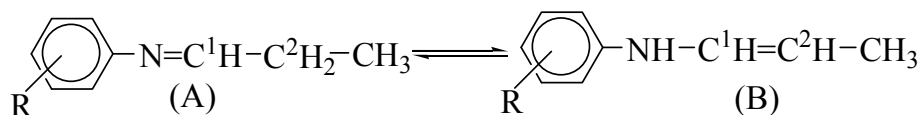
УДК 547.415.3:544.127:544.183.2:544.732

Н. А. Магдалинова, Т. Г. Волкова, М. В. Клюев

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИМИН-ЕНАМИННОГО РАВНОВЕСИЯ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТОВ РАСТВОРИТЕЛЯ

Явление, когда вещество может существовать в виде нескольких изомерных форм, легко переходящих друг в друга и находящихся в динамическом равновесии, называют таутомерией. Таутомерные превращения характерны для многих классов органических соединений [3]. Наиболее распространена прототропная триадная таутомерия (миграция протона между крайними атомами триады — системы трех атомов, два из которых соединены двойной связью; миграция сопровождается перемещением двойной связи), одним из примеров которой является имино-енаминная. Возможность превращения иминов в соответствующие енамины впервые была изучена Лейером (см.: [4]).

Гидроаминирование алифатических альдегидов первичными аминами протекает с образованием в качестве полупродуктов оснований Шиффа (А) [6, 7], которые в растворе существуют в равновесии со своей таутомерной формой — енамином (В) (схема). Положение равновесия зависит, кроме всего прочего, от значений общих энергий таутомерных форм [3]. Если разница в величинах их общих энергий невелика (10—20 кДж/моль), то таутомерные формы существуют в состоянии равновесия [3]. Проведенные ранее исследования [1] показали, что разница в величинах общих энергий таутомеров типа (А) и (В) варьируется от 2.67 до 14.42 кДж/моль, это свидетельствует о том, что в реакционной массе должны присутствовать обе формы.



R = H (I), 4-OH (II), 3-NH₂ (III), 3-COOH (IV), 4-COOH (V).

Растворитель, в котором протекает реакция, влияет на равновесие азометин↔енамин. Так, с использованием метода LSER (linear solvation energy relationship) в сочетании с ab initio расчетами (B3LYP/6-311 + G^{**}) показано [8], что для ряда оснований Шиффа в протонодонорных растворителях преобладает форма (В). Это объясняется большей полярностью изученных в работе [8] енаминов по сравнению с соответствующими азометинами. Спектроскопические исследования в УФ и видимой областях и проведенные квантово-химические расчеты также показали [10], что указанное таутомерное равновесие, наблюдаемое в растворах, очень сильно зависит от полярности растворителя и его донорных или акцепторных свойств.

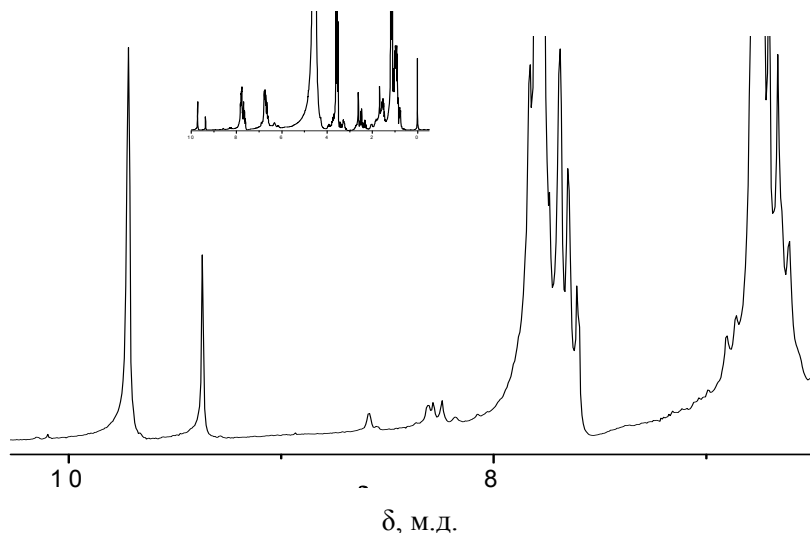
© Магдалинова Н. А., Волкова Т. Г., Клюев М. В., 2009

Работа выполнена в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект РНП.2.2.1.1.2820).

• Серия «Естественные, общественные науки»

Целью настоящей работы стало квантово-химическое изучение (HF/6-31G) имин-енаминного равновесия (см. схему) с учетом эффектов растворителя (этанол) с использованием континуального подхода метода РСМ (PCGAMES7.1) [9].

Наличие в этаноле таутомерного равновесия азометин (А) ↔ енамин (В) подтверждено нами экспериментально методом ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии на примере раствора пропилиден-*n*-аминобензойной кислоты. В спектре наблюдаются два сигнала атомов водорода (9.37 м.д., с (=CH—N), 9.72 м.д., с (CH=CH—N)) при атомах углерода, находящиеся в sp^2 -гибридации (рисунок).



^1H ЯМР спектр таутомерного равновесия пропилиден-*n*-аминобензойная кислота (А) ↔ *N*-пропилен(*n*-аминобензойная кислота) (В) (растворитель — этанол)

Из представленных в табл. 1 составляющих энергии сольватации таутомеров в этаноле можно видеть: электростатическое взаимодействие растворителя с азометинами выше, чем с енаминами, что, по-видимому, обусловлено более высокими значениями дипольных моментов азометиннов (табл. 3), поскольку связь $>\text{C}=\text{N}-$ более полярна, чем связь $>\text{C}=\text{C}<$. У таутомеров с наибольшими дипольными моментами прямое электростатическое взаимодействие континуума с растворенным веществом превышает суммарную энергию неэлектростатического взаимодействия ($E_{\text{неэл}}$).

Значения энергии, необходимой для образования полости в растворителе (кавитационная энергия ($E_{\text{кав}}$)), определяются в основном поверхностью молекул растворенного вещества, доступной для растворителя (S , Å^2): чем больше S , тем выше $E_{\text{кав}}$. В таутомерных парах изменения $E_{\text{кав}}$ незначительны (0.73—1.09 кДж/моль), а $S_{\text{аз}} > S_{\text{ен}}$ на 1.34—2.24 Å^2 .

Энергии дисперсионного взаимодействия ($E_{\text{дисп}}$) и ядерного отталкивания ($E_{\text{отт}}$) различаются мало и не вносят существенных изменений в энергию сольватации ($E_{\text{с}}$) и энергию неэлектростатического взаимодействия ($E_{\text{неэл}}$).

Таблица 1

Составляющие энергии сольватации таутомеров в этаноле, кДж/моль

Таутомер	$E_{\text{кав}}$	$E_{\text{дисп}}$	$E_{\text{отт}}$	$E_{\text{неэл}}$	$E_{\text{эл}}$	$E_{\text{с}}$
I(A)	78.74	-57.40	22.05	43.39	-29.71	13.68
I(B)	77.74	-56.40	21.88	43.22	-21.97	21.25
II(A)	83.30	-59.20	22.05	46.15	-47.07	-0.92
II(B)	82.63	-58.32	21.51	45.81	-40.54	5.27
III(A)	85.73	-60.38	22.72	48.07	-39.75	8.33
III(B)	84.64	-59.83	22.34	47.15	-33.89	13.26
IV(A)	91.96	-63.35	22.76	49.37	-54.22	-4.85
IV(B)	91.04	-64.39	22.22	48.87	-48.91	-0.04
V(A)	92.05	-64.89	22.72	49.87	-56.69	-6.82
V(B)	90.96	-64.10	22.30	49.16	-54.27	-5.10

Примечание. $E_{\text{с}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кав}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{отт}}$, где $E_{\text{с}}$ — энергия сольватации, $E_{\text{эл}}$ — энергия электростатического взаимодействия между зарядами растворенного вещества и молекулами растворителя; $E_{\text{кав}}$ — кавитационная энергия, необходимая для образования полости в растворителе; $E_{\text{дисп}}$ — дисперсионная составляющая энергии взаимодействия; $E_{\text{отт}}$ — энергия ядерного отталкивания. Энергия неэлектростатического взаимодействия $E_{\text{неэл}} = E_{\text{кав}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{отт}}$.

Анализ термодинамических характеристик сольватации таутомерных форм (табл. 2) показывает, что энтальпия вносит наибольший вклад в изменение свободной энергии ($\Delta G_{\text{с}} < 0$). Изменение энтропии имеет небольшое отрицательное значение ($\Delta S_{\text{с}} < 0$), что указывает на возникновение сольватированных частиц с дополнительным структурированием растворителя в сольватной оболочке.

Таблица 2

Расчетные значения термодинамических параметров сольватации таутомеров А и В в этаноле

Таутомер	$E_{\text{общ}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{с}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{с}}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{\text{с}}$, кДж/моль
I(A)	-1054154.87	-21.49	-9.71	-18.60
I(B)	-1054160.13	-22.19	-2.67	-21.40
II(A)	-1250613.70	-40.30	-5.16	-38.76
II(B)	-1250612.70	-34.74	-7.80	-36.21
III(A)	-1198591.10	-35.52	2.33	-36.21
III(B)	-1198598.56	-30.97	-7.34	-28.78
IV(A)	-1546539.60	-46.11	-5.27	-44.54
IV(B)	-1546555.46	-44.08	-4.48	-42.74
V(A)	-1546534.58	-48.62	-2.81	-47.78
V(B)	-1546537.66	-49.48	-1.27	-49.10

Таблица 3

**Электронные и геометрические характеристики
таутомеров А и В в этаноле**

	q(N), ед. зар.	q(C ₁), ед. зар.	q(C ₂), ед. зар.	q(C ₁ =N), ед. зар.	l(C ₁ =N), Å	l(C ₁ — C ₂), Å	∠C ₁ NCC	μ, D
<i>Название азометина</i>								
Пропилиденанилин	-0.262	0.047	-0.210	-0.215	1.267	1.495	42.3°	2.762
Пропилиден- <i>n</i> - аминофенол	-0.257	0.042	-0.208	-0.215	1.267	1.495	38.4°	4.622
Пропилиден- <i>m</i> - фенилендиамин	-0.260	0.048	-0.210	-0.212	1.267	1.495	-41.9°	1.799
Пропилиден- <i>m</i> - аминобензойная к-та	-0.259	0.053	-0.209	-0.206	1.267	1.495	41.6°	4.218
Пропилиден- <i>n</i> - аминобензойная к-та	-0.261	0.067	-0.209	-0.194	1.268	1.494	-45.6°	5.933
<i>Название енамина</i>								
<i>N</i> -пропиленанилин	-0.326	-0.011	-0.209	-0.220	1.329	1.394	9.2°	0.745
<i>N</i> -пропилен- <i>n</i> - аминофенол	-0.333	-0.015	-0.205	-0.220	1.328	1.394	16.2°	2.261
<i>N</i> -пропилен- <i>m</i> - фенилендиамин	-0.325	-0.014	-0.203	-0.217	1.328	1.395	7.6°	1.791
<i>N</i> -пропилен- <i>m</i> - аминобензойная к-та	-0.325	-0.018	-0.193	-0.211	1.327	1.397	12.1°	3.663
<i>N</i> -пропилен- <i>n</i> - аминобензойная к-та	-0.304	-0.022	-0.180	-0.202	1.326	1.401	5.2°	5.461

Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют, что этанол способствует появлению дополнительной поляризации азометинов и енаминов. Наблюдается увеличение значений дипольных моментов и электронной плотности на реакционных центрах молекул (связях >C=N— и >C=C<), что повышает их способность к присоединению положительно заряженных реагентов. Согласно результатам расчетов суммарный заряд на реакционном центре азометинов менее отрицателен, чем q_{>C=C<} енамина, однако в этаноле разница между ними уменьшается в 2—2.5 раза и становится невелика.

Таким образом, наличие достаточно устойчивых равновесных таутомерных форм указывает на то, что при гидрировании восстанавливаться будут и азометин, и енамин. С учетом того что активированный на кластерах палладия водород заряжен положительно [2, 5], енамин должен восстанавливаться легче, поскольку имеет более отрицательное значение суммарного заряда на реакционном центре >C=C<.

Библиографический список

1. Волкова Т. Г., Животягина С. Н., Клюев М. В. Квантово-химический подход к изучению реакции образования азометинов // Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: Материалы науч. конф. Иваново, 2003. С. 30—31.
2. Волкова Т. Г., Клюев М. В. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 3. С. 194—196.
3. Горностаев Л. М. // Сорос. образоват. журн. 1996. № 4. С. 33—38.
4. Кереселидзе Д. А., Заркуа Т. Ш., Кикалишвили Т. Д., Чургулия Э. Д., Мамаридзе М. С. // Успехи химии. 2002. Т. 71. Вып. 12. С. 1120.

5. Клюев М. В., Волкова Т. Г., Лура Б. Б., Давыдова А. А., Животягина С. Н., Абдуллаев М. Г. Квантово-химические расчеты для изучения строения активных центров катализаторов и механизма гидрирования // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. Иваново, 2003. С. 30—33.
6. Клюев М. В., Хидекель М. Л. // Успехи химии. 1980. Т. 49. Вып. 1. С. 28—53.
7. Тарасевич В. А., Козлов Н. Г. // Там же. 1999. Т. 68. Вып. 1. С. 61—79.
8. Antonov L., Fabian W. M. F., Taylor P. J. // J. Phys. Org. Chem. 2005. Vol. 18. P. 1169—1175. <http://www.interscience.wiley.com>. DOI: 10.1002/poc.965.
9. Granovsky A. A. // PCGAMESS version 7.1. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
10. Kamounah F. S., Antonov L., Petrov V., Zwan G. // J. Phys. Org. Chem. 2007. Vol. 20. P. 313—320. <http://www.interscience.wiley.com>. DOI: 10.1002/poc.1143.

УДК 677.021.151.232

*Ю. Е. Быстрова, С. В. Зябликов, А. К. Изгородин,
А. Ю. Ильина, Н. Ю. Полетаева, А. И. Садовников*

СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА СОРТА «АЛЕКСИМ» РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЗРЕЛОСТИ

Льняное волокно представляет собой многокомпонентный полимерный объект. Его технологические и эксплуатационные свойства зависят от химического состава и строения компонентов, от надмолекулярной структуры и морфологии. Влияние анатомических и морфологических факторов на прядильные свойства волокон исследовано достаточно подробно [1, 5, 7]. Механические свойства комплексных льноволокна определяются рядом важнейших факторов: ориентацией фибрилл, степенью кристалличности и молекулярным весом целлюлозы, энергией водородных связей (плотностью H-сетки), содержанием гемицеллюлоз и лигнина, распределением лигнина (в клеточной стенке и срединных пластинках), содержанием пектинов и белков. Особенности химического строения молекул этих веществ обуславливают прочностные и другие свойства волокна в целом и в значительной степени влияют на технологию облагораживания текстильных материалов.

В процессе роста и созревания льна происходит изменение химического строения компонентов волокна, что оказывает существенное влияние на прядильные свойства, однако на сегодняшний день химическое строение комплексного льноволокна в зависимости от степени зрелости практически не изучено.

Поэтому представляется интересным сопоставить изменение физических характеристик комплексного волокна с его химическим строением в зависимости от времени сбора льна.

Подготовка льноволокна сорта «алексим», выращенного в Ивановском районе в 2004 году, и исследование его физических характеристик проводились на базе Ивановской текстильной академии. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 1—4.

© Быстрова Ю. Е., Зябликов С. В., Изгородин А. К., Ильина А. Ю., Полетаева Н. Ю., Садовников А. И., 2009

Таблица 1

Относительная диэлектрическая проницаемость льноволокна

Частота, кГц	Вершинная часть раннего стебля	Тонкая часть зрелого стебля	Толстая часть зрелого стебля	Комлевая часть зрелого стебля
1	11,47	7,43	8,15	11,93
5	7,7	5,23	5,78	8,19
10	6,89	4,74	5,25	7,11
50	5,41	3,9	4,26	5,36

Из табл. 1 видно, что при всех частотах с увеличением срока роста волокон, а также при переходе от комлевой к вершинной части стебля относительная диэлектрическая проницаемость уменьшается примерно в 1,5 раза.

Гибкость определяли на гибкомере Г-2 по методике [6] как среднее арифметическое для 20 прядок каждого вида волокна (комель, вершина, средняя часть стебля), вырезанных по шаблону длиной 29 см и доведенных на квадрате ПО-2 до массы 425 мг, по высоте провиса свободных концов анализируемых отрезков. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение гибкости льна

Срок сбора	Гибкость, мм	Срок сбора	Гибкость, мм
Начало цветения	63,0	Желтая спелость	54,5
Зеленая спелость	46,6	Поздняя спелость	42,7

Таблица 3

Количество дефектов на комплексных льноволокнах из соломы разных сроков сбора

№ группы	Виды дефектов*	Неспелые	Оптимально спелые	Переспелые
1	Комплексные льноволокна			
	1.1. Обрыв	6	13	16
	1.2. Разрыв	0	8	0
	1.3. Расщепление	4	2	8
2	Элементарные волокна			
	2.1. Обрыв	30	265	51
	2.2. Разрыв	1	4	5
	2.3. Расщепление	14	23	43
3	3.1. Расслоение	36	26	52
	3.2. Наросты	16	8	7
	3.3. Извитость	18	20	8
Общее количество дефектов		125	130	190
Количество дефектов без учета группы № 3		55	76	123

- * 1.1 — обрыв части комплексного льноволокна;
 1.2 — излом части комплексного льноволокна;
 1.3 — отделение части комплексного льноволокна;
 2.1 — обрыв элементарного волокна;
 2.2 — разрыв элементарного волокна;
 2.3 — отделение элементарного волокна от комплексного;
 3.1 — расслоение комплексного волокна на элементарные по всей длине;
 3.2 — выступающая часть нецеллюлозных волокон;
 3.3 — поворот плоскости комплексного волокна на 180° вокруг оси волокна.

На технологические процессы в прядении большое влияние оказывает состояние поверхности комплексных льноволокна, в том числе и их дефектность. Дефектность волокон изучали с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ-Р211 [6]. Были выделены 9 видов дефектов, которые составляют три группы по степени их влияния на свойства волокон (табл. 3). Каждый результат получен путем просмотра 20 комплексных льноволокна на длине 80 мм.

Как видно из табл. 3, общее количество дефектов мало различается для волокон неспелых и оптимально спелых, но резко возрастает для переспелых. Количество дефектов в первой группе наименьшее у неспелых волокон и примерно одинаковое у оптимально спелых и переспелых. Таким образом, рост дефектности волокон с увеличением сроков сбора становится наиболее очевидным.

Прочностные характеристики комплексных льноволокна непосредственно связаны с удельной разрывной нагрузкой пряжи. Разрывали образцы на установке для растяжения одиночных волокон. Каждый образец состоял из 10 комплексных льноволокна длиной 80 мм. Первый срок сбора — начало цветения, второй сбор — желто-зеленая спелость, третий сбор — переспелые. Первая серия — кондиционные условия, вторая — при относительной влажности 95 %. В третьей серии составляли смесь волокон первого и второго сбора. При этом волокон второго сбора добавляли 30, 50 и 70 %, соответственно. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Прочностные характеристики комплексных льноволокна разных сроков сбора

№ серии	Сроки сбора	Линейная плотность, текс	Относительная прочность, сН/текс	Относительное удлинение, %	Модуль деформирования, ГПа
1	1	90,2	14,9	1,74	17,8
	2	87,3	16,1	1,64	15,2
	3	164,6	11,7	1,39	14,2
2	1	76,3	17,5	2,16	14,9
	2	98,6	11,6	1,75	11,6
	3	142,2	12,1	1,50	11,9
3	1-а	184,9	12,7	2,11	10,2
	2-а	157,6	11,1	1,73	11,1
	3-а	174,9	13,5	1,89	12,4

Из табл. 4 видно, что прочностные характеристики сложным образом зависят от сроков сбора. Повышение влажности уменьшает жесткость волокон.

Главным компонентом комплексного льноволокна является целлюлоза, которая выступает природным биополимером. Ее содержание в комплексном волокне составляет 65—80 %. Важнейшие факторы структуры целлюлозы, определяющие механические свойства волокон, — ориентация фибрилл вдоль оси волокна, степень кристалличности и молекулярный вес целлюлозы. Льняные волокна по сравнению с другими целлюлозными волокнами (хлопок, древесина) являются самыми ориентированными, имеют самый высокий молекулярный вес и оптимальное значение степени кристалличности. В связи с этим целлюлоза льна обладает самой высокой прочностью на разрыв в сочетании с высокой гибкостью волокон.

Одним из важных спутников целлюлозы в волокнах является гемицеллюлоза. К гемицеллюлозам относят полисахариды с небольшой степенью полимеризации. В основном это гексозаны и пентозаны. Гемицеллюлоза облегчает фибриллирование, что, в свою очередь, улучшает сцепление волокон в комплексном волокне, и отвечает за гибкость и эластичность волокна.

Пектиновые вещества — это полимеры класса углеводов, которые, так же как целлюлоза, имеют цепочечное строение, но состоят из остатков галактуроновой кислоты. Волокна льна представляют собой пучки округлых толстостенных трубок с небольшим каналом, содержащим иногда остатки протоплазмы. Эти пучки волокон тянутся параллельно оси стебля по всей его длине. В среднем в стебле льна содержится 300—700 элементарных волокон, которые образуют 20—30 пучков с числом элементарных волокон в каждом из них от 15 до 24. Волокна склеены в пучки пектиновыми веществами. Если пектиновые вещества удалить полностью, то пучок распадется на отдельные элементарные волокна.

Содержание нецеллюлозных компонентов в волокнах льна может достигать 30 %. Особенности строения аморфной матрицы из нецеллюлозных компонентов также сильно влияют на механические свойства волокон.

Аморфная матрица наиболее массивной вторичной клеточной стенки состоит, главным образом, из гемицеллюлоз и лигнина и имеет сетчатое строение. Пространственная структура матрицы представляет собой суперпозицию трех сеток: сетки, образуемой водородными связями и силами физического взаимодействия (Н-сетка); сетки, образуемой валентными связями между лигнином и нецеллюлозными углеводами (лигноуглеводная сетка); сетки, образуемой за счет структуры лигнина. Дополнительную связь между компонентами создают механические зацепления сегментов макромолекул.

На данном этапе исследования нами был определен химический состав комплексных льноволокна зеленой степени зрелости по методикам, подробно описанным в [2—4].

В табл. 5 приведены результаты химического анализа льноволокна с влажностью 3,48 % и плотностью 1,60 г/см³, а также данные, полученные для зрелого волокна того же сорта (см.: [2]).

Таблица 5

Содержание нецеллюлозных компонентов в комплексном льноволокне зеленой и желто-зеленой степени зрелости, мас. %

Спелость	Гемицеллюлоза	Воскообразные вещества	Пектиновые вещества	Лигнин
Зеленая	5,97	8,63	3,29	1,76
Зелено-желтая [2]	9,0	6,0	4,0	2,3

Из табл. 5 видно, что по мере созревания в комплексном льноволокне увеличивается количество гемицеллюлоз и лигнина, что, по-видимому, и определяет прочностные свойства льноволокна. Однако для лучшей оценки прочностных и прядильных свойств льноволокна необходимо более полное изучение химического строения его нецеллюлозной матрицы в зависимости от сроков сбора льна, что и является целью нашего дальнейшего исследования.

Библиографический список

1. *Иванов А. Н.* Физико-химические основы приготовления льнотресты: Дис. ... д-ра техн. наук. Кострома, 1989. 535 с.
2. *Иванов А. Н., Гурусова А. А.* Исследование структуры волокон льна различных селекционных сортов // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 1986. № 2. С. 29—317.
3. *Иванов А. Н., Гурусова А. А.* Оценка качества льняных волокон на ранних этапах селекции физико-химическими методами. М.: ВАСХНИЛ, 1988. 28 с.
4. *Иванов А. Н., Исмаилова И. А., Осипова М. В.* К вопросу о количественном методе анализа лигнина льна // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 1982. № 1. С. 23—26
5. *Кричевский Г. Е.* Химическая технология текстильных материалов: Учеб. пособие для вузов: В 3 т. М.: Химия, 2000. Т. 1. 436 с.
6. *Лебедев Я. Л., Егоров М. Е., Ковалев В. Б. и др.* Методические указания по проведению технологической оценки льносолумы и опытов по первичной обработке льна. Торжок: ВНИИЛ, 1974. 54 с.
7. *Тихвинский С. Ф.* Улучшение качества прядильного волокна. Л.: Колос, 1978.

УДК 541.8

А. А. Зайцев, В. Н. Афанасьев

ВКЛАД ИОН-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ ГИББСА СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопрос о влиянии ближайшего окружения ионов в растворах электролитов на их термодинамические свойства является в настоящее время весьма актуальным. Выяснилось [1, 2, 8], что на основании экспериментальных данных имеется возможность определения сольватного числа h (для водных растворов — гидратного числа) от концентрации электролита. В работах [3, 4] было показано, что в области малых концентраций, до значений моляльности $m \approx 0,01$, вкладом от изменений в гидратных оболочках ионов в термодинамические свойства электролитов можно пренебречь, в области средних концентраций, до моляльностей $m \approx 2—5$, его уже нужно непременно учитывать, и в области больших концентраций этот вклад является определяющим.

Для согласования теории и опыта в статьях [4, 5] была предложена зависимость той части свободной энергии Гиббса, которая связана с изменениями, происходящими в гидратных оболочках ионов,

$$\Delta G_2 = \beta N_2 (\Delta h)^{3/2}, \quad (1)$$

где N_2 — число молекул электролита, Δh — изменение гидратного числа по отношению к случаю бесконечного разбавления, β — коэффициент, не зависящий от концентрации. Формула (1) позволила, при предположении зависимости диэлектрической постоянной растворителя от Δh , принять следующее соотношение:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0} (1 + \alpha \Delta h), \quad (2)$$

и из условий минимума свободной энергии Гиббса получить формулу зависимости гидратного числа от концентрации x_2 , хорошо согласующуюся с опытом в области малых концентраций:

$$h = h_0 - Kx_2. \quad (3)$$

Построение теории при использовании соотношения (1) дает возможность в области малых и средних концентраций согласовывать теорию и опыт, о чем можно судить по совпадению расчетных и экспериментальных значений активностей водных растворов электролитов. Поскольку при боль-

ших концентрациях, как показано в [4, 5], основной вклад в свободную энергию Гиббса дает член ΔG_2 , важным является вопрос о точном установлении зависимости ΔG_2 от концентрации и о теоретическом обосновании подобной зависимости. В области больших концентраций, за пределами границы полной сольватации (см.: [3]), связь Δh и x_2 вытекает из условия баланса числа частиц в виде

$$\Delta h = h_0 + 1 - \frac{1}{x_2}. \quad (4)$$

Для теоретического установления зависимости ΔG_2 от Δh привлечены следующие соображения. Как следует из различных оценок, так называемый энтропийный вклад в ΔG_2 достаточно мал по сравнению с энергетическим вкладом, поэтому нужно выяснить вопрос о зависимости энергии сольватной оболочки от числа содержащихся в ней ионов. Диполи сольватной оболочки создают вокруг каждого иона сферу, заряженную противоположным иону знаком. Энергия электростатического притяжения иона с диполями сольватной оболочки должна быть пропорциональна числу диполей h . Нужно еще принять во внимание энергию электростатического отталкивания диполей, пропорциональную h^2 . Из ультразвуковых исследований электролитов следует, что плотность и сжимаемость растворителя, входящего в сольватные оболочки, другие, чем «свободного» растворителя, это значит, что должна существовать еще неэлектростатическая часть энергии взаимодействия частиц в гидратной оболочке. Если неэлектростатические силы являются силами ближнего действия, то их энергия пропорциональна h , если дальнего действия — то h^2 . Таким образом, в выражении для энергии сольватной оболочки должны содержаться члены, пропорциональные h и пропорциональные h^2 , следовательно, их вклад в изменение свободной энергии ΔG_2 будет иметь вид

$$\Delta G_2 = (\delta h + \beta h^2 - \delta h_0 - \beta h_0^2) \cdot N_2, \quad (5)$$

где δ и β — постоянные, характерные для данного раствора, N_2 — число молекул электролита.

Принимая во внимание, что для случая бесконечного разбавления $\Delta G = \Delta G_2$ и $h = h_0$, из условия минимума свободной энергии Гиббса будем иметь

$$\frac{\partial \Delta G_2}{\partial \Delta h} = 0 \text{ при } h = h_0. \quad (6)$$

Из (5) и (6) получим

$$\delta + 2\beta h_0 = 0. \quad (7)$$

Подстановка δ из (7) в (5) приводит к следующей зависимости ΔG_2 от Δh

$$\Delta G_2 = \beta N_2 (\Delta h)^2. \quad (8)$$

Как видно, общие теоретические соображения приводят к формуле (8), несколько отличающейся от ранее использованной формулы (1). Соответст-

венно, следует выяснить, как будет согласовываться формула (2) с экспериментальными результатами.

В области высоких концентраций, где основной вклад в свободную энергию вносит член ΔG_2 , нами было проведено сопоставление хода опытных зависимостей активностей от концентрации для ряда электролитов с зависимостями, найденными исходя из формулы (8). Оказалось, что соответствующие кривые идут подобным образом и подбором коэффициентов можно их достаточно хорошо совместить.

Возникает вопрос, как должна выглядеть теория в области средних концентраций, когда вместо соотношения (1), использованного в работах [4, 5], будет взята формула (8). Для того чтобы при малых концентрациях из условия минимума свободной энергии вытекала следующая из опыта зависимость (3), выражение (2) должно быть теперь заменено на

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(1 + \alpha (\Delta h)^{3/2} \right). \quad (9)$$

Применяя в дальнейшем ту же методику, которая была использована в работах [4, 5], для логарифма коэффициента активности f^\pm получим соотношение

$$\begin{aligned} \lg f^\pm = & - \frac{e^3 \left(1 + \alpha \left(K \frac{18}{1000} y \right)^{3/2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{2\pi}{V_0 kT}} \left(\frac{18}{1000} \right)^{1/2}}{\varepsilon_0^{3/2} kT \left(1 + r_0 \chi_0 \left(1 + \alpha \left(K \frac{18}{1000} y \right)^{3/2} \right)^{1/2} \right)^2} \cdot 2.303 \\ & + \frac{4e^3 \alpha}{3\varepsilon_0^{3/2} kT} K^{3/2} \left(\frac{18}{1000} \right)^{1/2} y^2 \frac{1}{2.303}. \end{aligned} \quad (10)$$

В выражении (10) α и K — постоянные, фигурирующие в соотношениях (9) и (3), коэффициент β исключен путем использования условия минимума свободной энергии:

$$\chi_0 = \left(\frac{4\pi e}{\varepsilon_0 kT} \left(\sum \rho_a Z_a^2 \right) \right)^{1/2}, \quad (11)$$

где ρ_a — плотность числа частиц ионов сорта a ; Z_a — заряд в атомных единицах; V_0 — объем моля растворителя; $y = \frac{m}{1 + \frac{18}{1000} m}$; r_0 — радиус иона.

Соотношение (10) можно представить в виде

$$\lg f^\pm = - \frac{Ay^{1/2} (1 + y^{3/2} \varphi)^{3/2}}{\left(1 + r_0 B y^{1/2} (1 + y^{3/2} \varphi)^{1/2} \right)^2} + b \varphi y^2, \quad (12)$$

где $\varphi = \alpha \left(K \frac{18}{1000} \right)^{3/2}$; A , B и b не зависят от растворенного вещества и определяются из формулы (10).

Для водных растворов электролитов при температуре 298,15 K, переходя к коэффициенту активности γ , выраженному в моляльной шкале ($\gamma^{\pm} = f^{\pm} / (1 + 0,018)$), приходим к соотношению:

$$\lg \gamma^{\pm} = - \frac{0,507 y^{1/2} (1 + \varphi y^{3/2})^{3/2}}{\left(1 + 0,3287 r_0 y^{1/2} (1 + \varphi y^{3/2})^{1/2} \right)^2} + 0,383 \varphi y^2 - \lg(1 + 0,018 m). \quad (13)$$

Значения r_0 в (13) нужно подставлять в ангстремах. Нами были проведены расчеты $\lg \gamma^{\pm}$ по формуле (13) для водного раствора хлорида натрия. Из данных ультразвуковых исследований для r_0 следует значение порядка 2÷3 ангстрем, в соответствии с чем было принято $r_0 B = 0.7$. Подходящим значением параметра φ оказалось $\varphi = 0,06$. В таблице приведены данные расчета в сравнении с экспериментальными величинами, взятыми из [7].

**Сравнение расчетных и экспериментальных значений $\lg \gamma^{\pm}$
для водного раствора NaCl при температуре 298,15 K**

Моляльность (m)	$\lg \gamma^{\pm}$	
	Эксперимент [7]	Расчет (13)
0,001	-0,01547	-0,0154
0,002	-0,0214	-0,0213
0,005	-0,0325	-0,0325
0,01	-0,0443	-0,0444
0,02	-0,0595	-0,0595
0,05	-0,0851	-0,0852
0,1	-0,108	-0,108
0,2	-0,134	-0,133
0,5	-0,167	-0,164
1,0	-0,182	-0,174
2,0	-0,175	-0,162
5,0	-0,0585	-0,00523

Как следует из данного расчета, результаты, полученные с применением формулы (8) для низких и средних концентраций, достаточно хорошо соответствуют эксперименту, как и с применением формулы (1) (см.: [4, 5]). Поскольку теоретическое обоснование приводит к зависимости (8), по-видимому, именно ее следует предпочесть для дальнейшего развития теории электролитов. Коэффициент β в формуле (8) может быть найден из опытных значений активности. Он характеризует, как видно из его определения, все ионы, на которые распадается молекула электролита в растворе. Между тем для расчета процессов, происходящих в растворах, очень важно знать индивидуальные характеристики отдельных ионов. Рассмотрим вопрос о связи

коэффициента β с коэффициентами, характеризующими отдельные ионы A и B , когда молекула в растворе распадается на два иона. Применяя к каждому из ионов формулу (8), будем иметь

$$\Delta G_2 = N_2 \beta \Delta h^2 = N_2 \beta_A \Delta h_A^2 + N_2 \beta_B \Delta h_B^2. \quad (14)$$

При этом

$$\Delta h = \Delta h_A + \Delta h_B. \quad (15)$$

Соотношение между изменениями сольватных чисел Δh_A и Δh_B найдем из условия минимума ΔG_2 по отношению к перераспределению молекул растворителя в гидратных оболочках ионов при постоянном значении Δh .

Таким образом, получим

$$\Delta h_A = \frac{\beta_B}{\beta_A + \beta_B} \Delta h, \quad \Delta h_B = \frac{\beta_A}{\beta_A + \beta_B} \Delta h. \quad (16)$$

Подстановка (16) в (14) приводит к следующей формуле связи коэффициентов β_A , β_B и β :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_A} + \frac{1}{\beta_B}. \quad (17)$$

Энергия сольватных оболочек, очевидно, должна учитываться при расчете энергии сольватации, под которой понимается выигрыш свободной энергии, получаемый при переносе моля исследуемых ионов в данный растворитель при бесконечном разбавлении [6]. По методу Борна для расчета энергии сольватации нужно учитывать разность энергии электрического поля ионов, находящихся в вакууме и в растворе с диэлектрической постоянной ϵ , что приводит к соотношению

$$-\Delta G_S = N_A \frac{Z_i e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (18)$$

где Z_i и r_i — заряд и радиус иона с индексом i .

Найденное на основании формулы (18) выражение для энтальпии сольватации ΔH_S (формула Борна—Бьеррума [6]) может быть сопоставлено с опытом. Такое сопоставление показывает, что рассматриваемые по Борну величины ΔH_S значительно выше соответствующих экспериментальных значений.

Для согласования теории и опыта принимают, что изменения, происходящие в растворе вблизи иона, можно учесть, введя для пространства, лежащего в области гидратной оболочки, диэлектрическую постоянную ϵ_{0h} [6], что приводит к соотношению

$$-\Delta G_S = \frac{Z_i e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{0h}}\right) + \frac{1}{\rho_{0h}} \left(\frac{1}{\epsilon_{0h}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right) N_A, \quad (19)$$

где ρ_{0h} — радиус до которого нужно считать $\varepsilon = \varepsilon_{0h}$. Недостатком этого подхода является неопределенность параметров ε_{0h} и ρ_{0h} . Использование подхода, приводящего к формуле (5), позволяет найти изменение свободной энергии гидратной оболочки после введения в растворитель ионов для случая бесконечного разбавления в виде

$$\Delta G_{2,0} = -\beta h_0^2 N_2. \quad (20)$$

Считая, что вне гидратной оболочки данного иона, радиус гидратной сферы которого обозначим ρ_i , можно использовать метод, предложенный Борном:

$$-\Delta G_{S,i} = \left(\beta_i h_{0,i}^2 + \frac{Z_i e^2}{4\pi \varepsilon_0 \rho_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right) N_A, \quad (21)$$

где значения радиусов гидратных оболочек ионов можно определить исходя из данных опытов по ультразвуковым исследованиям раствора.

Ориентировочный расчет, произведенный нами для суммы ΔG_S ионов натрия и хлора в водном растворе, показал хорошую применимость данного подхода. Однако для точного расчета энергии гидратации отдельных ионов требуется знание их характеристик — параметров β_i и $h_{0,i}$, тогда как из экспериментов можно найти лишь величины β и h_0 , относящиеся ко всей молекуле электролита.

Задача определения индивидуальных характеристик отдельных ионов является фундаментальной для теории электролитов, решение которой необходимо для правильного расчета процессов в растворах. Решению этой задачи может способствовать использование введенных нами соотношений (16) и (17).

Библиографический список

1. Афанасьев В. Н., Устинов А. Н. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 463—471.
2. Афанасьев В. Н., Зайцев А. А., Тюнина Е. Ю., Устинов А. Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1239—1244.
3. Зайцев А. А., Афанасьев В. Н. // Вестн. Иван. гос. ун-та. Биология. Химия. Физика. Математика. 2007. Вып. 3. С. 48—54.
4. Зайцев А. А., Афанасьев В. Н. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 5. С. 926—933.
5. Зайцев А. А., Афанасьев В. Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 1039—1043.
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. С. 623.
7. CRC Handbook of Chemistry and Physics, electronic version of the 81st Edition of the Handbook. <http://www.lib.utexas.edu/indexes/titles.html?id=103>
8. Onori G. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 89. № 1. P. 516—519.

УДК 512.54

А. А. Толстомятов, М. Е. Гришко

БЫСТРЫЙ АЛГОРИТМ КОДИРОВАНИЯ И ДЕКОДИРОВАНИЯ ПОЛЯ КРАТНОСТИ ОДНИМ ЧИСЛОМ ПРИ БУЛЕВОМ СЖАТИИ ФАЙЛОВ

Задаче сжатия дискретной информации без потерь, рассмотренной еще Шенноном, также посвящены работы [1, 2]. Подход, указанный в работе [2], основан на разбиении исходного файла на кортежи длины n и объединении их в буферы. Код каждого буфера состоит из трех полей:

а) поля принадлежности, показывающего, какие из 2^n кортежей входят в данный буфер;

б) поля кратности, которое показывает, сколько раз каждый кортеж входит в буфер;

в) поля порядка, дающего информацию о том, как кортежи расставлены внутри буфера.

Самым сложным получился алгоритм построения кода поля кратности. Изначально предлагалось кодировать поля кратности двумя числами [3, 4]. В [5] также была рассмотрена возможность представить код поля кратности одним числом, но сам алгоритм построен не был.

В настоящей работе построен алгоритм, реализующий данную возможность.

1. Постановка задачи

Разобьем исходный файл на кортежи, которые впоследствии объединим в буферы. Рассмотрим один из них.

Пусть буфер содержит m кортежей, s из них различны, $1 < s \leq m$. Тогда последовательность n_1, n_2, \dots, n_s , где n_k — число, определяющее, сколько раз входит k -й кортеж в буфер ($k = 1, 2, \dots, s$), будем называть типом повторов.

При этом выполнено соотношение

$$\sum_{k=1}^s n_k = m. \quad (1)$$

Все типы повторов образуют упорядоченную таблицу, однозначно определяемую при фиксированных m и s . Она имеет вид

$$\begin{array}{l} 1. n_k = 1, \quad n_s = m - s + 1, \quad k = 1, 2, \dots, s - 1, \\ 2. n_k = 1, \quad n_{s-1} = 2, n_s = m - s, \quad k = 1, 2, \dots, s - 2, \\ \dots \\ C_{m-1}^{s-1}. \quad n_1 = m - s + 1, \quad n_k = 1, \quad k = 2, \dots, s. \end{array} \quad (2)$$

Длину таблицы для заданных m и s можно рассчитать по формуле

$$C_{m-1}^{s-1} = \frac{(m-1)!}{(m-s)!(s-1)!}. \quad (3)$$

© Толстомятов А. А., Гришко М. Е., 2009

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-07-00155)

Тогда длина кода поля кратности L , если задавать его номером вышеописанной таблице, будет равна

$$L = \{ \log_2 C_{m-1}^{s-1} \}. \quad (4)$$

Задача кодирования поля кратности состоит в том, чтобы по исходному типу повторов найти номер этого типа повторов в таблице (2).

Задача декодирования заключается в том, чтобы по заданным m, s , а также номеру в таблице (2) восстановить тип повторов.

2. Структура таблицы типов повторов

Чтобы описать структуру таблицы (2), необходимо учитывать следующее.

1. Таблица типов повторов однозначно определяется m и s .

2. Таблица типов повторов содержит C_{m-1}^{s-1} строк.

3. Таблица делится на блоки вида

$$N_{n_1^i}, N_{n_1^i n_2^i}, N_{n_1^i n_2^i n_3^i}, \dots, N_{n_1^i \dots n_s^i},$$

где $n_1^i, n_2^i, \dots, n_s^i$ — последовательность чисел кратности в i -й строке.

Приведем пример деления таблицы типов повторов на блоки. Пусть $m = 8, s = 5$. Используя формулу (3) найдем длину таблицы: $C_5^3 = 35$. Сама таблица будет иметь следующий вид.

Таблица 1. Типы повторов для $m = 8, s = 5$

1. 1+1+1+1+4	10. 1+1+4+1+1	19. 1+3+2+1+1	28. 2+2+1+2+1
2. 1+1+1+2+3	11. 1+2+1+1+3	20. 1+4+1+1+1	29. 2+2+2+1+1
3. 1+1+1+3+2	12. 1+2+1+2+2	21. 2+1+1+1+3	30. 2+3+1+1+1
4. 1+1+1+4+1	13. 1+2+1+3+1	22. 2+1+1+2+2	31. 3+1+1+1+2
5. 1+1+2+1+3	14. 1+2+2+1+2	23. 2+1+1+3+1	32. 3+1+1+2+1
6. 1+1+2+2+2	15. 1+2+2+2+1	24. 2+1+2+1+2	33. 3+1+2+1+1
7. 1+1+2+3+1	16. 1+2+3+1+1	25. 2+1+2+2+1	34. 3+2+1+1+1
8. 1+1+3+1+2	17. 1+3+1+1+2	26. 2+1+3+1+1	35. 4+1+1+1+1
9. 1+1+3+2+1	18. 1+3+1+2+1	27. 2+2+1+1+2	

Первое деление таблицы на блоки вида N_{n_1} дает четыре типа блоков с $n_1 = 1, 2, 3, 4$.

Таблица 2. Блок N_1

1. 1+1+1+1+4	6. 1+1+2+2+2	11. 1+2+1+1+3	16. 1+2+3+1+1
2. 1+1+1+2+3	7. 1+1+2+3+1	12. 1+2+1+2+2	17. 1+3+1+1+2
3. 1+1+1+3+2	8. 1+1+3+1+2	13. 1+2+1+3+1	18. 1+3+1+2+1
4. 1+1+1+4+1	9. 1+1+3+2+1	14. 1+2+2+1+2	19. 1+3+2+1+1
5. 1+1+2+1+3	10. 1+1+4+1+1	15. 1+2+2+2+1	20. 1+4+1+1+1

Таблица 3. Блок N_2

1. 2+1+1+1+3	4. 2+1+2+1+2	7. 2+2+1+1+2	9. 2+2+2+1+1
2. 2+1+1+2+2	5. 2+1+2+2+1	8. 2+2+1+2+1	10. 2+3+1+1+1
3. 2+1+1+3+1	6. 2+1+3+1+1		

Таблица 4. Блок N_3

1. 3+1+1+1+2	2. 3+1+1+2+1	3. 3+1+2+1+1	4. 3+2+1+1+1
--------------	--------------	--------------	--------------

Таблица 5. Блок N_4

1. 4+1+1+1+1

Второе деление блоков вида N_{n_1} на блоки вида $N_{n_1 n_2}$ дает подблоки

для $n_1 = 1$ и $n_2 = 1, 2, 3, 4$

для $n_1 = 2$ и $n_2 = 1, 2, 3$

для $n_1 = 3$ и $n_2 = 1, 2$.

Таблица 6. Блок N_{11}

1. 1+1+1+1+4	4. 1+1+1+4+1	7. 1+1+2+3+1	9. 1+1+3+2+1
2. 1+1+1+2+3	5. 1+1+2+1+3	8. 1+1+3+1+2	10. 1+1+4+1+1
3. 1+1+1+3+2	6. 1+1+2+2+2		

Таблица 7. Блок N_{12}

1. 1+2+3+1+1	3. 1+2+1+2+2	5. 1+2+2+1+2	6. 1+2+2+2+1
2. 1+2+1+1+3	4. 1+2+1+3+1		

Таблица 8. Блок N_{13}

1. 1+3+1+1+2	2. 1+3+1+2+1	3. 1+3+2+1+1
--------------	--------------	--------------

Таблица 9. Блок N_{14}

1. 1+4+1+1+1

Таблица 10. Блок N_{21}

1. 2+1+1+1+3	3. 2+1+1+3+1	5. 2+1+2+2+1	6. 2+1+3+1+1
2. 2+1+1+2+2	4. 2+1+2+1+2		

Таблица 11. Блок N_{22}

1. 2+2+1+1+2	2. 2+2+1+2+1	3. 2+2+2+1+1
--------------	--------------	--------------

Таблица 12. Блок N_{23}

1. 2+3+1+1+1

Таблица 13. Блок N_{31}

1. 3+1+1+1+2	2. 3+1+1+2+1	3. 3+1+2+1+1
--------------	--------------	--------------

Таблица 14. Блок N_{32}

1. 3+2+1+1+1

Третье деление блоков вида $N_{n_1 n_2}$ на блоки вида $N_{n_1 n_2 n_3}$ дает подблоки

для $n_1 = 1, n_2 = 1$ и $n_3 = 1, 2, 3, 4$;

для $n_1 = 1, n_2 = 2$ и $n_3 = 1, 2, 3$;

для $n_1 = 1, n_2 = 3$ и $n_3 = 1, 2$.

для $n_1 = 2, n_2 = 1$ и $n_3 = 1, 2, 3$.

для $n_1 = 2, n_2 = 2$ и $n_3 = 1, 2$.

для $n_1 = 3, n_2 = 1$ и $n_3 = 1, 2$.

Таблица 15. Блок N_{111}

1. 1+1+1+1+4	2. 1+1+1+2+3	3. 1+1+1+3+2	4. 1+1+1+4+1
--------------	--------------	--------------	--------------

Таблица 16. Блок N_{112}

1. 1+1+2+1+3	2. 1+1+2+2+2	3. 1+1+2+3+1
--------------	--------------	--------------

Таблица 17. Блок N_{113} 1. $1+1+3+1+2$ 2. $1+1+3+2+1$ **Таблица 18.** Блок N_{121} 1. $1+2+1+1+3$ 2. $1+2+1+2+2$ 3. $1+2+1+3+1$ **Таблица 19.** Блок N_{122} 1. $1+2+2+1+2$ 2. $1+2+2+2+1$ **Таблица 20.** Блок N_{123} 1. $1+2+3+1+1$ **Таблица 21.** Блок N_{131} 1. $1+3+1+1+2$ 2. $1+3+1+2+1$ **Таблица 22.** Блок N_{132} 1. $1+3+2+1+1$ **Таблица 23.** Блок N_{211} 1. $2+1+1+1+3$ 2. $2+1+1+2+2$ 3. $2+1+1+3+1$ **Таблица 24.** Блок N_{212} 1. $2+1+2+1+2$ 2. $2+1+2+2+1$ **Таблица 25.** Блок N_{213} 1. $2+1+3+1+1$ **Таблица 26.** Блок N_{221} 1. $2+2+1+1+2$ 2. $2+2+1+2+1$ **Таблица 27.** Блок N_{222} 1. $2+2+2+1+1$ **Таблица 28.** Блок N_{311} 1. $3+1+1+1+2$ 2. $3+1+1+2+1$ **Таблица 29.** Блок N_{312} 1. $3+1+2+1+1$

Четвертое деление таблицы на блоки дает подблоки

для $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1$ и $n_4 = 1, 2, 3, 4$;для $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 2$ и $n_4 = 1, 2, 3$;для $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 3$ и $n_4 = 1, 2$.для $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1$ и $n_4 = 1, 2, 3$.для $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 2$ и $n_4 = 1, 2$.

для $n_1 = 1, n_2 = 3, n_3 = 1$ и $n_4 = 1, 2$.

для $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 1$ и $n_4 = 1, 2, 3$.

для $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 2$ и $n_4 = 1, 2$.

для $n_1 = 2, n_2 = 2, n_3 = 1$ и $n_4 = 1, 2$.

для $n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 1$ и $n_4 = 1, 2$.

Таблица 30. Блок N_{1111}

1. $1+1+1+1+4$

Таблица 31. Блок N_{1112}

1. $1+1+1+2+3$

Таблица 32. Блок N_{1113}

1. $1+1+1+3+2$

Таблица 33. Блок N_{1114}

1. $1+1+1+4+1$

Таблица 34. Блок N_{1121}

1. $1+1+2+1+3$

Таблица 35. Блок N_{1122}

1. $1+1+2+2+2$

Таблица 36. Блок N_{1123}

1. $1+1+2+3+1$

Таблица 37. Блок N_{1131}

1. $1+1+3+1+2$

Таблица 38. Блок N_{1132}

1. $1+1+3+2+1$

Таблица 39. Блок N_{1211}

1. $1+2+1+1+3$

Таблица 40. Блок N_{1212}

1. $1+2+1+2+2$

Таблица 41. Блок N_{1213}

1. $1+2+1+3+1$

Таблица 42. Блок N_{1221}

1. $1+2+2+1+2$

Таблица 43. Блок N_{1222} 1. $1+2+2+2+1$ **Таблица 44.** Блок N_{1311} 1. $1+3+1+1+2$ **Таблица 45.** Блок N_{1312} 1. $1+3+1+2+1$ **Таблица 46.** Блок N_{2111} 1. $2+1+1+1+3$ **Таблица 47.** Блок N_{2112} 1. $2+1+1+2+2$ **Таблица 48.** Блок N_{2113} 1. $2+1+1+3+1$ **Таблица 49.** Блок N_{2121} 1. $2+1+2+1+2$ **Таблица 50.** Блок N_{2122} 1. $2+1+2+2+1$ **Таблица 51.** Блок N_{2211} 1. $2+2+1+1+2$ **Таблица 52.** Блок N_{2212} 1. $2+2+1+2+1$ **Таблица 53.** Блок N_{3111} 1. $3+1+1+1+2$ **Таблица 54.** Блок N_{3112} 1. $3+1+1+2+1$

На приведенном малоразмерном примере хорошо прослеживается структура таблицы. Основываясь на данном структурном построении, в следующем пункте найдем формулу для вычисления длин блоков.

3. Вычисление длин блоков

Рассмотрим подробнее первое деление таблицы на блоки.

Для каждого подблока вида N_{n_1} n_1 фиксировано. Если обратить внимание на столбцы подблоков данного вида, за исключением первого, где как раз и содержится фиксированное n_1 , несложно увидеть, что они имеют такую же структуру, как и первоначальная таблица, но с другими m и s соответственно.

Сделаем вывод, что для вычисления длины подблоков можно использовать формулу (3), подставив туда m и s , рассчитанные для соответствующих подблоков.

Аналогично можно вычислять длины подблоков вида $N_{n_1 n_2}, N_{n_1 n_2 n_3}$ и так далее.

Тогда для вычисления длины подблока, начинающегося с n_k -го числа кратности, применим формулы

$$L_{n_1 n_2 \dots n_k} = C_{m_k - 1}^{s_k - 1}, \quad (5)$$

$$\text{где } m_k = m - \sum_{i=1}^{k-1} n_i, \quad s_k = s - k + 1 \quad (6)$$

4. Алгоритм кодирования

Пусть заданы m, s , а также тип повторов. Задача кодирования состоит в том, чтобы найти номер в упорядоченной таблице типов повторов, соответствующий исходному типу повторов.

Числа кратности, входящие в заданный тип повторов, обозначим как

$$n_1^*, n_2^*, \dots, n_s^*.$$

Для того чтобы вычислить номер этой последовательности в таблице (2), необходимо рассчитать сумму всех блоков, предшествующих ей. При решении данной задачи воспользуемся формулой

$$N^* = \sum_{n_1=1}^{n_1^*-1} L_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{n_2^*-1} L_{n_1 n_2} + \sum_{n_3=1}^{n_3^*-1} L_{n_1 n_2 n_3} + \dots + \sum_{n_{s-1}=1}^{n_{s-1}^*-1} L_{n_1 n_2 \dots n_{s-1}} + 1 \quad (7)$$

Необходимо учесть, что в случае, когда верхний предел суммы оказывается меньше нижнего, будем сумму считать равной нулю.

Тогда для решения задачи кодирования достаточно подставить в формулу (7) числа кратности исходного типа повторов $n_1^*, n_2^*, \dots, n_s^*$ и вычислить номер N^* , используя выражения (5), (6).

5. Алгоритм декодирования

Пусть заданы m, s , а также номер в таблице (2) N^* . Задача декодирования состоит в том, чтобы по исходным данным восстановить тип повторов $n_1^*, n_2^*, \dots, n_s^*$.

Проведем процедуру восстановления искомого типа повторов поэтапно, начиная n_1 -го и заканчивая n_s -м числом кратности.

1.1. Для определения n_1^* проверим условие

$$\sum_{n_1=1}^{p_1} L_{n_1} > N^* \quad (8)$$

последовательным перебором $p_1 = 1, 2, \dots, m_1 - s_1 + 1$.

1.2. Найдем минимальное p_1 , для которого выполнено условие (8).

1.3. Положим $n_1^* = p_1$.

2.1. Для определения n_2^* проверим условие

$$\sum_{n_1=1}^{n_1^*-1} L_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{p_2} L_{n_1 n_2} > N^* \quad (9)$$

последовательным перебором $p_2 = 1, 2, \dots, m_2 - s_2 + 1$.

2.2. Найдем минимальное p_2 , для которого выполнено условие (9).

2.3. Положим $n_2^* = p_2$.

k.1. Для определения n_k^* проверим условие

$$\sum_{n_1=1}^{n_1^*-1} L_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{n_2^*-1} L_{n_1 n_2} + \dots + \sum_{n_k=1}^{p_k} L_{n_1 n_2 \dots n_k} > N^* \quad (10)$$

последовательным перебором $p_k = 1, 2, \dots, m_k - s_k + 1$.

k.2. Найдем минимальное p_k , для которого выполнено условие (10).

k.3. Положим $n_k^* = p_k$.

s-1.1. Для определения n_k^* проверим условие

$$\sum_{n_1=1}^{n_1^*-1} L_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{n_2^*-1} L_{n_1 n_2} + \dots + \sum_{n_k=1}^{p_k} L_{n_1 n_2 \dots n_k} + \dots + \sum_{n_{s-1}=1}^{p_{s-1}} L_{n_1 n_2 \dots n_{s-1}} = N^* \quad (11)$$

последовательным перебором $p_{s-1} = 1, 2, \dots, m_{s-1} - s_{s-1} + 1$.

s-1.2. Найдем такое p_{s-1} , для которого выполнено условие (11).

s-1.3. Положим $n_{s-1}^* = p_{s-1}$.

s.1. Найдем n_s^* из выражения

$$n_s^* = m - \sum_{i=1}^{s-1} n_i^* \quad (12)$$

На каждом этапе m_k, s_k рассчитываются по формулам (6).

Таким образом, итогом всех произведенных операций будет искомый тип повторов $n_1^*, n_2^*, \dots, n_s^*$.

Рассмотренный алгоритм кодирования поля кратности одним числом обеспечивает минимальную длину кода. За счет деления таблицы на блоки теряется необходимость прохождения таблицы построчно, что значительно сокращает время реализации алгоритма.

Библиографический список

1. Готта В. Д. Введение в алгебраическую теорию информации. М.: Наука, 1995. 112 с.
2. Толстомятов А. А. О структуре дискретной информации и общих условиях ее сжатия // Вестн. Иван. гос. ун-т. 2002. Вып. 3. С. 80—82.
3. Толстомятов А. А. Быстрый алгоритм кодирования и декодирования поля кратности при булевом сжатии файлов // Математика и ее приложения: Журн. Иван. мат. об-ва. 2007. Вып. 1(4). С. 35—46.

4. Толстопятов А. А. Медленный алгоритм кодирования и декодирования поля кратности при булевом сжатии файлов // Там же. С. 47—52.
5. Толстопятов А. А. Возможность кодирования поля кратности одним числом // Там же. 2008. Вып. 1(5). С. 43—52.

УДК 512.54

А. А. Толстопятов, М. Е. Гришко

МЕДЛЕННЫЙ АЛГОРИТМ КОДИРОВАНИЯ И ДЕКОДИРОВАНИЯ ПОЛЯ КРАТНОСТИ ОДНИМ ЧИСЛОМ ПРИ БУЛЕВОМ СЖАТИИ ФАЙЛОВ

В работе [1] предложен подход к сжатию дискретной информации без потерь, основанный на использовании булевых уравнений. Данный подход предполагает, что код сжимаемого файла содержит три поля: вхождения (принадлежности), кратности и порядка. В [2, 3] построены алгоритмы кодирования поля кратности двумя числами: номером типа повторов и номером перестановки. В [4] рассмотрена возможность кодирования поля кратности одним числом. В настоящей работе построен алгоритм, позволяющий построчно генерировать упорядоченную таблицу всех типов повторов и найти номер в этой таблице, соответствующий исходной последовательности чисел кратности. Основным недостатком данного алгоритма можно считать то, что построчная генерация всей таблицы занимает достаточно много времени, поэтому алгоритм и назван медленным.

1. Постановка задачи

Исходный файл разбивается на кортежи по n битов. После этого кортежи объединяются в буферы, вообще говоря, различной длины. Рассмотрим буфер, содержащий m кортежей, s из них различны. Тогда последовательность n_1, n_2, \dots, n_s , где n_k — кратность k -го кортежа, $k = 1, 2, \dots, s$, назовем *типом повторов*. Очевидно, выполнено соотношение

$$\sum_{k=1}^s n_k = m. \quad (1)$$

При фиксируемых m и s все типы повторов образуют упорядоченную таблицу:

$$\begin{aligned} 1. n_k &= 1, & n_s &= m - s + 1, & k &= 1, 2, \dots, s - 1, \\ 2. n_k &= 1, & n_{s-1} &= 2, n_s &= m - s, & k &= 1, 2, \dots, s - 2, \\ C_{m-1}^{s-1} & \cdot & n_1 &= m - s + 1, & n_k &= 1, & k &= 2, \dots, s. \end{aligned} \quad (2)$$

Данная таблица дает все возможные типы повторов чисел кратности при заданных m и s . Длина таблицы вычисляется по известной формуле комбинаторики

© Толстопятов А. А., Гришко М. Е., 2009

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-07-155)

$$C_{m-1}^{s-1} = \frac{(m-1)!}{(m-s)!(s-1)!}, \quad (3)$$

где C_{m-1}^{s-1} — число сочетаний с повторениями из $m-1$ по $s-1$.

Задача кодирования поля кратности заключается в том, чтобы при фиксированных m и s вычислить номер исходного типа повторов в таблице (2). Задача декодирования состоит в восстановлении типа повторов по заданным m , s , а также номеру, соответствующему искомой последовательности чисел кратности в таблице (2).

2. Алгоритм кодирования

1. Введем обозначение.

$N = (n_1, n_2, \dots, n_s)$ — тип повторов при заданном s , а m определится из соотношения (1).

2. Суть алгоритма заключается в том, что из i -й строки упорядоченной таблицы типов повторов генерируется $i+1$ -я строка. Тогда обозначим i -ю строку как $N_i = (n_1^i, n_2^i, \dots, n_s^i)$, $i+1$ -ю строку соответственно — $N_{i+1} = (n_1^{i+1}, n_2^{i+1}, \dots, n_s^{i+1})$.

3. Определим процедуру последовательного генерирования строк таблицы (2). Переход от i -ой строки к $i+1$ -й производится следующим образом.

3.1. Определяется число p первых $n_j^i, j = 1, 2, \dots, p$, которые останутся неизменными при переходе от N_i к N_{i+1} .

3.2. Проверяется условие

$$n_{s-k}^i - 1 = 0 \quad (4)$$

последовательным перебором значений $k = 0, 1, \dots, s-1$.

3.3. Устанавливается минимальное k , при котором условие (4) не выполняется.

3.4. Количество первых неизменных элементов определим как

$$p = s - 2 - \max k, k = 0, 1, \dots, s - 2. \quad (5)$$

3.5. Тогда процедура генерации $i+1$ -й строки из i -й строки имеет вид

$$\begin{aligned} n_k^{i+1} &= n_k^i, k = 1, 2, \dots, p; \\ n_{p+1}^{i+1} &= n_p^i + 1; \\ n_k^{i+1} &= 1, k = p + 2, p + 3, \dots, s - 1; \\ n_s^{i+1} &= m - \sum_{k=1}^{p+1} n_k^{i+1} - s + p + 2. \end{aligned} \quad (6)$$

3.6. Построчная генерация таблицы (2) начинается с первой строки, которая имеет вид

$$N_1 = (n_1^1, n_2^1, \dots, n_s^1),$$

где $n_k^1 = 1, k = 1, 2, \dots, s-1, n_s^1 = m - s + 1$.

3.7. Заканчивается генерация всей таблицы последней строкой вида

$$N_f = (n_1^f, n_2^f, \dots, n_s^f),$$

где $n_1^f = m - s + 1$, $n_k^f = 1$, $k = 2, 3, \dots, s$.

3.8. Каждый раз после перехода от N_i к N_{i+1} необходимо сравнивать полученный тип повторов с исходным, номер которого нужно вычислить.

3.9. Если N_i не совпадает с исходной последовательностью, производим генерацию $i + 1$ -й строки.

3.10. Если же N_i в точности совпадает с исходным типом повторов, тогда номер i -й строки и есть код данного типа повторов в поле кратности.

3. Алгоритм декодирования

Задача декодирования состоит в том, чтобы по известным m , s и номеру в таблице типов повторов восстановить исходный тип повторов

$$N = (n_1, n_2, \dots, n_s).$$

По своей сути он уже рассмотрен в алгоритме кодирования.

Для решения данной задачи производится построчная генерация упорядоченной таблицы типов повторов до строки с номером N . Эта строка и будет исходным типом повторов.

В заключение можно отметить, что предложенный алгоритм кодирования поля кратности одним числом имеет свои недостатки. Основной из них заключается в том, что реализация его на практике требует большого количества времени, особенно это заметно при существенных m и s . Преимуществом алгоритма является простота в программном исполнении.

Библиографический список

1. Толстомятов А. А. О структуре дискретной информации и общих условиях ее сжатия // Вестн. Иван. гос. ун-та. 2002. Вып. 3. С. 80—82.
2. Толстомятов А. А. Быстрый алгоритм кодирования и декодирования поля кратности при булевом сжатии файлов // Математика и ее приложения: Журн. Иван. матем. об-ва. 2007. Вып. 1(4). С. 35—46.
3. Толстомятов А. А. Медленный алгоритм кодирования и декодирования поля кратности при булевом сжатии файлов // Там же. С. 47—52.
4. Толстомятов А. А. Возможность кодирования поля кратности одним числом // Там же. 2008. Вып. 1(5). С. 43—52.



К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА А. И. МАЛЬЦЕВА

В ноябре 2009 года исполняется 100 лет со дня рождения выдающегося математика академика Анатолия Ивановича Мальцева. Его работы в области алгебры и математической логики оказали и продолжают оказывать огромное влияние на развитие этих и сопредельных математических наук. Современные ученые активно используют результаты А. И. Мальцева в своих исследованиях, ссылаются на его работы, учатся по его учебникам и монографиям.

Жизнь и деятельность А. И. Мальцева более 30 лет были тесно связаны с Ивановом, Ивановским государственным педагогическим институтом, математическими сообществами города, с его общественными организациями. Здесь он воспитал большую группу учеников, организовывал и осуществлял многообразную научную, преподавательскую, общественную и просветительскую деятельность. Он избирался от Ивановской области депутатом Верховных Советов РСФСР и СССР нескольких созывов, был председателем Ивановского областного Комитета защиты мира.

После переезда в 1960 году из Иванова в Новосибирск, где начало функционировать Сибирское отделение Академии наук СССР, главной задачей А. И. Мальцева стала организация исследований по алгебре и математической логике в Сибири, и в первую очередь в Новосибирске. Здесь сформировалась — теперь всемирно известная — научная школа академика А. И. Мальцева, интенсивно работающая и в настоящее время. Наряду с крупными учеными, которых А. И. Мальцев «переманил» в Новосибирск из других городов страны, а также его учениками, в том числе из Иванова, эта школа стала пополняться воспитанниками Новосибирского государственного университета. Сейчас практически все сибирские алгебраические и логические кафедры университетов, других высших учебных заведений Сибири и Дальнего Востока сформированы учеными, прошедшими школу Мальцева. Ряд ее воспитанников работают за рубежом в самых престижных научных коллективах. В настоящее время школу

А. И. Мальцева возглавляет его ученик, выпускник НГУ, выдающийся алгебраист и логик академик Ю. Л. Ершов.

Как математик сам А. И. Мальцев воспитывался под руководством крупнейшего ученого современности академика А. Н. Колмогорова. Он был его аспирантом в Московском государственном университете и докторантом в Математическом институте им. В. А. Стеклова АН СССР. Он всю жизнь поддерживал связь с Андреем Николаевичем. Однако, как говорил сам А. Н. Колмогоров, Мальцев приехал к нему с уже сложившимся замыслом работы по математической логике. В это время А. И. Мальцевым был доказан самый знаменитый его результат — *локальная теорема* (которую часто называют теоремой компактности). Эта теорема оказалась одним из самых сильных инструментов в исследованиях как по самой математической логике, так и по алгебре, топологии и другим математическим наукам.

Зарубежные математики довольно долгое время, применяя эту локальную теорему, не ссылались на А. И. Мальцева, потому что они не могли прочитать его работы, напечатанные на русском языке в недоступных для них журналах. Например, важная работа «Об одном общем методе получения локальных теорем теории групп» напечатана в «Ученых записках» Ивановского государственного педагогического института в 1941 году.

Широкое мировое признание локальной теоремы А. И. Мальцева и ее доказательства началось с книг и статей крупного логика А. Робинсона. (См., например, его доклад на Международном конгрессе по логике, методологии и философии науки в Стэнфорде (США) в 1960 году; текст этого доклада — «Последние достижения в теории моделей» — на русском языке можно прочитать в сборнике статей «Математическая логика и ее применения», изданном в 1965 году. Или другой пример — книга А. Робинсона «Introduction to model theory and to the metamathematics of algebra», опубликованная в 1963 году; русский перевод — «Введение в теорию моделей и метаматерику алгебры» — был издан в 1967 году.) Мне приходилось встречаться с А. Робинсоном и другими крупными учеными-логиками — А. Тарским, Л. Хенкиным, Дж. Робинсоном... Они всегда отмечали огромное значение для математики работ А. И. Мальцева, их насыщенность новыми идеями и методами. В 1971 году были изданы на английском языке избранные труды А. И. Мальцева под названием «The metamathematics of algebraic systems». Наши зарубежные коллеги смогли ознакомиться с многообразием работ и научных результатов А. И. Мальцева, его математическими интересами.

Ниже я попробую кратко объяснить содержание и значение результатов А. И. Мальцева, в том числе и этой замечательной локальной теоремы.

В свои ранние годы А. И. Мальцев провел многие важнейшие исследования в области алгебры. Им плодотворно изучались теории таких классических образований, как группы, кольца и поля. Эти математические объекты возникли в XIX веке. Их изучение бурно развивалось в течение всего XX века, да и сейчас они привлекают внимание многих ученых. Они нашли широкое применение в других естественных науках, в первую очередь в физике и кристаллографии. В связи с дифференциальными уравнениями и развитием топологии математики стали изучать так называемые группы Ли (непрерывные группы). В этом направлении было много нерешенных вопросов. Л. С. Понтрягину, А. И. Мальцеву и другим уче-

ным удалось разрешить часть этих проблем. В 1946 году А. И. Мальцеву была присуждена Государственная премия за исследования в области теории групп Ли.

Отметим лишь несколько результатов А. И. Мальцева в этих направлениях: решение проблемы Ван-дер-Вардена о существовании колец без делителей нуля, не вложимых в тело; доказательство финитной аппроксимируемости свободной группы; нахождение необходимых и достаточных условий для существования точных линейных представлений групп и алгебр Ли; решение проблемы Картана о сопряженности максимальных компактных подгрупп связной группы Ли. В 1948 году А. И. Мальцев написал книгу «Основы линейной алгебры», которая стала одним из базовых учебников по линейной алгебре. По этой книге учились многие математики нашей страны.

Отталкиваясь от однотипных результатов в теории групп, колец, полей, топологических систем, универсальных алгебр и других конкретных математических структур, А. И. Мальцев приходит к идее развития общей теории систем. Он по праву является родоначальником нового направления на стыке многих математических наук. Это — теория алгебраических систем или, как иногда ее называют, теория моделей.

Основными объектами изучения в теории алгебраических систем являются различные системы математических структур и их свойства, которые можно сформулировать и записать на каком-либо логическом языке. Прилагательное «алгебраическое» здесь присутствует главным образом по историческим причинам, потому что такой подход и апробация результатов первоначально применялись в алгебре. Теперь же основой рассматриваемых алгебраических систем могут быть множества объектов любой природы, наделенные некоторым списком предикатов (отношений) и функций. Эти предикаты и функции считаются основными. С помощью логических средств теперь можно получать и другие предикаты и функции на данном множестве объектов; их принято считать производными, или определяемыми, из основных.

Символы основных предикатов и функций зафиксированы в некотором списке, называемом сигнатурой. Это позволяет нам высказывать такие, например, фразы: «возьмем алгебраическую систему данной сигнатуры», или «пусть у нас есть две модели одной сигнатуры», или даже «рассмотрим класс всех алгебраических систем данной сигнатуры». Здесь имеется в виду, что на рассматриваемых множествах отношения и функции хотя и обозначены одинаково, но имеют каждый раз свой смысл, присущий именно данной алгебраической системе.

Идя дальше, мы можем на основе сигнатурных символов с помощью логических средств строить логические формулы. Если смотреть на такую формулу пока только синтаксически, т. е. на то, как она построена, то говорить о каком-то ее значении не приходится. Однако мы можем придавать ей определенное значение, если соотносить ее с конкретной алгебраической системой. Действительно, в таком случае сигнатурные символы имеют свой специфический смысл, а логическое строение формул будет способно выразить различные свойства объектов этой алгебраической системы. Весь вопрос теперь состоит в следующем: выполняется ли данное свойство на данной алгебраической системе или нет. В первом случае мы говорим, что данная формула *выполняется* на данной алгебраической системе, которая является *моделью* для этой формулы, а

во втором — *опровергается* (не выполняется) на данной системе. Конечно, формула, выполняющаяся на какой-либо системе, отличает ее от тех систем, на которых эта формула опровергается. Так с помощью формул или систем формул появляется возможность специализировать алгебраические системы: выбрав некую систему формул, мы можем исследовать тот класс алгебраических систем, на которых выполняются все эти формулы. Или, наоборот, зафиксировав класс алгебраических систем, можно спросить себя, какие логические формулы выполняются на всех выбранных системах.

Великий философ, математик и логик Г. Лейбниц мечтал о создании такого искусственного языка, на котором математики различных направлений могли бы общаться. И главная особенность такого языка должна проявляться в том, что верность или неверность каких-либо математических утверждений можно узнавать внутри этого языка, не обращая к нашим интуитивным (а значит, изначально неточным!) представлениям. Современная логика имеет некий вариант такого языка — узкое исчисление предикатов и функций (УИП). На этом языке возможно выразить утверждения довольно значительного и существенного фрагмента математики. Заметим, кстати, что легко найти и утверждения, невыразимые в УИП; это связано с ограниченностью правил, по которым строятся формулы УИП (об этом сигнализирует прилагательное «узкое»). Для выражения таких утверждений необходимы логики более высоких ступеней. Несмотря на это, в дальнейшем мы всегда будем иметь дело с УИП, не оговаривая это каждый раз.

Теперь рассмотрим следующую задачу: по данной формуле A постараться построить тот «мир объектов», т. е. алгебраическую систему M , на котором формула A выполняется. Сама формула может быть и довольно простой, чтобы такое построение было осуществлено, но и достаточно замысловатой. В последнем случае построение M будет сопряжено со значительными трудностями, а в ряде случаев и просто не осуществимо. Оказывается, что никакого эффективного способа (алгоритма) для определения выполнимости формул УИП для почти всех сигнатур не существует. Так что, приступая к сформулированной задаче, мы заранее почти никогда не будем знать, сумеем мы ее решить или нет.

Еще большую трудность доставит нам построение алгебраической системы, на которой выполняются две заданные формулы A и B . Может быть, мы сможем легко и быстро построить системы M и N , где выполняются отдельно A и B соответственно. Но системы M и N могут оказаться совсем разной природы и свойства одной из систем могут препятствовать выполнению свойств другой системы. Правда, в логике имеется довольно простой способ свести эту задачу для двух (и вообще конечного числа) формул к задаче для одной формулы: формула $A \& B$ выполнима в том и только том случае, когда выполняются обе формулы A и B (логический знак $\&$ соответствует союзу «и»).

Принципиальную трудность доставит нам случай бесконечного числа формул, например $\mathbf{A} = \{A_0, A_1, A_2, \dots\}$. Здесь нам не удастся свести дело к какой-нибудь одной формуле; у нас нет возможности строить формулы бесконечной длины. Как же быть?

Ответ дает *локальная теорема* А. И. Мальцева (точнее, один из ее вариантов): система формул \mathbf{A} выполнима тогда и только тогда, когда выполнима каждая ее конечная часть формул. Итак, мы сводим нашу

задачу для бесконечной системы формул $A = \{A_0, A_1, A_2, \dots\}$ ко многим задачам, но каждая для конечных систем формул, а значит — и к системам, состоящим из одной формулы.

Здесь справедлив вопрос: сделали ли мы задачу более простой, чем первоначальная задача? Конечных частей у системы A неизмеримо больше, чем ее формул. Нам же предлагается теперь решать все эти многочисленные задачи. Тем не менее во многих случаях такой переход от одной задачи к бесконечному множеству задач приводит к успеху. Поясним это на одном несложном, но поучительном примере.

В арифметике натуральных чисел обычно в качестве основных выбираются функции сложения и умножения. Другие предикаты и функции, даже очень сложные, чаще всего оказываются определяемыми через сложение и умножение. Если мы еще зафиксируем 1 как основную функцию-константу, то другие конкретные натуральные числа легко получаются как суперпозиции основных функций: $2=1+1$, $3=(1+1)+1$, $4=((1+1)+1)+1$, ...

Однако мы не сможем выразить на нашем логическом языке, что всякий объект алгебраической системы N сигнатуры $\{1, +, \times\}$ имеет указанный вид. Для этого нам надо было бы сказать следующее:

$$\forall x \exists n \{x = (\dots (1+1) + \dots) + 1\}$$

(для всякого объекта x существует объект n такой, что x получается сложением 1 n раз). Здесь все выразимо с помощью логических правил, кроме одного. Что значит «сложить n раз»? Мы можем сложить 2 раза, 10 раз, миллион раз. Но надо сложить n раз, где n — некоторый объект неизвестной нам пока природы. Конечно, в формуле мы подспудно считаем, что n — это обычное натуральное число. Но ведь мы как раз и хотим сказать, что все объекты системы N есть обычные натуральные числа. Порочный круг!

Эти рассуждения наталкивают на мысль: возможно, существуют такие системы N , на которых выполняются все формулы, которые выполняются на стандартных натуральных числах, но объекты системы N совсем не похожи на натуральные числа. Как говорят, у арифметики натуральных чисел имеются нестандартные модели. И это действительно так.

Покажем существование нестандартных моделей с помощью локальной теоремы Мальцева. Пусть A_p — формулы сигнатуры $\{1, +, \times\}$, выполнимые на стандартных натуральных числах. Рассмотрим еще систему формул:

$$A = \{A_0 \equiv 0 < a, A_1 \equiv 1 < a, A_2 \equiv 2 < a, \dots\}.$$

Каждая формула легко записывается в сигнатуре $\{1, a, +, \times\}$. Возьмем какое-нибудь конечное подмножество формул $A_p + \{A_s, \dots, A_t\}$. Ясно, что на стандартных натуральных числах все эти формулы выполнимы, если мы будем интерпретировать символ a числом, строго большим, чем $s + \dots + t$. По локальной теореме и вся система формул $A_p + A$ выполнима на некоторой модели N_1 сигнатуры $\{1, a, +, \times\}$. Итак, на модели N_1 выполняются все формулы, выполняющиеся на стандартных натуральных числах, но имеется такой элемент a , который больше всех стандартных натуральных чисел. Естественно назвать этот элемент a нестандартным числом.

Как мы видим, использование локальной теоремы не составило никакого труда, но результат получился крайне неожиданным: наши логиче-

ские формулы неспособны однозначно охарактеризовать такой фундаментальный математический объект, как натуральные числа.

Применяя локальную теорему в различных ситуациях, сам А. И. Мальцев и другие исследователи получили много интересных и важных результатов в различных математических науках, значительно упростили доказательства более ранних результатов, обрисовали общую ситуацию, связанную с различием таких понятий, как «конечность» и «бесконечность».

Логические результаты А. И. Мальцева не исчерпываются лишь локальной теоремой. Но локальная теорема стала краеугольным камнем при изучении общей теории алгебраических систем и моделей. Сюда входят вопросы аксиоматизируемости, конструктивности и разрешимости различных элементарных теорий (теорий, для изучения которых используется язык УИП). В 1970 году А. И. Мальцев пишет книгу «Алгебраические системы», где им собраны и структурированы собственные результаты в этом направлении, а также многих других ученых.

Здесь необходимо отметить еще один феномен, редко встречающийся в научном мире. Будучи уже вполне сложившимся ученым, получившим крупнейшие результаты в логике, алгебре, топологии и других математических науках, А. И. Мальцев приступает к исследованиям в совсем новом для себя направлении — теории алгоритмов. Прежде всего он сам как студент изучает эту науку. В 1965 году выходит в свет его книга «Алгоритмы и рекурсивные функции». Как нередко говорил Анатолий Иванович, для того чтобы хорошо освоить и прочувствовать какую-нибудь науку, надо самому написать по ней книгу. Он так и сделал!

Пристальное внимание А. И. Мальцева привлекает изучение алгоритмической разрешимости или неразрешимости элементарных теорий. Выше уже говорилось, что проблема определения выполнимости формул алгоритмически неразрешима, т. е. не существует алгоритма для узнавания по синтаксической записи формулы, будет она выполнима или нет. Если мы будем рассматривать всевозможные теории (чаще всего задаваемые своими аксиомами), то возникает подобный вопрос: существует ли алгоритм, который по записи формулы определяет, принадлежит эта формула данной теории или нет. Оказалось, что теории, у которых такой алгоритм есть (их называют *разрешимыми*), очень редки. И наоборот, многие хорошо известные теории, как стало известно, требуемого алгоритма не имеют (естественно их назвать *неразрешимыми*). Сам А. И. Мальцев решил одну из труднейших задач этого направления: им доказано, что теория конечных групп неразрешима. То, что теория групп неразрешима, было установлено А. Тарским (США). Но переход от групп к их конечным экземплярам был крайне сложным, и это долгие годы составляло интригующую проблему.

К изучению элементарных теорий и оценке степени их неразрешимости (если они таковыми являются) А. И. Мальцев привлек своих учеников и коллег. По его инициативе Ю. Л. Ершовым, И. А. Лавровым, А. Д. Таймановым, М. А. Тайцлиным в журнале «Успехи математических наук» (1965, т. 20, № 4), был опубликован обзор «Элементарные теории», где собраны и систематизированы имеющиеся к тому времени результаты о разрешимых и неразрешимых теориях.

Исследования в теории алгоритмов и ее приложениях привели А. И. Мальцева к созданию так называемой теории нумераций. В этой

теории он пытается найти наиболее общие понятия и формулировки, связанные с математическими совокупностями, объекты которых каким-либо образом занумерованы, например натуральными числами. Способ таких нумераций был впервые предложен выдающимся ученым К. Геделем, что позволило ему доказать одну из самых замечательных теорем математики — теорему о неполноте арифметики натуральных чисел.

В теории алгоритмов фундаментальными объектами изучения являются частично рекурсивные функции и рекурсивно перечислимые множества, которые наделяются соответствующими нумерациями — нумерацией Клини и нумерацией Поста. Сравнивая свойства этих двух классических нумераций, А. И. Мальцев сумел найти то общее, что их характеризует и позволяет доказывать для них многие важные результаты. Те нумерации, для которых выполняются общие свойства нумераций Клини и Поста, были названы *полными*. Для полных нумераций оказалось возможным доказать теоремы типа важнейших теорем Роджерса, Райса, Майхилла и ряд других. Дальнейшим обобщением стало понятие *предполной* нумерации. Создание теории полных и предполных нумераций является выдающимся вкладом А. И. Мальцева в теорию алгоритмов. В настоящее время в области теории нумераций работают многие отечественные и зарубежные ученые.

За цикл работ по приложениям математической логики к алгебре и теории моделей А. И. Мальцеву в 1964 году была присуждена Ленинская премия, высшая отечественная награда для ученых.

Заканчивая краткий обзор научного наследия А. И. Мальцева, хотелось бы обратить внимание на самые последние его работы, связанные с изучением замкнутых классов k -значных логик. Обычная логика имеет дело с двумя значениями формул — истина и ложь. Из-за этого обычную логику называют двузначной. В k -значной логике значением формулы может быть одно из k выбранных значений.

Для 2-значной логики Э. Постом были описаны все замкнутые классы и выявлены все (их оказалось 5) так называемые предполные классы. Для 3-значной логики С. В. Яблонский выявил все (их оказалось 18) предполные классы. Дальнейшее продвижение с ростом k связано с принципиальными трудностями. А. И. Мальцев решил подобную задачу для $k=4$. Он описал с точностью до изоморфизма все предполные классы 4-значной логики. В настоящее время имеется прогресс в этом направлении: для $k>4$ найдены серии замкнутых классов, среди которых находятся и все предполные.

Научное наследие А. И. Мальцева исключительно многообразно. Идеи его работ до сих пор помогают математикам двигаться вперед, развивая науку. А. И. Мальцев в 1937 году защитил кандидатскую диссертацию «Абелевы группы конечного ранга без кручения», а в 1941-м — докторскую диссертацию «Структура изоморфно-представимых бесконечных алгебр и групп». В 1953 году его избирают членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1958-м — действительным членом (академиком) Академии наук СССР.

Во все периоды своей жизни А. И. Мальцев плодотворно занимался и научно-организационной деятельностью. Как уже говорилось, в Иванове он стал организатором Ивановского математического общества, собравшего всех активно действующих в городе математиков. И в Новосибирске он основал Сибирское математическое общество, которое было гораздо

больше Ивановского, т. к. объединяло математиков Сибири и Дальнего Востока. Много сил было отдано Анатолием Ивановичем созданию и функционированию математических журналов. Он был главным редактором «Сибирского математического журнала», специализированного журнала «Алгебра и логика». Эти издания стали ведущими отечественными математическими журналами, они пользуются огромным профессиональным авторитетом во всем мире.

Бесценна деятельность А. И. Мальцева по организации всесоюзных алгебраических и логических коллоквиумов. В течение многих десятков лет они проходили в различных математических центрах страны: Москве, Киеве, Минске, Свердловске, Кишиневе, Алма-Ате, Новосибирске и других городах.

Традиции, заложенные А. И. Мальцевым, развиваются и в настоящее время. Практически ежегодно его ученики проводят в Новосибирском академгородке «Мальцевские чтения», в которых участвуют логики и алгебраисты не только России, но и других стран ближнего и дальнего зарубежья. На август 2009 года запланировано проведение в Новосибирске конференции, посвященной 100-летию А. И. Мальцева. Желание принять участие в конференции выразили многие ведущие специалисты по алгебре, математической логике и другим смежным наукам из разных стран мира.

А. И. Мальцева всегда волновали вопросы преподавания математики на разных уровнях. Возглавляя соответствующие кафедры в Ивановском государственном педагогическом институте и Новосибирском государственном университете, он составлял программы и учебные планы преподавания алгебры и логики на математических факультетах вузов. Им была разработана концепция формирования логико-математического образования в высшей школе. Эта концепция эффективно реализуется учениками А. И. Мальцева в различных университетах нашей страны.

В 1967 году А. И. Мальцев опубликовал в центральной советской газете «Правда» статью «Математика нужна всем». В ней он высказал очень глубокие мысли об основных направлениях математических исследований и подготовке молодых ученых. В математической логике, дискретной математике и математической статистике Анатолий Иванович усматривал теоретический фундамент использования и усовершенствования вычислительной техники и всех наук, связанных с вычислениями. Время подтверждает его прозрения.

А. И. Мальцев ставил перед высшими органами власти в стране вопрос о создании Института высших исследований СССР. Задачами такого института должны стать теоретические исследования и анализ экспериментальных данных, полученных в различных институтах прикладного профиля, изучение структуры науки и научных теорий. В Институт будут приглашаться на ограниченный срок отечественные и зарубежные ученые для разработки проектов, требующих объединения усилий исследователей различных направлений науки. Институт на регулярной основе будет проводить всесоюзные и международные конференции, симпозиумы и школы по наиболее быстро развивающимся разделам науки.

Полностью замысел А. И. Мальцева не был реализован. Имеются лишь специализированные институты (в основном по математике и физике), задачами которых являются именно те, что ставил Анатолий Ивано-

вич. Первым подобным институтом в нашей стране стал киевский, специализирующийся в области физики. Сейчас успешно работает Международный математический институт им. Л. Эйлера в Санкт-Петербурге. За рубежом математические институты подобного профиля находятся в Германии (Обервольфах), в Польше (Международный институт им. С. Банаха, сперва в Варшаве, а теперь под Познанью), в Японии (Цукуба). С более общей концепцией работает Институт прикладных системных исследований в Австрии (Лаксенбург). Эффективность работы подобных институтов как нельзя лучше подтверждает плодотворность идей А. И. Мальцева.

Анатолий Иванович был человеком широкой и многогранной души. Бережное и внимательное отношение к коллегам и ученикам, его доступность и некрикливая демократичность и, наоборот, твердость в отстаивании принципиальных позиций снискали ему непререкаемый авторитет. С ним можно было свободно обсуждать не только математические проблемы, но и музыкальные и балетные события, вопросы живописи и многое другое. Он любил русскую природу, охоту и рыбалку.

А. И. Мальцев ушел из жизни внезапно, не дожив до 58 лет, в полном расцвете творческих сил. Не стало великого ученого. Остались его книги, статьи, организованные им журналы и общества. Активно работает алгебрологическая школа Мальцева. Его идеи вдохновляют все новые поколения ученых. Его имя вечно будет жить в математике.

И. А. Лавров,
ведущий научный сотрудник
Института системного программирования РАН
(Москва)

АННОТАЦИИ

В. А. Исаев

КРАСНАЯ КНИГА ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ (ЖИВОТНЫЕ, ГРИБЫ, РАСТЕНИЯ)

Обсуждается Красная книга Ивановской области, включающая редкие и исчезающие виды федерального и регионального уровней.

Ключевые слова: биоразнообразие, Красная книга.

Л. Ю. Минеева

РЕДКИЕ ГРИБЫ В КРАСНОЙ КНИГЕ ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Для включения в Красную книгу Ивановской области рекомендовано семь видов грибов. Даны таксономические, морфологические, биологические и экологические характеристики редких видов.

Ключевые слова: грибы, Красная книга.

М. О. Баринова, В. Н. Зарипов

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ УМСТВЕННЫХ НАГРУЗОК НА ПОКАЗАТЕЛИ СЕРДЕЧНОГО РИТМА СТУДЕНТОВ

Приводятся данные об особенностях изменений показателей сердечного ритма студенток под влиянием умственной нагрузки разной интенсивности.

Ключевые слова: вариабельность ритма сердца, кардиоинтервалография, умственная нагрузка

Е. Н. Крылов

КОНТРОЛЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АЛКИЛБЕНЗОЛАХ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (РАСТВОРАХ)

Сольватационные эффекты в реакциях электрофильного замещения изменяют относительную реакционную способность алкилбензолов вследствие проявления стерических эффектов заместителей. Субстратная и позиционная селективность в этом случае изменяется антибатно, что соответствует сольватационному, а не зарядово-орбитальному контролю реакции.

Ключевые слова: алкилбензолы, реакции электрофильного замещения, субстратная и позиционная селективность, эффекты заместителей и реакционной среды.

Л. В. Курицын

К ВОПРОСУ О СТАТИСТИЧЕСКОМ ФАКТОРЕ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Обсуждается статистический фактор в кинетике химических реакций. Он может быть больше или меньше единицы и зависит от скорости измене-

ния концентрации реагентов и продуктов. Установлено отношение между константой скорости реакции и парциальной константой скорости в электрофильном ароматическом замещении.

Ключевые слова: статистический фактор в кинетике химических реакций.

Л. В. Курицын, Н. В. Калинина, Ю. С. Дорофеева

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ α -АМИНОКИСЛОТ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Изучена реакционная способность α -аминокислот и глицил-глицина в N-ацилировании 2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофениловыми и 2,4,6-тринитрофениловыми эфирами бензойной кислоты в водных растворах диметилсульфоксида. Установлен сложный характер зависимости констант скорости от состава бинарного растворителя. Показано, что основность α -аминокислот не может рассматриваться в качестве индекса реакционной способности при их N-ацилировании сложными эфирами в указанном растворителе.

Ключевые слова: реакционная способность α -аминокислот, N-ацилирование сложными эфирами.

Н. А. Магдалинова, Т. Г. Волкова, М. В. Клюев

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИМИН-ЕНАМИННОГО РАВНОВЕСИЯ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТОВ РАСТВОРИТЕЛЯ

Проведено квантово-химическое изучение (HF/6-31G) имин-енаминного равновесия с учетом эффектов растворителя (этанол) с использованием континуального подхода метода РСМ (Polarizable Continuum Model). Определены составляющие энергии сольватации таутомеров в этаноле. У таутомеров с наибольшими дипольными моментами прямое электростатическое взаимодействие континуума с растворенным веществом превышает суммарную энергию неэлектростатического взаимодействия. Рассчитаны термодинамические характеристики сольватации таутомерных форм аликилденанилинов.

Ключевые слова: азометины, имин-енаминная таутомерия, квантово-химические расчеты, сольватация.

Ю. Е. Быстрова, С. В. Зябликов, А. К. Изгородин, А. Ю. Ильина, Н. Ю. Полетаева, А. И. Садовников

СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА СОРТА «АЛЕКСИМ» РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЗРЕЛОСТИ

Измерены относительная диэлектрическая проницаемость, гибкость и прочность комплексного льноволокна сорта «алексим» различной степени зрелости. Определено количественное содержание гемицеллюлоз, пектина, лигнина и воскообразных веществ для волокна зеленой степени зрелости.

Ключевые слова: комплексное льноволокно, степень зрелости льна, целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза, пектин, гибкость волокна, прочность волокна, диэлектрическая проницаемость волокна.

А. А. Зайцев, В. Н. Афанасьев

ВКЛАД ИОН-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ ГИББСА СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

На основании общих теоретических соображений показано, что вклад в свободную энергию Гиббса от изменения гидратного числа h должен быть пропорционален квадрату Δh . Сравнение расчетов активности для водных растворов NaCl с опытными результатами свидетельствует о достаточно хорошем согласовании теории и опыта. Рассмотрен вопрос о вкладе найденного выражения для энергии взаимодействия молекул в сольватных оболочках ионов в энергию сольватации.

Ключевые слова: числа гидратации, активность ионов, энергия Гиббса.

А. А. Толстомятов, М. Е. Гришко

БЫСТРЫЙ АЛГОРИТМ КОДИРОВАНИЯ И ДЕКОДИРОВАНИЯ ПОЛЯ КРАТНОСТИ ОДНИМ ЧИСЛОМ ПРИ БУЛЕВОМ СЖАТИИ ФАЙЛОВ

Предложен алгоритм, позволяющий кодировать поле кратности одним числом путем вычисления для данной последовательности чисел кратности номера в упорядоченной таблице типов повторов. Алгоритм основан на структурном разбиении таблицы на блоки, поэтому значительно ускоряется процесс кодирования.

Ключевые слова: поле кратности, булево сжатие.

А. А. Толстомятов, М. Е. Гришко

МЕДЛЕННЫЙ АЛГОРИТМ КОДИРОВАНИЯ И ДЕКОДИРОВАНИЯ ПОЛЯ КРАТНОСТИ ОДНИМ ЧИСЛОМ ПРИ БУЛЕВОМ СЖАТИИ ФАЙЛОВ

Предложен алгоритм, позволяющий по заданному типу повторов вычислить его номер в упорядоченной таблице всех возможных типов повторов для заданных чисел кратности, а также, наоборот, по номеру в таблице типов повторов восстановить его вид. Алгоритм предполагает последовательное генерирование таблицы построчно, поэтому он работает медленно, но прост в программном исполнении.

Ключевые слова: поле кратности, булево сжатие.

Е. К. Логинов

НЕАССОЦИАТИВНЫЕ КАЛИБРОВОЧНЫЕ ТЕОРИИ: КЛАССИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Исследуются калибровочные теории, в которых вместо структурных групп Ли используются неассоциативные лупы Муфанг. Построен калибровочно-инвариантный лагранжиан. Найдены инстантонно-подобные решения уравнений движения для калибровочных полей в пустоте.

Ключевые слова: калибровочные теории, автодуальные решения.

Д. Н. Азаров, Е. И. Чуракова

ОБ АППРОКСИМИРУЕМОСТИ КОНЕЧНЫМИ p -ГРУППАМИ НЕКОТОРЫХ РАСЩЕПЛЯЕМЫХ РАСШИРЕНИЙ

Получены критерии аппроксимируемости конечными p -группами и нильпотентными группами для расщепляемого расширения свободной абелевой группы ранга 2 с помощью бесконечной циклической группы.

Ключевые слова: расщепляемое расширение группы, аппроксимируемость конечными p -группами.

А. С. Белов

О НОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТНЫХ УСЛОВИЯХ РАВНОМЕРНОЙ СХОДИМОСТИ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКОГО РЯДА

Предлагаются новые достаточные условия на коэффициенты тригонометрического ряда для равномерной сходимости (ограниченности) его частных сумм.

Ключевые слова: тригонометрические ряды, равномерная сходимость.

Ю. В. Груздева, С. В. Пухов

ПРИНЦИП ОПТИМАЛЬНОСТИ В ВЫПУКЛЫХ ЗАДАЧАХ ВЕКТОРНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ

Получены необходимые условия для точки минимума по Парето в выпуклой задаче векторной оптимизации.

Ключевые слова: упорядоченное векторное пространство, положительный конус, векторная оптимизация, минимум по Парето, функция Лагранжа, седловая точка функции, ядро множества.

С. Р. Козаловский

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБ УНИВЕРСАЛЬНО АКСИОМАТИЗИРУЕМЫХ КЛАССАХ АЛГЕБР В НОВОМ ОСВЕЩЕНИИ

Из простых топологических соображений выводятся прозрачные характеристики универсально аксиоматизируемых классов алгебр, а также известные модификации теоремы Биркгофа, дающей характеристику многообразий алгебр, и аналогичные им характеристики квазимногообразий алгебр. Находятся характеристики классов, определяемых инфинитарными универсальными предложениями.

Ключевые слова: интервальная топология, порядковая топология, алгебраическая решетка подмножеств, индуцированная топология, универсально аксиоматизируемый класс, квазимногообразие, многообразие, σ -универсально аксиоматизируемый класс.

Д. И. Молдаванский

О ФИНИТНОЙ АППРОКСИМИРУЕМОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНО СОПРЯЖЕННОСТИ ОБОБЩЕННОГО ПРЯМОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ГРУПП

Получено достаточное условие финитной аппроксимируемости относительно сопряженности обобщенного прямого произведения двух групп.

Ключевые слова: финитная аппроксимируемость, финитная аппроксимируемость относительно сопряженности, обобщенное прямое произведение групп.

С. В. Пухов

ТЕОРЕМА ФАНЬ ЦЗИ — ГЛИКСБЕРГА — ГОФФМАНА ДЛЯ ВЫПУКЛЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ СО ЗНАЧЕНИЯМИ В УПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕКТОРНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

Получено обобщение теоремы Фань Цзи — Гликсберга — Гоффмана о системах неравенств для выпуклых функций на случай выпуклых отображений со значениями в упорядоченных векторных пространствах.

Ключевые слова: упорядоченное векторное пространство, положительный конус, выпуклое отображение, выпуклое множество, ядро множества.

С. И. Хашин

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИСКРЕТНЫХ ВЕЙВЛЕТОВ МАЛОГО ПОРЯДКА

Предлагается метод сравнения эффективности разных вариантов дискретного вейвлет-преобразования. Сравняются вейвлеты Хаара, Добеши D4 и D6. С ними же сравнивается эффективность дискретного преобразования Фурье длины от 4 до 16.

Ключевые слова: вейвлет, компьютерная графика, эффективность.

Н. И. Яцкин

ДЕФЕКТ-МЕТРИКА НА МНОЖЕСТВЕ КЛАССОВ ПОДОБИЯ КВАДРАТНЫХ МАТРИЦ

На алгебре квадратных матриц заданного размера построена специальная целочисленная псевдометрика, называемая *дефект-псевдометрикой*. Дефект-псевдорасстояние между двумя матрицами может быть интерпретировано как *мера неподобия* этих матриц. В случае алгебраической замкнутости основного поля представлен алгоритм вычисления псевдорасстояния. Будучи инвариантной относительно подобий, дефект-псевдометрика опускается до *дефект-метрики* на множестве классов подобия квадратных матриц.

Ключевые слова: линейное подпространство матриц, максимальный ранг элементов подпространства, степень подобия матриц.

SUMMARIES

V. A. Isaev

THE RED BOOK OF IVANOVO REGION (ANIMALS, FUNGI, PLANTS)

The Red book of Ivanovo region including rare and disappearing species of federal and regional levels is discussed.

Key words: biodiversity, the Red book.

L. J. Mineeva

RARE FUNGI IN THE RED BOOK OF IVANOVO REGION

Seven species of fungi are recommended for inclusion into the Red Book of Ivanovo region. Taxonomic, morphological, biological and ecological characteristics of rare species are given.

Key words: fungi, the Red book.

M. O. Barinova, V. N. Zaripov

THE INFLUENCE OF DIFFERENT MENTAL WORKLOADS ON THE PARAMETERS OF STUDENTS' HEART RHYTHM

The data concerning the peculiarities of changes of students' heart rhythm parameters under the influence of mental workload of different intensity is given in the article.

Key words: variability of heart rhythm, cardiointervalgraphy, mental workload.

E. N. Krylov

SELECTIVITY CONTROL OF ELECTROPHILIC REACTION IN ALKYL BENZENES INTO THE DIFFERENT MEDIA (REACTION SOLUTIONS)

The reaction ability of alkylbenzenes in electrophilic substitution reaction changes in sequences of steric and solvation effects interactions. Substrate and positional selectivity changes antibatic in this case. It corresponds to the solvation but not the charge-orbital reaction control.

Key words: alkylbenzenes, electrophilic substitution reactions, substrate and positional selectivity, effects of substituents and reaction media.

L. V. Kuritsyn

**TO THE QUESTION OF STATISTICAL FACTOR IN THE KINETICS
OF REACTIONS WITH POLYFUNCTIONAL COMPOUNDS.
REACTION OF ELECTROPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION**

The statistical factor in the kinetics of chemical reactions is discussed. It can be more or less than one unit and depends from the rate of change of reagents and products' concentration. The relation between the rate constant and partial rate constant in electrophilic aromatic reactions has been pointed out.

Key words: statistical factor in the kinetics of chemical reactions.

L. V. Kuritsyn, N. V. Kalinina, J. S. Dorofeeva

**REACTIVITY OF α -AMINOACIDS IN THEIR INTERACTION
WITH COMPLEX ESTERS IN THE BINARY SOLVENT
AQUA-DIMETHYL SULFOXIDE**

Reactivity of α -aminoacids and glycyl-glycine in N-acylation by 2,4-,2,5- and 2,6-dinitrophenyl and 2,4,6-threenitrophenyl esters of the benzoic acid in the aqueous solutions of dimethyl sulfoxide is studied in the article. The complicated character of the dependence of rate constants on the composition of the binary solvent is established. It is shown that the basicity of the α -aminoacids cannot be considered as index of reactivity in N-acylation by complex esters in the specified solvents.

Key words: reactivity of α -aminoacids, N-acylation by complex esters.

N. A. Magdalinova, T. G. Volkova, M. V. Klyuev

**QUANTUM CHEMICAL STUDY OF IMIN-ENAMIC EQUILIBRIUM
SUBJECT TO THE EFFECTS OF SOLVENT**

Quantum chemical study (HF/6-31G) of imin-enamic equilibrium subject to the effects of solvent (ethanol) with the use of continual approach method PCM (Polarizable Continuum Model) was carried out. Energy solvation components of tautomers in ethanol have been defined. In case of tautomers with the greatest dipole moments direct electrostatic interaction of continuum with solute exceeds the total energy of non electrostatic interaction. Thermodynamic characteristics of solvation of alkyldeneanilines tautomeric forms were calculated.

Key words: azomethines, imin-enamine tautomers, quantum chemical calculations, salvation.

*J. E. Bystrova, S. V. Zyablikov, A. K. Izgorodin, A. J. Ilyina,
N. J. Poletayeva, A. I. Sadovnikov*

**THE COMPLEX FIBRE QUALITIES OF FLAX "ALEXIM"
WITH DIFFERENT RIPENESS DEGREES**

The relative dielectric conductivity, flexibility and durability of the complex flax fibre "Alexim" of different degrees of ripeness are defined in the article. The amount of hemicelluloses, pectin, lignine and waxy substances for the fibre of green degree of ripeness is defined.

Key words: complex flax fibre, the degree of flax maturity, cellulose, lignine, hemicellulose, pectin, flexibility of fibre, dielectric conductivity of fibre.

A. A. Zajtsev, V. N. Afanasyev

THE CONTRIBUTION OF ION-DIPOLE INTERACTIONS TO THE FREE GIBBS ENERGY OF STRONG ELECTROLYTES

On the basis of common theoretical reasons it is shown that the contribution to the free Gibbs energy from change hydrated number h should be proportional to the quadrate Δh . Comparison of calculations of activity for water solutions NaCl with experimental results testifies the good enough coordination of the theory and experience. The question of the contribution of the found expression to the electrostatic energy of molecules in solvation shells of ions in energy of solvation is discussed.

Key words: hydration number, ions activity, Gibbs energy.

A. A. Tolstopyatov, M. E. Grishko

QUICK ALGORITHM OF CODING AND DECODING OF MULTIPLICITY FIELD WITH ONE NUMBER IN BOOLEAN COMPRESSION OF FILES

The algorithm to code a field of multiplicity with only one number by calculating the number of multiplicity in a well-regulated table of repetition types is suggested in the article. The algorithm is based on a structural division of table into blocks therefore it rather speeds up the process of coding.

Key words: field of multiplicity, Boolean compression.

A. A. Tolstopyatov, M. E. Grishko

SLOW ALGORITHM OF CODING AND DECODING OF MULTIPLICITY FIELD WITH ONE NUMBER IN BOOLEAN COMPRESSION OF FILES

The authors suggest the algorithm that calculates the number of type of repetition in a well-regulated table of all possible types of repetitions for assigned number of multiplicity and vice versa by the number in the table of type of repetition to restore its type. The algorithm suggests consequent generation of the table line by line therefore it works slowly but is simple in the program realization.

Key words: field of multiplicity, Boolean compression.

E. K. Loginov

NON-ASSOCIATIVE GAUGE THEORIES: CLASSICAL SOLUTIONS

The gauge theories in which non-associative Moufang loops take the place of the structure groups are investigated. The gauge-invariant Lagrangian is constructed and instanton-like solutions to the equations of motion for the gauge fields in void are found.

Key words: gauge theories, self-dual solutions.

D. N. Azarov, E. I. Churakova

ON THE RESIDUALITY A FINITE p -GROUPS OF SOME SPLIT EXTENTIONS

Split extensions of 2-generated free Abelian group by infinite cyclic group are considered. For such groups the necessary and sufficient conditions to be residually a finite p -group and to be residually a nilpotent group are obtained.

Key words: split extension of group, residuality a finite p -groups.

A. S. Belov

ON NEW COEFFICIENT CONDITIONS FOR UNIFORM CONVERGENCE OF TRIGONOMETRICAL SERIES

The new sufficient conditions on coefficients of trigonometrical series for uniform convergence (boundedness) its partial sums are offered.

Key words: trigonometrical series, uniform convergence.

Y. V. Gruzdeva, S. V. Puhov

THE OPTIMAL PRINCIPLE IN THE CONVEX VECTOR OPTIMIZATION PROBLEM

The necessary conditions for the Pareto minimum point in the convex vector optimization problem are obtained.

Key words: partially ordered vector space, positive cone, vector optimization, Pareto minimum, Lagrange's function, saddle point, core of a set.

S. R. Kogalovskii

RESULTS ON UNIVERSAL AXIOMATIZABLE CLASSES OF ALGEBRAS IN THE NEW ELUCIDATION

From simple topological considerations are removed transparent characterizations of universal axiomatizable classes of algebras, as well as the known modifications of the theorem G. Birkhoff, giving characterization of varieties, and characterizations of quasivarieties of algebras. There are found characterizations of the classes of algebras, defined by infinitary universal sentences.

Key words: interval topology, order topology, algebraic lattice of subsets, universal axiomatizable class of algebras, quasivariety of algebras, variety, σ -universal axiomatizable class.

D. I. Moldavanskii

ON THE CONJUGACY SEPARABILITY OF GENERALIZED DIRECT PRODUCTS OF GROUPS

The sufficient condition for generalized direct product of two groups to be conjugacy separable is obtained.

Key words: residual finiteness, conjugacy separability, generalized direct product of groups.

S. V. Puhov

**THE FAN KY — GLICKSBERG — HOFFMAN THEOREM
FOR THE CONVEX MAPPINGS WITH VALUES
IN ORDERED VECTOR SPACES**

We obtain the generalization of the Fan Ky — Glicksberg — Hoffman theorem about systems inequalities involving convex functions for the convex mappings from vector spaces into partially ordered vector spaces.

Key words: partially ordered vector space, positive cone, convex mapping, convex set, core of a set.

S. I. Hashin

**COMPARATIVE EFFICIENCY OF DISCRETE
WAVELETS OF SMALL ORDER**

The method of comparison of efficiency of different variants of discrete wavelet-transformations is offered. Haar, Dobeshi D4 and D6 wavelets are compared. Efficiency of Discrete Fourier Transformation of length from 4 to 16 is compared also.

Key words: wavelet, computer graphics, efficiency.

N. I. Yatskin

**DEFECT-METRIC ON THE SET OF CLASSES
OF SIMILARITY OF SQUARE MATRECES**

We construct some special \mathbf{Z} -valued pseudometric (*the defect-pseudometric*) on the algebra of $(n \times n)$ -matrices over some field P . The *defect-pseudodistance* $\delta(A, B)$ between two matrices A and B may be interpreted as a *measure* of their *nonsimilarity*. Being similarities-invariant the pseudometric δ descends to the quotient set and generates a true metric (*the defect-metric*) on similarity classes. Assuming that P is algebraically closed we present an evaluation algorithm for the *defect-distance*.

Key words: linear subspace of matrices, maximal rank of elements of subspace, degree of similarity of matrices.

Сведения об авторах

- АЗАРОВ Дмитрий Николаевич** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры алгебры и математической логики, Ивановский государственный университет. (4932) 30-02-42
- АФАНАСЬЕВ Владимир Николаевич** кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института химии растворов РАН
- БАРИНОВА Марина Олеговна** кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, Ивановский государственный университет. nauka@list.ru
- БЕЛОВ Александр Сергеевич** доктор физико-математических наук, профессор кафедры математического анализа, Ивановский государственный университет. asbelov@ivanovo.ac.ru
- БЫСТРОВА Юлия Сергеевна** студентка 5 курса биолого-химического факультета, Ивановский государственный университет
- ВОЛКОВА Татьяна Геннадьевна** кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биологической химии, Ивановский государственный университет. duraushe@yandex.ru
- ГРУЗДЕВА Юлия Владимировна** студентка магистратуры, Ивановский государственный университет. (4932) 30-02-42
- ДОРОФЕЕВА Юлия Сергеевна** кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Ивановский государственный университет. (4932) 37-37-03
- ЗАЙЦЕВ Александр Александрович** доктор химических наук, профессор кафедры теоретической физики, математического и компьютерного моделирования, Ивановский государственный университет
- ЗАРИПОВ Владимир Николаевич** кандидат биологических наук, зав. кафедрой физиологии человека и животных, Ивановский государственный университет. (4932) 37-17-82; zaripov@ivanovo.ac.ru
- ЗЯБЛИКОВ Сергей Владимирович** ведущий инженер кафедры физики и нанотехнологий, Ивановская государственная текстильная академия

- ИЗГОРОДИН** доктор технических наук, профессор,
Анатолий Кузьмич зав. кафедрой физики и нанотехнологий,
Ивановская государственная текстильная
академия. (4932) 35-78-19
- ИЛЬИНА** кандидат химических наук, доцент кафедры
Алина Юрьевна физики и нанотехнологий, Ивановская
государственная текстильная академия.
alina_ilyina@mail.ru
- ИСАЕВ** доктор биологических наук, зав. кафедрой
Владимир Анатольевич зоологии, Ивановский государственный
университет. (4932) 42-13-07; viam_e@mail.ru
- КАЛИНИНА** кандидат химических наук,
Наталья Владимировна доцент кафедры аналитической химии,
Ивановский государственный университет.
(4932) 37-37-03.
- КЛЮЕВ** доктор химических наук, зав. кафедрой
Михаил Васильевич органической и биологической химии,
декан биолого-химического факультета,
Ивановский государственный университет.
(4932) 37-01-57; klyuev@ivanovo.ac.ru
- КОГАЛОВСКИЙ** кандидат физико-математических наук,
Сергей Рувимович профессор, зав. кафедрой
начального математического образования,
Шуйский государственный педагогический
университет
- КРЫЛОВ** доктор химических наук, профессор кафедры
Евгений Николаевич органической и биологической химии,
Ивановский государственный университет.
(4932) 37-37-03; enk2005@rambler.ru
- КУРИЦЫН** доктор химических наук,
Лев Викторович профессор кафедры физической химии,
Ивановский государственный университет.
(4932) 37-37-03
- ЛОГИНОВ** кандидат физико-математических наук,
Евгений Константинович доцент кафедры теоретической физики,
математического и компьютерного
моделирования, Ивановский государственный
университет. ek.loginov@mail.ru
- МАГДАЛИНОВА** аспирантка 3 курса кафедры органической
Наталья Александровна и биологической химии, Ивановский
государственный университет.
nat_m_83@mail.ru
- МИНЕЕВА** кандидат педагогических наук, доцент,
Лариса Юрьевна зав. кафедрой общей биологии и ботаники,
Ивановский государственный университет.
(4932) 37-17-82

- МОЛДАВАНСКИЙ Давид Ионович** доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой алгебры и математической логики, Ивановский государственный университет. (4932) 30-02-42
- ПОЛЕТАЕВА Наталья Юрьевна** студентка 5 курса биолого-химического факультета, Ивановский государственный университет
- ПУХОВ Сергей Владимирович** кандидат физико-математических наук, декан математического факультета, Ивановский государственный университет. (4932) 30-02-42
- САДОВНИКОВ Александр Иванович** доктор химических наук, доцент кафедры физической химии, Ивановский государственный университет. (4932) 32-93-30
- ТОЛСТОПЯТОВ Андрей Аркадьевич** доцент кафедры теоретической физики, математического и компьютерного моделирования, Ивановский государственный университет
- ХАШИН Сергей Иванович** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры алгебры и математической логики, Ивановский государственный университет. khash2@mail.ru
- ЧУРАКОВА Елена Ивановна** студентка магистратуры, Ивановский государственный университет. (4932) 30-02-42
- ЯЦКИН Николай Иванович** кандидат физико-математических наук, профессор кафедры алгебры и математической логики, Ивановский государственный университет. yatskin@ivanovo.ac.ru

**ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ «ВЕСТНИКА
ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА»**

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

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

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

3. Библиографические источники должны быть пронумерованы в алфавитном порядке, ссылки даются в тексте статьи в скобках в строгом соответствии с пристатейным списком литературы. Библиографическое описание литературных источников к статье оформляется в соответствии с ГОСТом 7.0.5—2008.

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

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

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

7. Материалы, представляемые к публикации в журнале, должны пройти научную экспертизу и сопровождаться положительной рецензией.

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

9. Рукописи аспирантов публикуются бесплатно.

**ВЕСТНИК
ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**
Серия «Естественные, общественные науки»
Вып. 2, 2009
Биология. Химия. Физика. Математика

Подписано в печать 08.05.2009 г.
Формат $70 \times 108^{1/16}$. Бумага писчая. Печать плоская.
Усл. печ. л. 14,2. Уч.-изд. л. 13,5. Тираж 100 экз.

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