

EUROPEAN  **RESEARCHER**

International Multidisciplinary Journal

Has been issued since 2010. ISSN 2219-8229, E-ISSN 2224-0136.
2014. Vol.(82). № 9-1. Issued 12 times a year
Impact factor of Russian Science Citation Index 2012 – 0,259
Information Matrix for the Analysis of Journals ICDS 2014 – 3,602

EDITORIAL STAFF

Dr. Cherkasov Aleksandr – Sochi State University, Sochi, Russia (Editor-in-Chief)
Dr. Goncharova Nadezhda – Research Institute of medical primatology RAMS, Sochi, Russia
Dr. Khodasevich Leonid – Sochi State University, Sochi, Russia
Dr. Kuvshinov Gennadiy – Sochi State University, Sochi, Russia
Dr. Rybak Oleg – Scientific Research Centre of the RAS, Sochi, Russia

EDITORIAL BOARD

Dr. Abdrakhmatov Kanat – Institute of seismology NAS, Bishkek, Kyrgyzstan
Dr. Bazhanov Evgeny – Diplomatic Academy Ministry of Foreign Affairs of the Russian Federation, Moscow, Russia
Dr. Beckman Johan – University of Helsinki, Helsinki, Finland
Dr. Blinnikov Sergei – Institute of theoretical and experimental physics, Moscow, Russia
Dr. Deene Shivakumar – Central University of Karnataka, Karnataka, India
Dr. Dogonadze Shota – Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia
Dr. Elyukhin Vyacheslav – Center of Investigations and Advanced Education, Mexico, Mexico
Dr. Halczak Bohdan – University of Zielona Góra, Poland
Dr. Kolesnik Irina – Institute of Ukrainian History, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine
Dr. Kopylov Vladimir – Physical-Technical Institute National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus
Dr. Krinko Evgeny – Southern Scientific Centre of RAS, Rostov-on-Don, Russia
Dr. Malinauskas Romualdas – Lithuanian Academy of Physical Education, Kaunas, Lithuania
Dr. Markwick Roger – School of Humanities and Social Science, The University of Newcastle, Australia
Dr. Mathivanan D. – St. Eugene University, Lusaka, Zambia
Dr. Mydin Md Azree Othuman – Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia
Dr. Menjkovsky Vyacheslav – University of Belarusian State, Minsk, Belarus
Dr. Müller Martin – University St. Gallen, St. Gallen, Switzerland
Dr. Ojovan Michael – Imperial college London, London, United Kingdom
Dr. Ransberger Maria – University of Bayreuth, Bayreuth, Germany
Dr. Šmigel' Michal – Matej Bel University, Banská Bystrica, Slovakia
Dr. Ziatdinov Rushan – Fatih University, Istanbul, Turkey

The journal is registered by Federal Service for Supervision of Mass Media, Communications and Protection of Cultural Heritage (Russia). Registration Certificate ПИИ № ФС77-50466 4 July 2012.

Journal is indexed by: **Academic Index** (USA), **CCG-IBT BIBLIOTECA** (Mexico), **DOAJ** (Sweden), **Galter Search Beta** (USA), **EBSCOhost Electronic Journals Service** (USA), **Electronic Journals Index** (USA), **Electronic scientific library** (Russia), **ExLibris The bridge to knowledge** (USA), **Google scholar** (USA), **Index Copernicus** (Poland), **math-jobs.com** (Switzerland), **One Search** (United Kingdom), **Open J-Gate** (India), **Poudre River Public Library District** (USA), **ResearchBib** (Japan), **Research Gate** (USA), **The Medical Library of the Chinese People's Liberation Army** (China).

All manuscripts are peer reviewed by experts in the respective field. Authors of the manuscripts bear responsibility for their content, credibility and reliability.

Editorial board doesn't expect the manuscripts' authors to always agree with its opinion.

Postal Address: 26/2 Konstitucii, Office 6
354000 Sochi, Russian Federation

Website: <http://erjournal.ru/en/index.html>

E-mail: evr2010@rambler.ru

Founder and Editor: Academic Publishing House *Researcher*

Passed for printing 15.9.14.

Format 21 × 29,7/4.

Enamel-paper. Print screen.

Headset Georgia.

Ych. Izd. l. 5,1. Ysl. pech. l. 5,8.

Circulation 1000 copies. Order № 150.

EUROPEAN RESEARCHER

2014

№ 9-1

Издается с 2010 г. ISSN 2219-8229, E-ISSN 2224-0136.
2014. № 9-1 (82). Выходит 12 раз в год.
Импакт-фактор РИНЦ 2012 – 0,259
Information Matrix for the Analysis of Journals ICDS 2014 – 3,602

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Черкасов Александр – Сочинский государственный университет, Сочи, Россия
(Гл. редактор)
Гончарова Надежда – Научно-исследовательский институт медицинской приматологии РАМН, Сочи, Россия
Кувшинов Геннадий – Сочинский государственный университет, Сочи, Россия
Рыбак Олег – Сочинский научно-исследовательский центр Российской академии наук, Сочи, Россия
Ходасевич Леонид – Сочинский государственный университет, Сочи, Россия

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Абдрахматов Канатбек – Институт сейсмологии НАН, Бишкек, Киргизия
Бажанов Евгений – Дипломатическая академия Министерства иностранных дел России, Москва, Россия
Бекман Йохан – Университет г. Хельсинки, Хельсинки, Финляндия
Блинников Сергей – Институт теоретической и экспериментальной физики, Москва, Россия
Гальчак Богдан – Университет г. Зелона Гура, Зелона Гура, Польша
Дине Шивакумар – Центральный университет г. Карнатака, Карнатака, Индия
Догондзе Шота – Грузинский технический университет, Тбилиси, Грузия
Елюхин Вячеслав – Центр исследований и передового обучения, Мехико, Мексика
Зиятдинов Рушан – Университет Фатих, Стамбул, Турция
Колесник Ирина – Институт истории Украины НАН Украины, Киев, Украина
Копылов Владимир – Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Кринко Евгений – Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
Малинаускас Ромуальдас – Литовская академия физической культуры, Каунас, Литва
Марвик Роджер – Школа гуманитарных и общественных наук, Университет Ньюкасла, Австралия
Мативанан Д. – Университет Санкт Евген, Лусака, Замбия
Мудин Мд Азри Отхуман – Университет Малайзии, Пенанг, Малайзия
Меньковский Вячеслав – Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь
Мюллер Мартин – Университет Санкт Галлен, г. Санкт Галлен, Швейцария
Ожован Михаил – Имперский колледж Лондона, г. Лондон, Соединенное Королевство
Рансбергер Мария – Байротский университет, Байрот, Германия
Шмигель Михал – Университет Матей Бэла, Банска Быстрица, Словакия

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия (Российская Федерация). Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-50466 от 4 июля 2012 г.

Журнал индексируется в: **Academic Index** (США), **CCG-IBT BIBLIOTECA** (Мексика), **DOAJ** (Швеция), **GalterSearch Beta** (США), **EBSCOhost Electronic Journals Service** (США), **Electronic Journals Index** (США), **ExLibris The bridge to knowledge** (США), **Google scholar** (США), **Index Copernicus** (Польша), **math-jobs.com** (Швейцария), **Научная электронная библиотека** (Россия), **Open J-Gate** (Индия), **ResearchBib** (Япония), **ResearchGate** (США), **The Medical Library of the Chinese People's Liberation Army** (Китай) и др.

Статьи, поступившие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы публикаций.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

Адрес редакции: 354000, Россия, г. Сочи,
ул. Конституции, д. 26/2, оф. 6
Сайт журнала: <http://erjournal.ru/>
E-mail: evr2010@rambler.ru

Учредитель и издатель: ООО «Научный
издательский дом "Исследователь"» - Academic
Publishing House *Researcher*

Подписано в печать 15.9.14.
Формат 21 × 29,7/4.
Бумага офсетная.
Печать трафаретная.
Гарнитура Georgia.
Уч.-изд. л. 5,1. Усл. печ. л. 5,8.
Тираж 1000 экз. Заказ № 150.

C O N T E N T S

Chemical Sciences

Agadadsh Makhmud Aliyev, Zumrud Abdulmutallib Shabanova, Fikret Vakhid Aliyev, Alla M. Guseynova Zeolites Modified Metal Cations as Catalysts in Hydrocarbon Oxidation and the Alkyl Alcohol	1564
Asmat Nizami Kyzy Azizova, Dilgam Bebir Oglu Tagiyev, Omar Mahammad Gyulalov, Khudayar Ismail Oglu Hasanov Study of Interaction Platinum Salts (Ii) and Palladium (Ii) on the Biologically Active Ligand	1591

Biological sciences

Kairzan B. Bekishev, Sabit S. Shorin, Leila S. Shorina The Impact of Anthropogenic Pressures on Urban Health	1600
---	------

Technical Sciences

Alexandr A. Lobanov Digital Simulation in the Geosciences	1611
Andrei A. Maiorov Modern Development of Geoinformatics	1620

Economic Sciences

Mihail N. Dudin, Nikolaj V. Lyasnikov, Aleksandr S. Senin Economic-Mathematical Modeling of the Impact of the Prime Cost of Products on the Effectiveness of the Activity of Entrepreneurial Establishments	1628
---	------

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*



Published in the Russian Federation
European Researcher
Has been issued since 2010.
ISSN 2219-8229
E-ISSN 2224-0136
Vol. 82, No. 9-1, pp. 1564-1590, 2014

DOI: 10.13187/er.2014.82.1564
www.erjournal.ru



Chemical Sciences

Химические науки

UDC 541 311

Zeolites Modified Metal Cations as Catalysts in Hydrocarbon Oxidation and the Alkyl Alcohol

¹Agadadsh Makhmud Aliyev
²Zumrud Abdulmutallib Shabanova
³Fikret Vakhid Aliyev
⁴Alla M. Guseynova

¹⁻⁴Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M.F. Nagiyev, Azerbaijan

¹Academician, Doctor of Chemistry

E-mail: iradam@rambler.ru

² Doctor of Philosophy in Chemistry, a leading researcher

E-mail: iradam@rambler.ru

³ Researcher

E-mail: iradam@rambler.ru

⁴ PhD, a leading researcher

E-mail: iradam@rambler.ru

Abstract

The results of studies on the creation of highly metalltceolitynh systems and the study of their catalytic activities in the oxidation of lower olefin hydrocarbons (ethylene to acetaldehyde, acetone, propylene, butylene methyl ethyl ketone); aliphatic C₁-C₅ alcohols to their corresponding aldehydes, ketones, carboxylic acids and carboxylic acid esters; oxidative dehydrogenation of naphthenes in the alicyclic diene hydrocarbons and the oxidative dimerization of methane to acetylene. It has been established that the selectivity of these catalysts determined optimal combination of metal components with the acidity and the structure of the zeolite. Selected highly effective catalysts for the reactions studied. Based on the results of experimental studies of the kinetics of the reactions of oxidation of lower olefin hydrocarbons and aliphatic alcohols, the oxidative dehydrogenation of naphthenes and oxidative coupling of methane on the synthesized catalysts are represented by their probable stepwise mechanism and kinetic models developed reactions.

Keywords: metalleolityne catalysts; oxidation; hydrocarbons; aliphatic alcohols.

Введение

Наиболее важной фундаментальной проблемой в области катализа является зависимость каталитических свойств от размеров металлических частиц. До сих пор изучалось влияние дисперсности при вариации размера частиц $\geq 10\text{Å}$, включающих несколько десятков и более атомов металла. Регулируемое распределение кислотных центров на поверхности, ионообменные свойства, большая внутренняя поверхность, молекулярноситовая селективность в катализе, сформированная каталитическая структура с однородными порами и термическая стабильность цеолитов создают благоприятные условия для создания на их основе, модифицированных методом ионного обмена катионами металлов с известными каталитическими свойствами, высокодисперсных каталитических систем для разных реакций. Кроме того, путем восстановления катионов, введенных методом ионного обмена на поверхность цеолита, водородом и их окисления кислородом также можно получить высокодисперсные металлические и металлоксидные цеолитные каталитические системы соответственно. Следует отметить, что некоторые реакции, например парциальное окисление алифатических спиртов протекают с участием двух активных центров: ионы металлов (восстановленные металлы, оксиды металлов) и бренстедовские кислотные центры средней силы, которые также можно реализовать на поверхности цеолита. Изучение таких сложных каталитических систем с использованием цеолитных носителей, имеет не только научное, но и прикладное значение, так как катализаторы такого типа перспективны в ряде процессов нефтепереработки и нефтехимии, в частности – в процессах гидрогенизационного облагораживания нефтяного сырья [1, 2].

В настоящей работе приведены результаты исследования по приготовлению высокодисперсных каталитических систем методом ионного обмена на основе синтетических и природных цеолитов и металлов с известными каталитическими свойствами для реакций: окисления низших олефиновых углеводородов в карбонильные соединения; парциального окисления алифатических спиртов; окислительного дегидрирования нафтенов и окислительной димеризации метана.

Экспериментальная часть. Образцы катализатора для реакций газофазного окисления низших олефиновых углеводородов в карбонильные соединения готовили методом ионного обмена на основе известной окислительно-восстановительной каталитической системы для жидкофазного варианта этого процесса, $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ [3] и синтетического цеолита NaY с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.2$, который имеет относительно высокую концентрацию кислотных центров средней силы [4]. Ионы Cu^{2+} и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ вводили методом ионного обмена из водных растворов CuCl_2 и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с последующей отмывкой от Cl^- с сушкой при 120°C в течение 5 ч [5].

Катализаторы для парофазного окисления алифатических спиртов и для окислительного дегидрирования нафтенов готовили на основе синтетических и природных цеолитов и разных катионов [6-10]; для окислительного сочетания метана использованы высококремнистые цеолиты и природный клиноптилолит [11] и катионы Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ; и др. Количество введенных элементов в состав цеолита было определено ионоспектральным анализом на AAS 300 - Perkin Elmer и ICP-MS Agilent 7700.

Испытание активности синтезированных образцов катализаторов для реакций: окисления низших олефиновых углеводородов в карбонильные соединения; парциального окисления алифатических спиртов, окислительного превращения метана и окислительного дегидрирования нафтенов проводили на проточно-циркуляционной установке с пирексовым реактором, на проточной установке с трубчатым пирексовым реактором, на проточной установке с двухступенчатым кварцевым реактором со ступенчатой подачей кислорода и на проточной установке с кварцевым реактором [5, 9, 10, 12], соответственно. Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с использованием колонок, заполненных полисорбом; сепароном W, GNH цеолитом, NaX и паропакетом-T в условиях линейно-программированного подъема температуры. Анализ продуктов реакции проводился также на газовом хроматографе «Agilent 7890» с массовым детектором «Agilent-5975» с колонкой HP-5 MS длиной 30 м.

Формирование металлического компонента в цеолитах осуществляли в токе водорода при температурах $500\text{--}750^\circ\text{C}$. Ниже приведены результаты исследования и обсуждения

процессов: газофазного окисления низших олефиновых углеводородов в карбонильные соединения, парциального окисления алифатических спиртов, селективного окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов и окислительной димеризации метана на цеолитных катализаторах модифицированных катионами металлов методом ионного обмена.

Газофазное окисление низших олефиновых углеводородов в карбонильные соединения на цеолитных катализаторах модифицированных катионами металлов.

Для реакции газофазного окисления этилена в ацетальдегид были синтезированы цеолитные катализаторы CuPdNaY с различным содержанием палладия и меди. Содержание меди менялось от 0.1 до 10.0 %, а палладия – от 0.025 до 2.5 % от веса цеолита [13]. Из синтезированных образцов катализатора наиболее высокую активность проявлял CuPdNaY, содержащий 1.5% Pd²⁺ и 6.0% Cu²⁺. Испытание активности образцов катализатора проводили в интервале температур 105–125°C при атмосферном давлении при парциальных давлениях: кислорода – (0.125÷0.275) атм., водяного пара – (0.125÷0.275) атм. и этилена – (0.125÷0.175) атм. и времени контакта – (0.67÷2.0) г (кат) ·ч/л.

В табл. 1 представлены результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей реакции газофазного окисления этилена в ацетальдегид на цеолитном катализаторе CuPdNaY, содержащий 1.5 вес. % Pd²⁺ и 6.0 вес. % Cu²⁺.

Таким образом, известная окислительно-восстановительная каталитическая система для жидкофазного окисления низших олефиновых углеводородов в карбонильные соединения, PdCl₂–CuCl₂, при введении его основных компонентов, Pd²⁺ и Cu²⁺ методом ионного обмена на поверхность цеолита проявляет высокую каталитическую активность в газофазном варианте этой реакции [14, 15-17]. Этим методом приготовлены также катализаторы для газофазного окисления пропилена в ацетон и бутиленов в метилэтилкетон [18-19].

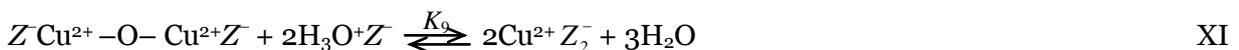
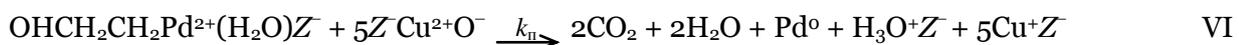
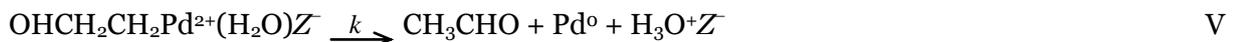
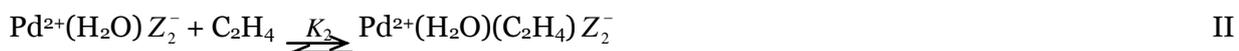
Таблица 1

Экспериментальные кинетические данные для газофазной реакции окисления этилена в ацетальдегид

T	G _k /F	P _{O₂} ⁰	P _{C₂H₄} ⁰	P _{H₂O} ⁰	Степень превращения,	Выход ацетальдегида	Выход диоксида углерода	r _{CH₃CHO} ·10 ⁻⁴	r _{CO₂} ·10 ⁻⁴
°C	г(кат) ·час/л	атм.	атм.	атм.	%	%	%	моль/г(кат) · час	моль/г(кат) · час
105	1.2	0.200	0.1	0.2	14.63	14.31	0.32	4.9656	0.1110
105	1.2	0.250	0.1	0.2	14.43	14.00	0.43	4.8580	0.1492
110	1.2	0.150	0.1	0.2	14.93	14.06	0.87	4.8788	0.3018
110	1.2	0.175	0.1	0.2	18.81	17.68	1.13	6.1249	0.3921
120	1.2	0.225	0.1	0.2	22.68	20.70	1.98	7.1829	0.6870
125	1.2	0.275	0.1	0.2	21.68	18.67	3.01	6.4785	0.9098
110	1.2	0.1	0.2	0.200	19.44	18.13	1.31	6.2950	0.4549
120	1.2	0.1	0.2	0.150	21.69	17.88	3.81	6.2082	1.3229
120	1.2	0.1	0.2	0.225	23.64	21.48	2.16	7.4582	0.7499
125	1.2	0.1	0.2	0.125	19.99	14.42	5.57	5.0068	1.9340
125	1.2	0.1	0.2	0.200	21.85	19.03	2.82	6.6125	0.9799
110	1.2	0.2	0.050	0.2	30.06	28.76	1.30	4.9929	0.2257
110	1.2	0.2	0.100	0.2	19.44	18.13	1.31	6.2950	0.4548
120	1.2	0.2	0.050	0.2	33.25	31.23	2.02	5.4217	0.3507

125	1.2	0.2	0.025	0.2	38.26	36.64	1.62	3.1803	0.1406
125	1.2	0.2	0.100	0.2	21.85	19.03	2.82	6.6075	0.9791
120	0.67	0.2	0.1	0.2	11.39	10.50	0.89	6.5625	0.5562
120	0.8	0.2	0.1	0.2	13.14	12.06	1.08	6.7969	0.6099
120	1.0	0.2	0.1	0.2	18.94	17.25	1.69	7.1875	0.7042
120	1.2	0.2	0.1	0.2	23.11	20.87	2.24	7.2464	0.7778
120	2.0	0.2	0.1	0.2	23.37	19.80	3.57	4.12500	0.743750

Анализ литературных материалов позволил заключить, что механизм окисления этилена в ацетальдегид в газовой фазе на гетерогенизированных катализаторах сходен с механизмом, который установлен для жидкофазного варианта осуществления реакции в присутствии каталитического раствора хлористой меди и хлористого палладия [20]. Поэтому можно предположить, что газофазное окисление этилена протекает с участием тех же промежуточных комплексов, которые предложены и доказаны физическими методами для жидкофазного варианта осуществления этой реакции. На основании известной аналогии и проведенных нами экспериментальных исследований предложен стадийный механизм газофазной реакции окисления этилена в ацетальдегид на катализаторе CuPdNaY с учетом образования побочного продукта – двуокиси углерода и реокисления палладия.



С применением метода квазистационарных концентраций на основе предложенного механизма можно получить следующее уравнение для скорости образования ацетальдегида:

$$r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{kK_1K_2K_3K_4P_{\text{H}_2\text{O}}^3P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{[\text{H}_3\text{O}^+\text{Z}^-] \left(1 + K_1P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2P_{\text{C}_2\text{H}_4} \right) + K_2K_3P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_3K_4P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (1)$$

Для скорости образования двуокиси углерода и текущей доли поверхности, занятых ионами гидроксония предложены следующие уравнения:

$$r_{\text{CO}_2} = k_{11} \frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+\text{Z}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+\text{Z}^-]^0 e^{k_1P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

где P_i -парциальное давление i -того вещества; k, k_n – константы скоростей образования ацетальдегида и двуокиси углерода $k = k^0 e^{-\frac{E}{RT}}$, $k_n = k_n^0 e^{-\frac{E_n}{RT}}$; K_1, K_2, K_3, K_4 – константы адсорбционного равновесия элементарных стадий $K_\gamma = K_\gamma^0 e^{-\frac{Q_\gamma}{RT}}$; k_1 – эмпирический коэффициент, атм⁻¹.

Уравнения (1), (2) и (3) составляют кинетическую модель рассматриваемого процесса. На основе данных приведенных в табл.1 проверено соответствие предложенного механизма экспериментальным кинетическим данным. Установлено, что при численных значениях констант, приведенных в табл. 2, кинетическая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. При этих численных значениях констант относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных не превышала 6%.

По аналогичному механизму протекают реакции окисления пропилена в ацетон и бутенов в метилэтилкетон на модифицированных цеолитах [21-24]. Таким образом, методом ионного обмена синтезирована эффективная высокодисперсная каталитическая система CuPdNaY для газофазных реакций окисления низших олефинов в карбонильные соединения, которые лишены недостатков жидкофазного варианта процесса: коррозионная активность каталитических растворов и парогазовых смесей (каталитический раствор содержит соляную кислоту); образование продуктов конденсации и хлорорганических соединений; безвозвратный расход части палладия и др.

Таблица 2

Расчетные значения констант кинетической модели реакции окисления этилена

K^0	E	K_n^0	E_n	K_1^0	Q	K_2^0	Q	K_3^0	Q	K_4^0	Q_4	$[H_3O^+Z]^0$
атм ⁻¹	ккал/моль	атм ^{1.5} л	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	
$0.238 \cdot 10^{21}$	32.25	$0.879 \cdot 10^{22}$	22.33	$0.9052 \cdot 10^{-9}$	16.48	$0.8071 \cdot 10^{-8}$	17.84	$0.1556 \cdot 10^{-6}$	9.31	0.4601	1.0	0.07993

Парциальное окисление алифатических спиртов на цеолитных катализаторах модифицированных катионами металлов.

Гетерогенно-каталитическое окисление алифатических спиртов относится к классу сложных многостадийных химических процессов, в результате протекания которых образуются альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры и продукты глубокого окисления. В качестве катализаторов для этих процессов применяют металлы (Cu, Ag, Au, Fe, Mo и др.), оксиды переходных металлов (CuO+Cu₂O, V₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃ и др.), и смеси оксидов и соли переходных металлов (ванадаты, вольфраматы, станнаты и молибдаты цинка, кобальта, висмута и др.) [25-36]. Реакции протекают в диапазоне температур 300–450°C с относительно низкой селективностью по целевому продукту.

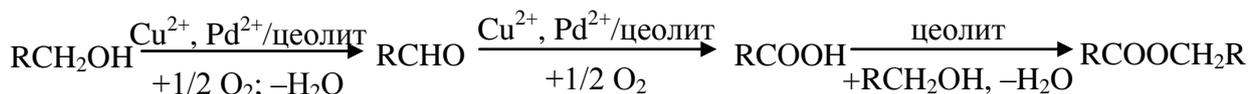
Методом ИК-спектроскопии выявлена роль брэнстедовских кислотных центров оксидных катализаторов (Cr–Mo–O, MoO₃) в гетерогенном парциальном окислении алифатических спиртов [37]. Авторами этой работы установлено, что аналогично жидкофазному варианту процесса, который протекает в кислотной среде с участием протонов через образование промежуточного соединения хромат эфира, при гетерогенном парциальном окислении также образуются поверхностные типы алкоксидов, которые формируются при взаимодействии брэнстедовских кислотных центров средней силы с адсорбированными на поверхности катализатора молекулами алифатических спиртов. Реакция гетерогенного парциального окисления алифатических спиртов протекает в

результате взаимодействия этих алкоксидных образований с поверхностным нуклеофильным кислородом.

Разработка эффективных способов получения альдегидов, карбоновых кислот и сложных эфиров окислением низших алифатических спиртов, представляет не только практический, но и теоретический интерес, обусловленный тем, что в литературе отсутствуют работы, посвященные подбору активного модифицированного цеолитного катализатора и изучению механизма и кинетических закономерностей реакций окисления алифатических спиртов на этих катализаторах.

Результаты наших исследований за последние 30 лет по разработке цеолитных катализаторов для реакций окисления алифатических спиртов, послужили основой для создания принципов конструирования высокоэффективных полифункциональных модифицированных цеолитных катализаторов для этих реакций на основе известных каталитических свойств переходных металлов и физико-химических свойств цеолитов.

Выявлено, что природные и синтетические цеолиты, модифицированные катионами меди и палладия методом ионного обмена проявляют высокую активность и селективность в реакциях парциального окисления метилового, этилового, *n*-пропилового, изопропилового, *n*-бутилового, изобутилового, *втор*-бутилового и изоамилового спиртов в альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры карбоновых кислот [38-70]. В результате проведенных исследований установлено, что суммарную схему протекания реакций парофазного окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах можно представить в следующем виде:



Для всех трех стадий этого механизма одним из активных адсорбционных центров являются брэнстедовские кислотные центры. Известно, что парофазная этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом протекает на цеолитных катализаторах с брэнстедовскими кислотными центрами средней силы [71-73].

С целью разработки принципов конструирования активных катализаторов для реакций окислительного превращения алифатических спиртов нами исследована каталитическая активность около 40 разных цеолитов (включая их водородные формы и разные силикатные модули) в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом. В табл.3 представлены результаты исследований каталитической активности некоторых из этих цеолитов в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в этилацетат.

Таблица 3

Результаты исследований реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом на цеолитных катализаторах (C₂H₅OH:CH₃COOH = 1: 2)

№	Катализатор	Т, °С	Объёмная скорость, ч ⁻¹	Выход %			Степень превращения спирта, %
				CH ₃ COOC ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₄	
1	H-Clin.(0.1 N HCl)	200	3.0	83.7	3.5	5.1	92.3
2		250	3.0	84.9	4.0	7.8	96.7
3	H-MOR (синтетический, ДК)	200	5.0	72.5	-	0.5	73.0
4	H-MOR (природный, ДА)	260	15.0	82.9	-	0.2	83.1
5	H-MOR (синтетический, ДА)	180	15.0	88.4	-	-	88.4
6	NaHY	240	7.5	95.2	-	2.8	98.0

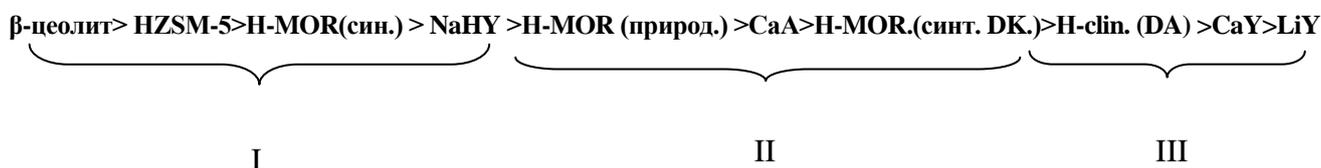
7	β-цеолит (α =25)	160	7.9	94.6	-	-	94.6
8		200	13.8	96.4	-	-	96.4
9	HZSM-5 (α =25)	180	12.1	94.7	-	-	94.7
10		200	3.3	89.2	2.0	-	91.2
11	HZSM-5 (α =50)	160	11.2	98.0	-	-	98.0
12		200	7.8	95.6	-	-	95.6

На всех изученных нами цеолитах экспериментально исследованы кинетические закономерности протекания парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в этилацетат. С использованием экспериментальных кинетических данных и кинетического уравнения реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в этилацетат [74, 75]

$$r = \frac{kK_2 P_1 P_2}{(1 + K_2 P_2)^2}$$

где, k , K – константа скорости и константа адсорбционного равновесия; P_1 , P_2 – парциальные давления спирта и уксусной кислоты, соответственно, путём сравнительного анализа численных значений предэкспоненциальных множителей констант скоростей, k (энергия активации этой реакции на всех изученных цеолитах $E=19.5$ ккал/моль) составлен ряд каталитической активности для изученных цеолитов в рассматриваемой реакции. По каталитической активности цеолиты разделены на 3 группы. Цеолиты, входящие в первую группу проявляют относительно высокую каталитическую активность в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в этилацетат. Численные значения предэкспоненциальных множителей констант скоростей при протекании реакции на этих цеолитах на один и два порядка превышает численные значения предэкспоненциальных множителей констант скоростей при протекании реакции на цеолитах второй и третьей групп, соответственно.

Ниже представлен ряд каталитической активности цеолитов в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в этилацетат:



Установлено, что цеолиты, проявляющие относительно высокую каталитическую активность в реакции этерификации при модификации ионами Pd^{2+} и Cu^{2+} методом ионного обмена являются активными и селективными катализаторами для реакций парциального окисления низших спиртов в соответствующие альдегиды и кетоны [9, 76]. Цеолиты со средней каталитической активностью в реакции этерификации (цеолиты II группы) при модификации ионами Pd^{2+} и Cu^{2+} проявляют высокую активность и селективность в реакциях парциального окисления низших алифатических спиртов в соответствующие карбоновые кислоты [8, 40, 78]. Цеолиты, проявляющие относительно слабую каталитическую активность в реакции парофазной этерификации (цеолиты III группы) после модификации ионами Pd^{2+} и Cu^{2+} становятся активными и селективными катализаторами в реакции окислительного превращения низших алифатических спиртов в соответствующие сложные эфиры [43, 49, 79].

Таким образом, каталитическая активность цеолитов в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом является показателем оптимального распределения брэнстедовских кислотных центров по их силе на поверхности цеолита для рассматриваемой реакции.

Роль поверхностных кислотных центров в реакции парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах нами изучена на примере парциального окисления изоамилового спирта в изовалериановый альдегид на

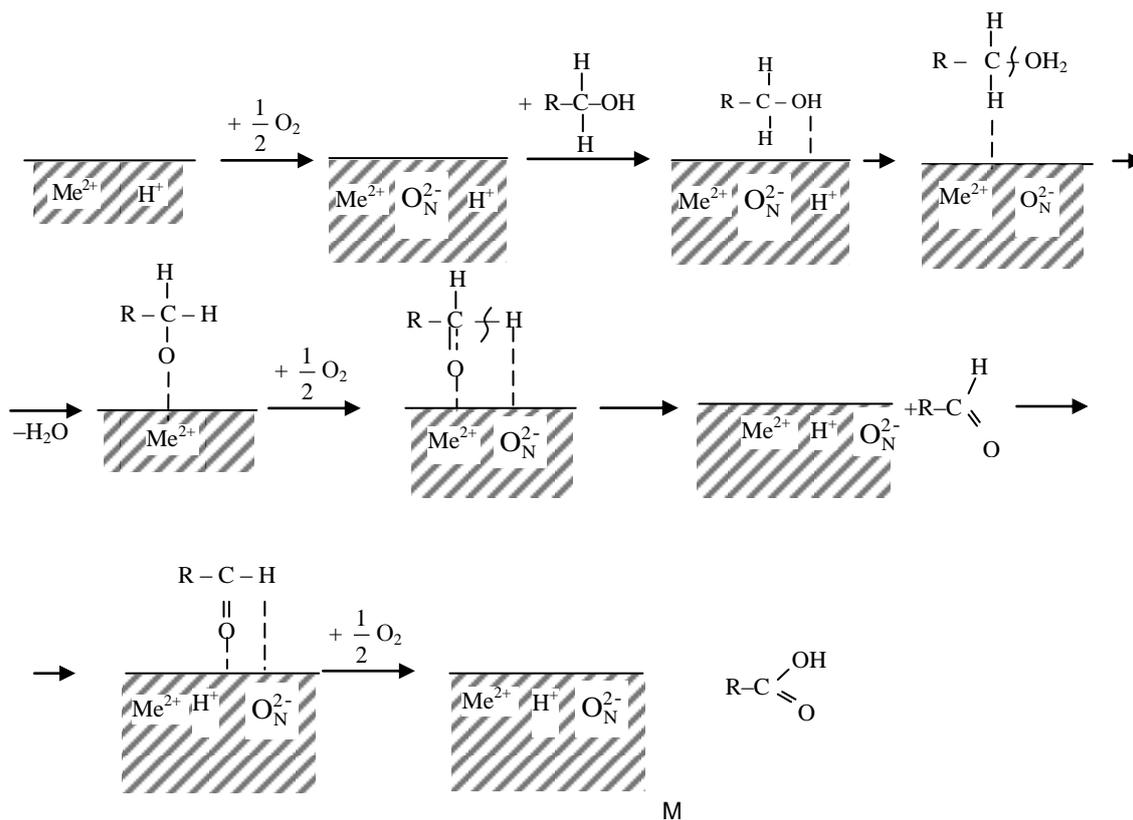
катализаторе CuPdCaA путем обработки катализатора разными количествами пиридина, который блокирует кислотные центры [60]. Установлено, что обработка катализатора пиридином в количестве 60 мл в 4 раза уменьшает выход изовалерианового альдегида.

Методом ЭПР нами исследована роль ионов меди в реакциях парциального окисления алифатических спиртов на примере парциального окисления *n*-пропилового спирта [9]. Установлено, что медь участвует в реакции реокисления частично восстановленных ионов палладия. Кроме того, при парциальном окислении алифатических спиртов с участием меди образуются дополнительные брэнстедовские кислотные центры, необходимые для протекания целевой реакции.

Экспериментально исследована также роль ионов палладия в реакции парциального окисления алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах методом восстановления ионов палладия водородом до металлического состояния. Установлено, что восстановление ионов палладия до металлического состояния приводит к увеличению скорости глубокого окисления. Ионы палладия участвуют в образовании поверхностных нуклеофильных кислородов [5].

Нами также методом ИК-спектроскопии на примере реакции парциального окисления *n*-пропилового спирта на катализаторе CuCaA, выявлено образование поверхностных типов алкоксидов, которые формируются при взаимодействии брэнстедовских кислотных центров поверхности модифицированного цеолита с адсорбированными на его поверхности молекулами *n*-пропилового спирта [9].

Таким образом, на основе анализа литературных материалов и собственных экспериментальных данных предложен стадийный механизм для реакций парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах:

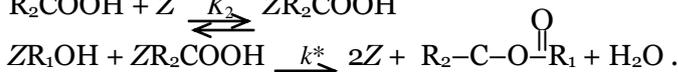


Предполагая элементарность стадий в условиях стационарности $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_3 = \Gamma_4$ и постоянства общего числа поверхностных участков $\sum \theta_i = 1$, уравнения для скорости образования карбоновой кислоты и альдегида или кетона, полученные на основе вышеприведенного механизма имеют следующий вид:

$$r_{\text{кисл}} = k_1 P_{\text{O}_2} \left[\frac{\sqrt{1 - 4 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{k_2 P_{\text{сп}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{k_3} \right) \left(\frac{k_2}{k_4} P_{\text{сп}} - 1 \right)} - 1}{2 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_2 P_{\text{сп}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_3} \right)} \right]^2 \quad (4)$$

$$r_{\text{альд}} = k_1 P_{\text{O}_2} \left[\frac{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_2 P_{\text{сп}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_3} \right)} - 1}{2 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_2 P_{\text{сп}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_3} \right)} \right]^2 \quad (5)$$

Сложные эфиры образуются на бренстедовских кислотных центрах модифицированного цеолита по механизму [9]:



Уравнение скорости образования эфира, соответствующее этому механизму имеет вид:

$$r_3 = \frac{k^* K_1 K_2 P_{\text{сп}} P_{\text{кисл}}}{(1 + K_1 P_{\text{сп}} + K_2 P_{\text{кисл}})^2} = \frac{k K_2 P_{\text{сп}} P_{\text{кисл}}}{(1 + K_1 P_{\text{сп}} + K_2 P_{\text{кисл}})^2},$$

где $k^* K_1 = k$, так как $K_2 \gg K_1$,

$$r_3 = \frac{k K_2 P_{\text{сп}} P_{\text{кисл}}}{(1 + K_2 P_{\text{кисл}})^2}. \quad (6)$$

Уравнения (4), (5) и (6) составляют общую кинетическую модель парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах.

Проверка применимости общей методики конструирования цеолитных катализаторов, а также предложенного общего стадийного механизма парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах осуществлена на примере реакции парциального окисления *втор*-бутилового спирта в метилэтилкетон [62]. На основе экспериментальных исследований установлено, что цеолит I группы, NaY модифицированный ионами; Cu^{2+} – 2.0 мас.%, Pd^{2+} – 0.1 мас.% и Zn -4.0 мас.% (CuPdZnNaY) проявляет высокую каталитическую активность в реакции парциального окисления *втор*-бутилового спирта в метилэтилкетон. Результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей этой реакции на катализаторе CuPdZnNaY представлены в табл. 4.

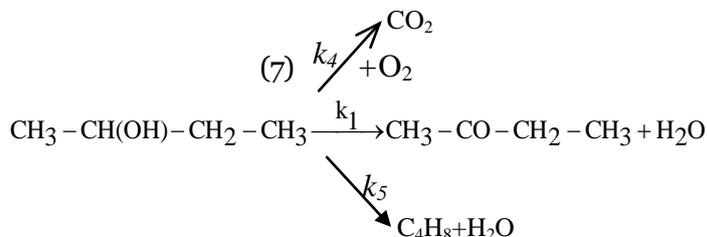
Таблица 4

Экспериментальные кинетические данные для реакции парциального окисления *втор*-бутилового спирта в метилэтилкетон на катализаторе CuPdZnNaY

Т, °С	Объёмная скорость, ч ⁻¹	$P_{\text{сп}}^0$, атм.	$P_{\text{O}_2}^0$, атм.	Степень превращения спирта %	Выход, %		
					$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	C_4H_8	CO_2
310	2500	0,12	0.16	94.6	81.3	12.2	1.1
310	2500	0.24	0.16	93.3	87.1	4.3	1.9
310	2500	0,28	0.16	91.8	86.5	2.5	2.3
310	2500	0,36	0.16	85.6	81.8	0.2	3.6
310	2500	0.24	0.12	86.1	82.8	2.1	1.2
310	2500	0.24	0.2	95.0	85.5	6.8	3.2
310	2500	0.24	0.24	95.5	82.4	7.9	5.2
280	2500	0.24	0.16	76.4	75.2	0.7	0.2

300	2500	0.24	0.16	87.4	82.4	4.5	0.5
320	2500	0.24	0.16	92.8	86.4	5.2	1.2
300	2000	0.24	0.16	97.7	89.4	3.7	4.6
300	3000	0.24	0.16	86.4	85.9	2.7	1.8
300	4000	0.24	0.16	78.1	76.9	0.7	0.5

На основе экспериментальных данных составлена кинетическая схема протекания реакций парциального окисления *втор*-бутилового спирта в метилэтилкетон.



Согласно общему стадийному механизму парциального окисления низших алифатических спиртов для скорости образования метилэтилкетона было принято уравнение (5).

Диоксид углерода образуется при взаимодействии слабо адсорбированных молекул *втор*-бутилового спирта с адсорбированными молекулами кислорода согласно механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Кинетическое уравнение соответствующее этому механизму имеет вид:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_4 K_1 K_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{сп}}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2} + K_2 P_{\text{сп}})^2} \quad (8)$$

Бутилены образуются в результате дегидратации *втор*-бутилового спирта, которая является обратимой реакцией. С учетом торможения скорости реакции адсорбированными молекулами спирта и воды, наблюдаемая скорость реакции имеет вид:

$$r_{\text{C}_4\text{H}_8} = K_5 \frac{P_{\text{сп}} - \frac{1}{K_p} P_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_3 P_{\text{сп}} + K_4 P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

Уравнения (5), (8) и (9) составляют кинетическую модель процесса окисления *втор*-бутилового спирта.

Численные значения констант кинетической модели, рассчитанные на основе экспериментальных кинетических данных представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Кинетические параметры модели реакции окисления бутанола-2
в метилэтилкетон**

$\ln k_i^0 \left(\ln K_i^0 \right)$		$E_i, (Q_i), \text{ккал/моль}$	
$\ln k_1^0$	7,19	E_1	5,15
$\ln k_2^0$	4,03	E_2	6,47
$\ln k_3^0$	7,67	E_3	5,28
$\ln k_4^0$	2,09	E_4	2,13
$\ln k_5^0$	9,98	E_5	1,64
$\ln K_1^0$	3,21	Q_1	1,98
$\ln K_2^0$	4,08	Q_2	4,00
$\ln K_3^0$	4,67	Q_3	1,50
$\ln K_4^0$	4,54	Q_4	4,19

При численных значениях констант кинетической модели, приведенных в табл. 3, относительная погрешность экспериментальных данных не превышал 10 %.

Аналогичные исследования проведены для реакций парциального окисления метилового, этилового, *n*-пропилового, изопропилового, бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах [44, 57, 60, 77, 81] с целью получения соответствующих альдегидов и кетонов.

С использованием цеолитов второй группы в ряде каталитической активности в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в этилацетат синтезированы активные и селективные металлцеолитные катализаторы для парциального окисления алифатических спиртов в соответствующие карбоновые кислоты; CuCaA (содержащий 3.0 мас.% Cu²⁺) – для окисления *n*-пропилового спирта в пропионовую кислоту [39]; Pd-морденит (содержащий 0.1 мас.% Pd²⁺) – для окисления метанола в муравьиную кислоту [45] и окисления изобутилового спирта в изомаляновую кислоту [65].

В табл. 6 представлены результаты экспериментального исследования реакции парциального окисления *n*-пропилового спирта пропионовую кислоту.

На основе цеолитов III группы синтезированы активные и селективные металлцеолитные катализаторы для реакций окисления алифатических спиртов в сложные эфиры; PdCu-клиноптилолит (содержащий 0.1 мас.% Pd²⁺ и 0.5 мас.% Cu²⁺) для окисления этилового спирта в этилацетат [49], Pd-клиноптилолит (содержащий 0.1 мас.% Pd²⁺) для окисления пропилового спирта в пропиолпропионат [9] и др.

Таблица 6

Экспериментальные кинетические данные для реакции парциального окисления *n*-пропилового спирта в пропионовую кислоту на катализаторе CuCaA

T, °C	Объёмная скорость, ч ⁻¹	$n_{C_3H_7OH}^0$, моль/час	$n_{O_2}^0$, моль/час	$n_{N_2}^0$, моль/час	Степень превращения спирта, %	Выход продуктов реакции, %				
						C ₂ H ₅ C HO	C ₂ H ₅ CO OH	C ₂ H ₅ COOC ₃ H ₇	CO ₂	C ₃ H ₆
180	1200	0.0049	0.0297	0.0645	91.4	19.5	35.2	25.1	9.6	1.7
180	1200	0.0198	0.0297	0.0496	66.4	12.1	36.7	13.6	3.5	0.5
190	1200	0.0099	0.0297	0.0595	86.4	18.8	49.0	10.9	7.0	0.7
190	1200	0.0297	0.0297	0.0397	39.3	-	27.5	6.8	4.5	0.5
200	1200	0.0049	0.0297	0.0645	98.1	24.3	47.3	14.3	11.2	1.0
225	1200	0.0099	0.0297	0.0595	97.8	11.0	66.4	5.7	14.2	0.5
225	1200	0.0297	0.0297	0.0397	56.1	-	44.3	4.0	7.5	0.3
250	1200	0.0397	0.0297	0.0297	45.0	-	32.3	1.6	11.0	0.1
190	1200	0.0099	0.0397	0.0496	97.8	20.6	57.6	9.9	9.1	0.6
200	1200	0.0099	0.0297	0.0595	96.3	19.8	57.6	9.8	8.5	0.6
225	1200	0.0099	0.0198	0.0694	80.7	9.7	51.5	7.3	11.4	0.8
200	900	0.0074	0.0223	0.0446	98.1	12.2	66.2	8.4	10.3	1.0
225	900	0.0074	0.0223	0.0446	98.3	3.2	72.9	4.6	16.1	1.5
200	2000	0.0165	0.0496	0.0992	84.2	10.5	52.3	13.5	7.5	0.4
225	2000	0.0165	0.0496	0.0992	97.0	7.0	62.8	10.0	16.4	0.8
240	3000	0.0165	0.0496	0.0992	92.5	3.7	46.0	22.9	19.7	0.2
250	4500	0.0372	0.1116	0.2231	66.5	2.0	20.5	26.2	17.7	0.1

В табл. 7 представлены результаты экспериментального исследования реакции окисления *n*-пропилового спирта в пропиолпропионат на катализаторе Pd-клиноптилолит.

Экспериментальные результаты для реакции окисления n-пропилового спирта в пропилпропионат на катализаторе Pd-клиноптилолит

T, °C	Объёмная скорость, ч ⁻¹	Мольное соотношение C ₃ H ₇ :OH:O ₂ :N ₂	Степень превращения спирта, %	Выход продуктов реакции, %				
				C ₂ H ₅ CH O	C ₂ H ₅ COO H	C ₂ H ₅ COOC ₃ H ₇	CO ₂	C ₃ H ₆
190	700	0.1:0.3:0.6	81.1	16.1	-	65.0	-	-
190	700	0.1:0.35:0.55	93.3	6.3	-	85.3	1.0	0.7
200	700	0.1:0.35:0.55	94.0	4.9	3.1	82.9	1.9	1.2
220	700	0.1:0.35:0.55	95.0	3.0	6.1	81.9	2.1	1.9
190	700	0.1:0.4:0.5	94.0	4.2	4.8	75.8	6.9	2.3
200	700	0.1:0.4:0.5	93.8	3.0	7.8	72.6	7.6	2.8
200	1400	0.1:0.35:0.55	92.2	8.6	2.8	78.2	1.6	1.0
200	2800	0.1:0.35:0.55	85.0	14.4	1.3	68.4	0.9	-
220	2800	0.1:0.35:0.55	92.0	18.9	2.3	66.1	2.9	1.8
220	3500	0.1:0.35:0.55	87.8	23.4	1.0	61.8	1.7	-

На всех изученных металлцеолитных катализаторах исследованы кинетические закономерности окисления алифатических спиртов и с использованием кинетических уравнений (4), (5) и (6) составлены кинетические модели процессов.

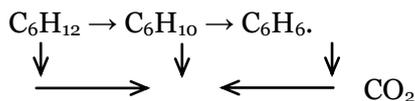
Таким образом, доказана применимость предложенного общего стадийного механизма ко всем реакциям парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах.

Сравнительный анализ литературных данных по парциальному окислению низших алифатических спиртов на нанесенных металлических и оксидных катализаторах с данными, полученными при протекании реакций на модифицированных цеолитных катализаторах, показывает на высокую эффективность цеолитных катализаторов. Из-за физико-химических особенностей цеолитов, а также высокой дисперсности активного компонента катализатора реакция парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах протекает при относительно низких температурах с высокой селективностью.

Селективное окислительное дегидрирование нафтеновых углеводородов на металлсодержащих цеолитных катализаторах.

Алициклические диеновые углеводороды являются исходным сырьём для синтеза различных классов полифункциональных веществ. Функциональные производные этих соединений в связи с высокой активностью кратной связи используются в синтезе полимерных и композиционных материалов специального назначения, физиологически активных соединений, а также хиральных синтонов для направленного получения аналогов природных соединений и лекарственных препаратов. Одно из перспективных направлений производства циклических непредельных углеводородов — одностадийное каталитическое превращение нафтеновых углеводородов, ресурсы которых в нефтях и продуктах их переработки весьма значительны. Наиболее широко исследована реакция каталитического дегидрирования нафтеновых углеводородов в бескислородном режиме [82-85]. Известно, что это — реакция, ограниченная термодинамически, осуществляется в жёстких условиях, приводящих к ароматизации и осмолению значительной части углеводородной фракции, а также быстрому закоксовыванию и дезактивации применяемых катализаторов. Использование в качестве акцепторов водорода молекулярного кислорода позволяет провести процесс в более мягких условиях и предотвратить вышеуказанные осложнения.

Каталитические свойства цеолитных катализаторов в реакции окисления циклогексана исследовались в работе [86]. Было установлено, что на фожазитах в основном протекают реакции глубокого и окислительного дегидрирования с образованием диоксида углерода и бензола. Узкопористые цеолиты (содалит, шабазит, эрионит, морденит, клиноптилолит и натролит) проявляют селективность в образовании циклогексена по следующей схеме:

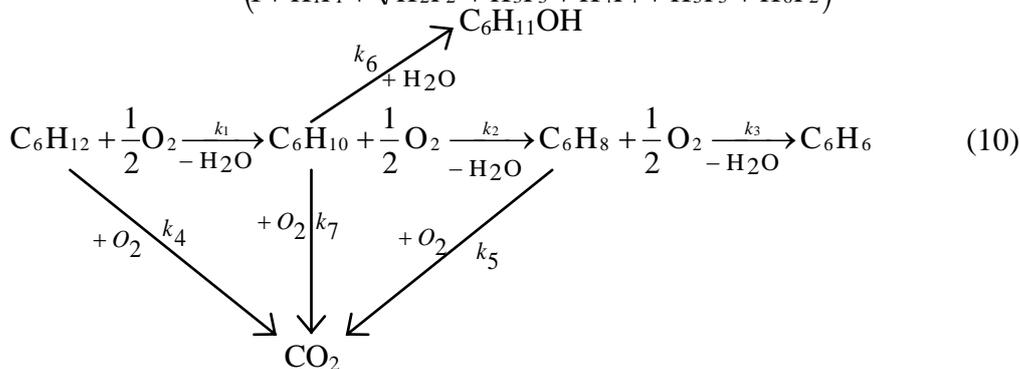


Как видно из схемы, промежуточный продукт процесса окисления циклогексана циклогексадиен 1,3 на изученных цеолитах не образуется.

В работе [10] приведены результаты экспериментальных исследований по подбору активного катализатора для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3. В результате этих исследований было установлено, что катализатор CuZnCoCr-клиноптилолит, содержащий Cu²⁺-0.5%; Zn²⁺-0.2%; Co²⁺-0.1%; Cr³⁺-0.1% проявляет относительно высокую активность в рассматриваемой реакции. Были изучены кинетические закономерности протекания реакции на активном катализаторе [87]. По полученным экспериментальным данным предложена следующая кинетическая схема протекания реакции окислительного дегидрирования циклогексана на металлцеолитном катализаторе CuZnCoCr-клиноптилолит:

Предположим: циклогексен образуется при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана с диссоциативно адсорбированными молекулами кислорода. Тогда согласно механизму Ленгмюра-Хиншельвуда кинетическое уравнение для этой реакции имеет вид:

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 P \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6)^2} \quad (11)$$



Циклогексадиен-1,3 образуется при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана с диссоциативно адсорбированными молекулами кислорода. Кинетическое уравнение соответствующее этому механизму

$$r_2 = \frac{k_2 K_3 P_3 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6)^2} \quad (12)$$

Образование CO₂ протекает при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана и кислорода. Этому механизму соответствует кинетическое уравнение:

$$r_3 = \frac{k_7 K_3 P_3 K_6 P_6}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6)^2} \quad (13)$$

Реакция образования циклогексанола происходит между адсорбированной молекулой циклогексана и молекулой воды из газовой фазы. Кинетическое уравнение соответствующее этому механизму

$$r_4 = \frac{k_6 K_3 P_3 P_6}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6)^2} \quad (14)$$

Согласно кинетической схеме (1) суммарную скорость образования циклогексана можно представить в следующем виде:

$$r_{\text{C}_6\text{H}_{10}} = r_1 - r_2 - r_3 - r_4 \quad (15)$$

Глубокое окисление циклогексана-1,3 происходит при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана и кислорода и образование бензола при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана с диссоциативно адсорбированными молекулами кислорода. На основе этого механизма можно написать следующие уравнения для скорости образования CO_2 и C_6H_6 :

$$r_5 = \frac{k_5 K_4 P_4 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (16)$$

$$r_6 = \frac{k_3 K_4 P_4 \sqrt{K_2 P_2}}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (17)$$

Согласно кинетической схеме (10) уравнения суммарной скорости образования циклогексана-1,3 и бензола имеют вид:

$$r_{\text{C}_6\text{H}_8} = r_2 - r_5 - r_6 \quad (18)$$

$$(19)$$

$$r_{\text{C}_6\text{H}_6} = r_6$$

С учётом образования двуокиси углерода при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана и кислорода по кинетическому уравнению

$$r_7 = \frac{k_4 K_1 P_1 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (20)$$

и согласно кинетической схеме (10) уравнения суммарной скорости образования двуокиси углерода можно представить следующим уравнением

$$r_{\text{CO}_2} = r_7 + r_3 + r_5 \quad (21)$$

Уравнение суммарной скорости образования циклогексанола имеет вид

$$r_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}} = r_4 \quad (22)$$

Уравнения (15), (18), (19), (21) и (22) составляют кинетическую модель рассматриваемого процесса.

Таблица 8

Численные значения констант кинетической модели реакции окислительного дегидрирования циклогексана

$\ln k_i^0 (\ln K_i^0)$		$E_i (Q_i)$, ккал/моль	
$\ln k_1^0$	34.18	E_1	25.25
$\ln k_2^0$	51.77	E_2	31.94
$\ln k_3^0$	32.24	E_3	10.01
$\ln k_4^0$	20.86	E_4	35.15
$\ln k_5^0$	41.52	E_5	21.55
$\ln k_6^0$	23.17	E_6	17.82
$\ln k_7^0$	10.51	E_7	39.79
$\ln K_1^0$	23.16	Q_1	2.49
$\ln K_2^0$	1.02	Q_2	11.00
$\ln K_3^0$	8.75	Q_3	8.57

$\ln K_4^0$	6.84	Q_4	11.00
$\ln K_5^0$	25.48	Q_5	3.19
$\ln K_6^0$	3.027	Q_6	2.49

Разработанная кинетическая модель реакции подвергнута статистическому анализу на основании кинетических данных. Расчёт предэкспоненциальных множителей реакционных констант $\ln k_i^0$ ($\ln K_i^0$), значения энергий активации (E_i^0) и теплоты адсорбции (Q_i^0) проведен методами «скользящего допуска» и Пауэля с использованием программной системы «Поиск». Численные значения констант кинетической модели представлены в таблице. Расчёты показали, что относительная погрешность экспериментальных и расчётных данных не превышала 10–12 %.

В настоящее время ведутся аналогичные исследования для реакций окислительного дегидрирования метициклогексана, циклопентана и метилцикпентана в соответствующие диены на модифицированных цеолитных катализаторах.

Окислительное димеризация метана на на цеолитных катализаторах модифицированных катионами металлов

Процесс получения этана, этилена и ацетилен а каталитической окислительной димеризацией метана (ОДМ) является одним из перспективных способов синтеза продуктов нефтехимической промышленности на основе альтернативного источника углеводородного сырья – природного газа.

Каталитическому окислительному превращению метана посвящено множество работ [88-97]. Предложены разные нанесенные катализаторы для указанного процесса с целью получения этана и этилена. Характерными особенностями процесса ОДМ, осуществляемого на всех известных катализаторах, являются высокие температуры, сильная экзотермичность протекающих в системе реакций и в связи с этим взрывоопасность смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, что препятствует промышленной реализации процесса. Активность и селективность катализаторов сравнительно низкие. Кроме того, на большинстве изученных в литературе катализаторах кинетика окислительной димеризации метана не изучалась. Исключения составляют системы V_2O_5 -9% $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 34% $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [98]. Однако в обоих случаях для кинетического описания применяли формальные степенные уравнения.

При этом целевым продуктом являлся только этилен, получаемый при проведении процесса в одном реакционном узле. Становится ясным, что в настоящее время процессы химической переработки метана в ценные продукты – этилен и ацетилен находятся в стадии исследования.

При рассмотрении результатов окислительного превращения метана на металлцеолитных катализаторах с получением этилена и ацетилен [99-101] установлено, что лучшими для осуществления этого процесса являются именно цеолиты.

В связи с этим нами проведены исследования активности катализаторов приготовленных на основе природного цеолита клиноптилолита, модифицированного ионами металлов Ca, Mg, Mn, Li в различных комбинациях в реакции окислительной димеризацией метана [102]. Наиболее активным для реакции окислительной димеризации метана оказался цеолитный катализатор LiMgCa клиноптилолит с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10.8$, содержащий (в масс.%): Li^+ -7.0; Mg^{2+} -8.0; Ca^{2+} -8.0.

С целью выявления вероятной стадийной схемы механизма реакции нами изучены кинетические закономерности протекания реакции. Реакцию проводили в двухступенчатом реакторе в изотермическом режиме со ступенчатой подачей кислорода. Условия проведения реакции и результаты экспериментального исследования представлены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты экспериментального исследования реакции окислительной димеризации метана в двухступенчатом реакторе

T ^I , °C	T ^{II} , °C	n ⁰ _{CH₄} , моль/ч	n ^I _{O₂} , моль/ч	n ^{II} _{O₂} , моль/ч	Объёмная скорость, ч ⁻¹	Степень превращения метана, %	Выход (%)				
							C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
800	700	0.267	0.196	0.139	12600	73.0	22.8	14.8	3.1	44.7	0
700	650	0.312	0.294	0.215	16000	70.0	19.2	11.9	3.4	35.5	0.07
750	700	0.312	0.294	0.134	16000	70.9	20.4	9.7	3.1	37.7	0.163
800	700	0.357	0.294	0.161	16000	81.9	23.1	11.4	2.2	45.2	0.08
800	700	0.312	0.294	0.161	17000	78.1	20.8	7.9	2.7	46.7	0.07
800	700	0.312	0.294	0.161	18000	74.4	20.1	7.8	3.9	42.6	0.07
800	700	0.357	0.294	0.161	18000	73.3	21.4	11.3	2.8	37.8	0.07
700	650	0.402	0.294	0.215	19000	68.2	17.1	15.2	3.2	32.8	0
750	700	0.402	0.294	0.215	19000	73.0	18.4	15.0	3.0	36.4	0.07
850	700	0.402	0.196	0.214	19000	76.8	20.1	8.7	4.1	43.9	0
800	700	0.535	0.343	0.331	22600	72.7	25.9	17.5	2.5	26.8	0
800	700	0.535	0.343	0.331	25200	65.0	23.7	16.0	2.6	22.7	0.13

Как следует из табличных данных контактный газ на выходе из второго реактора содержит C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CO, и CO₂. С целью выявления кинетической схемы протекания реакции процесса окислительной димеризацией метана нами была проведена серия опытов в одноступенчатом реакторе с разными свободными объемами после слоя катализатора. Условия проведения опытов и результаты исследования представлены в табл. 10.

Таблица 10

Результаты экспериментального исследования реакции окислительной димеризации метана в одноступенчатом реакторе

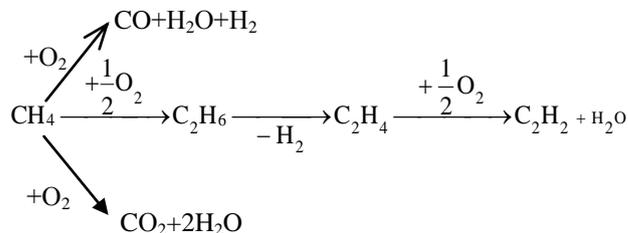
T, °C	n ⁰ _{CH₄} , моль/ч	n ⁰ _{O₂} , моль/ч	Выход, %			
			V _{св.об.} =45 см ³ , V _{кат} =0,5см ³		V _{св.об.} =25 см ³ , V _{кат} =0,5см ³	
			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
800	0.312	0.267	15.4	17.1	26.2	5.3
800	0.402	0.2671	12.49	14.9	22.69	4.7
800	0.402	0.267	12.49	14.9	22.69	4.7
800	0.402	0.244	12.26	14.1	22.16	4.2
800	0.402	0.267	12.49	14.9	22.69	4.7
800	0.267	0.178	12.49	14.9	22.69	4.7
800	0.535	0.443	14.69	16.8	26.59	4.9
800	0.535	0.343	12.78	14.6	22.88	4.5
800	0.535	0.343	12.78	14.6	22.88	4.5
800	0.535	0.312	11.67	13.8	21.77	3.7

Из таблицы видим, что с уменьшением свободного объема реактора после слоя катализатора выход этилена уменьшается, а этана увеличивается при одинаковом неизменном объеме катализатора. Это объясняется уменьшением времени контакта процесса пиролиза этана в этилен в меньшем объеме реактора.

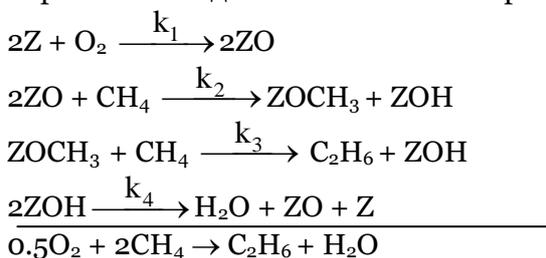
Из этого можно сделать вывод, что реакция димеризации метана в этан протекает на поверхности катализатора – здесь происходит взаимодействие диссоциативно адсорбированных молекул кислорода с молекулами метана с образованием кислород-углеводородного поверхностно-комплексного соединения ZOCH₃, которое, взаимодействуя с молекулами метана, ведет к образованию этана. Этилен же образуется в свободном объеме реактора в процессе пиролиза поступившего сюда из слоя катализатора этана без участия катализатора и кислорода. Как показал состав контактного газа (C₂H₆, C₂H₄, CH₄, CO, CO₂,

H₂O, H₂, O₂), ацетилен в рассмотренных случаях не образуется. Поэтому для возможности получения второго целевого продукта-ацетилена нами предложен способ совмещения реакций окислительной димеризации метана в этан, дегидрирования этана в этилен и окислительного дегидрирования этилена в ацетилен. Для этого к одному реактору последовательно соединили второй с таким же объемом катализатора.

Таким образом, на основе проведенных экспериментальных исследований кинетическую схему протеканий реакций процесса окислительной димеризацией метана в двухступенчатом реакторе со ступенчатой подачей кислорода можно представить в виде:



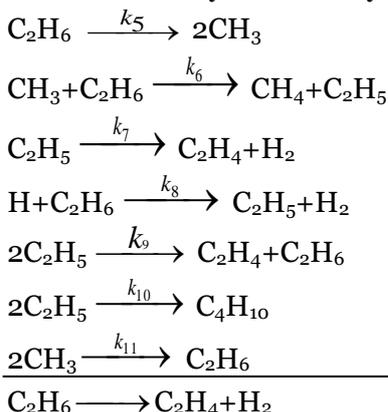
Вероятный стадийный механизм образования этана можно представить в виде:



В условиях стационарности $r_1=r_2=r_3=r_4$ и постоянства общего числа поверхностных участков $\sum\theta_i=1$ соответствующее этому механизму уравнение скорости образования этана:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{k_3^2 P_{\text{CH}_4}}{4k_2} \left\{ - \left(\sqrt{\frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_1 P_{\text{O}_2}} + \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_4} + 1} \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_1 P_{\text{O}_2}} + \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_4} + 1} \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\} \quad (23)$$

Реакция дегидрирования этана в этилен происходит в свободных объемах VI и VII по радикально-цепному механизму [103].



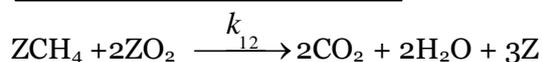
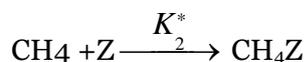
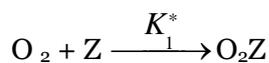
Уравнение скорости образования этилена, соответствующее этому механизму:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3k_6 P_{\text{C}_2\text{H}_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + \frac{K_8}{k_9}} \right) + \frac{k_5 \left(\frac{k_7}{k_9} \right)^{1/2}}{\left(1 + \frac{k_8}{k_9} \right)^{1/2}} P_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2} \quad (24)$$

Диоксид углерода CO₂ обнаружен в составе контактного газа на выходе из I и II реакторов, что свидетельствует об образовании его на поверхности обоих катализаторов.

Реакция протекает при взаимодействии слабо адсорбированных молекул кислорода и метана.

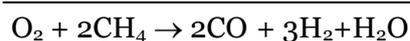
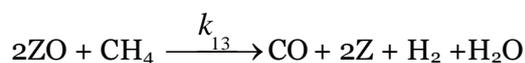
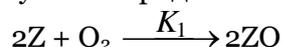
Механизм этой реакции имеет вид:



Уравнение скорости образования CO_2 :

$$r_{CO_2} = \frac{2k_{12}K_1^*P_{O_2}K_2^*P_{CH_4}}{(1 + K_1^*P_{O_2} + K_2^*P_{CH_4})^2} \quad (25)$$

Оксид углерода CO образуется на выходе из I и II реакторов в незначительных количествах. Реакция протекает при взаимодействии диссоциативно адсорбированных молекул кислорода с молекулами метана:

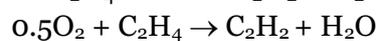
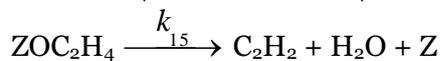
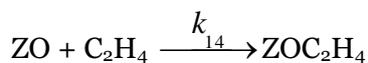
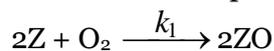


Уравнение скорости образования CO:

$$r_{CO} = k_{13}P_{CH_4} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_{13}P_{CH_4}}{K_1P_{O_2}}}} \right)^2 \quad (26)$$

Реакция окислительного дегидрирования этилена в ацетилен происходит при взаимодействии диссоциативно адсорбированных молекул кислорода с молекулами этилена, образуя кислород-углеводородное поверхностно-комплексное соединение ZOC_2H_4 , которое разлагается на молекулы ацетилена и воды.

Механизм этой реакции имеет вид:



Уравнение скорости образования ацетилена, соответствующее этому механизму в условиях стационарности имеет вид:

$$r_{C_2H_2} = k_1P_{O_2} \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1P_{O_2}}{k_{14}P_{C_2H_4}} + \frac{K_1P_{O_2}}{k_{15}} \right)}}{2 \left(\frac{k_1P_{O_2}}{k_{14}P_{C_2H_4}} + \frac{k_1P_{O_2}}{k_{15}} \right)} \right]^2 \quad (27)$$

Уравнения (23-27) составляют кинетическую модель процесса.

Параметры кинетической модели определяли на основе экспериментальных данных приведенных в табл. 9 с использованием целевой функции:

$$F(x) = \sum_1^N \left(\frac{(A_{\text{эксп}} - A_{\text{расч}})}{A_{\text{эксп}}} \right)^2,$$

где x – кинетический параметр рассматриваемой модели; $A_{\text{эксп}}$, $A_{\text{расч}}$ – экспериментальные и расчетные значения выходов продуктов реакции; N – число компонентов.

Численные значения параметров кинетической модели представлены в таблице 3.

Разработанная кинетическая модель реакции ОДМ в этилен и ацетилен адекватно описывает экспериментальные данные (относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных не превышает 10 %).

Таблица 11

Численные значения констант кинетической модели реакции ОДМ

Предэкспоненциальный множитель		Энергия активации, ккал/моль	
$\ln K_1^0$	16.79	E_1	6.62
$\ln K_2^0$	22.24	E_2	30.34
$\ln K_3^0$	43.08	E_3	26.16
$\ln K_4^0$	3.48	E_4	16.28
$\ln K_6$	12.08	E_5	14.49
$\ln K_5$	-16.43	E_6	4.47
$\ln K_7^0$	38.93	E_7	61.96
$\ln K_8^0$	-9.25	E_8	0.475
$\ln K_9^0$	1.77	E_9	0.59
$\ln K_1^*$	14.163	Q_1^*	3.676
$\ln K_2^*$	15.033	Q_2^*	3.023
$\ln K_{12}^0$	2.997	E_{12}	11.581
$\ln K_{13}$	20.681	E_{13}	5.807
$\ln K_{14}$	1.748	E_{14}	4.834
$\ln K_{15}$	20.68	E_{15}	5.807

Таким образом, кинетическим методом доказаны предложенные механизмы образования продуктов процесса окислительной димеризации метана с участием металлцеолитного катализатора.

Заключение

Таким образом приготовление металлцеолитных катализаторов модифицированием цеолитов методом ионного обмена с катионами металлов с известными каталитическими свойствами позволяет синтезировать высокодисперсные каталитические системы для разных классов реакций. Такие катализаторы значительно снижают температуру реакции и повышают селективность процесса по целевому продукту.

Этим методом нами синтезирован эффективный металлцеолитный катализатор для реакций газофазного окисления низших олефиновых углеводородов в карбонильные соединения. Изучена кинетика и механизм реакций. Представляет интерес синтез металлцеолитных катализаторов для парциального окисления алифатических спиртов предложенным методом. Нами синтезирован около 16 эффективных металлцеолитных

катализаторов для реакций парциального окисления алифатических спиртов в соответствующие альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры.

Представляет интерес также предложенные общие принципы конструирования металлцеолитных катализаторов для реакций селективного парциального окисления алифатических спиртов, стадийный механизм окисления спиртов на металлцеолитных катализаторах и общая кинетическая модель процесса составленная на основе стадийного механизма.

Кроме того в работе приведены результаты экспериментального исследования реакций; селективного окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 и окислительной димеризации метана в этилен и ацетилен на синтезированных нами эффективных металлцеолитных катализаторах.

Примечания:

1. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: «Наука», 1976. 111 с.
2. Ландау М.В., Кругликов В.Я., Коновальчиков О.Д. // Химия и технология топлив и масел. 4, 10 (1976)
3. Patent US 4237073 (1980)
4. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: «Химия», 1981. 264 с.
5. Касамански В.П. Дис. канд. хим. наук. ИНФХ АН Азерб. ССР, Баку, 1982.
6. Касум-заде А.Ю. Дис. канд. хим. наук. ИТПХТ АН Азерб. ССР, Баку, 1992.
7. Мурадов М.Х. Дис. канд. хим. наук. ИТПХТ им. М.Ф.Нагиева АН Азербайджана, Баку, 1999.
8. Гусейнов К.А. Дис. канд. хим. наук. ИХП им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, 2009.
9. Фатуллаева С.С. Дис. канд. хим. наук. ИХП им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, 2004.
10. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Али-заде Г.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 5, 27 (2013)
11. Азизов А.О. Дис. канд. хим. наук. ИТПХТ АН Азерб. ССР, Баку, 1991, 124 с.
12. Aliyev A.M., Aliyev F.V., Matiyev K.I., M. Al-Dosari. In the proceedings of the 15th International Congress on Catalysis. Munich, Germany, 2012. Vol.1. P.1508
13. Шахтахтинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р., Бэнни Харри Ф., Касаманский В.П., Пересада И.М. // Азербайджанский химический журнал. 2, 41 (1979)
14. Алиев А.М., Кулиев А.Р., Касаманский В.П., Микаилов Р.З. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений. М.: Наука, 1981. С. 75.
15. Shakhhtakhtinsky T.N., Aliyev A.M., Kuliyevev A.R., Kasamansky V.P. In the proceedings of the 6 th American-Soviet Symposium on Chemical Catalysts. USA. New Jersey, Cherry Hill. June, 1979. P. 143.
16. Алиев А.М., Касаманский В.П., Шахтахтинский Т.Н., Кулиев А.Р., Микаилов Р.З., Исмаилов Э.Г. Тезисы докладов II Всесоюзной конф. по применению цеолитов в катализе. Москва. 1981. С. 199.
17. Шахтахтинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р., Бэнни Харри Ф., Касаманский В.П., Микаилов Р.З. Азербайджанский химический журнал. 2, 57 (1979).
18. Aliyev A.M., Mikailov R.Z., Azizov A.O., Yariyev V.M., Yunisova F.A., Efendiev A.A. In the Proceedings of Symp. Industrial Applications of Zeolites. Brugge, Belgium. 2000. P. 251.
19. Алиев А.М., Микаилов Р.З., Гасанов Э.А., Агаева Р.Ю. Азербайджанский химический журнал. 1, 10 (2004)
20. Шахтахтинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р., Касаманский В.П., Микаилов Р.З. Тезисы докладов V Международного симпозиума по гетерогенному катализу. Варна. 1983. Т. 1. С. 147.
21. Алиев А.М., Абдуллаев Р.Х., Мамедов А.А., Микаилов Р.З., Агаева Р.Ю. Азербайджанский химический журнал. 2, 7 (2000)
22. А.М.Алиев, Р.З. Микаилов, Э.А. Гасанов, Р.Ю. Агаева. Азербайджанский химический журнал. 3, 118 (2006).

23. Шахтагинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р., Касаманский В.П., Микаилов Р.З., Ибрагимов З.И. Кинетика и катализ. Т. 27. 4, 966 (1986)
24. Микаилов Р.З. Дис.канд. хим. наук. ИТПХТ АН Азерб. ССР, Баку. 1984.
25. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1985. Т. 19. С. 146.
26. Nishmure Psutomu // J. Catal. 48, 413 (1977)
27. Яковенко З.И., Колганова С.А., Курина М.Н. Журнал физической химии. 59, 253 (1986)
28. Klissurski Dimiter G., Abadzhieva Nevena T., Triffiro F. Bulg. Chem. Commun. 30, 448 (1998)
29. Keleypette Dono, Zhu Zhi-hua, Xu Pei-Zuo // J E China Univ., Sci. and Technol. 26, 134 (2000)
30. Mao C.F., Vannice M.A. // J. Catal. 154, 230 (1995)
31. Naoki Narishige, Miki Niwa // Catalysis Letter. 71, 63 (2001)
32. Лазарева Т.В., Осипова Н.А., Курина Л.Н. Изв. ВУЗов. Химия и хим. Технология. 33, 49 (1990) 1990.
33. Mahipal Reddy B., Narsimha R., Sivaraj Ch., Kanta Rao P. Appl. Catal. 55, 41 (1989)
34. Wong G.S., Kragten D.D., Vohs J.M. // J. Phys. Chem. B. 105, 1366 (2001)
35. Soares A.P.V., Portela Farinha, A. Kiennemann, L.Hilaire, J.M.Millet. Applied Catalysis. A: General. 206, 221 (2001)
36. Koltunov K. Yu., Sobolev V. I. Catalysis in Industry., 4, 247 (2012)
37. Курина Л.Н., Осипова Н.А., Давыдов А.А. // Деп. ВИНТИ. №5082-В87 (Москва, 1987).
38. Патент SU № 1817768 АЗ (Госпатент СССР) (1993)
39. Патент и 2003 0204 Аз.Р. (2003)
40. А.с. № 1549945 СССР. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 15 ноября 1989 г. // Опубликовано 15.03.90.
41. Алиев А.М. Тезисы докладов III Международной конф. "Тонкий органический синтез и катализ", посвященная 85-летию юбилею АГНА. Баку. 2005. С. 25
42. Алиев А.М., Кулиев А.Р., Гусейнов К.А., Меджидова С.М., Ализаде Г.А., Агаева Р.Ю. // Азербайджанский химический журнал. 2, 121 (2006)
43. А.с. № 1372874 СССР. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 8 октября 1987 г. ДСП.
44. Aliyev A.M., Shakhtakhtinsky T.N., Ali A.Ghorbanpour, Alikhanova Z.A., Guseynov K.A., Agayeva R.Yu., Sarijanov A.A., Matiyev K.I. In the proceedings of the 6th World Congress on Oxidation Catalysis. Towards an Integrated Approach in Innovation and Development. Lille, France. 2009. Poster Session A. 1B-92. P. 110
45. Алиев А.М., Меджидова С.М., Шахтагинский Т.Н., Гусейнов К.А. Изв. Вузов Химия и химическая технология. 53, 95 (2010)
46. Алиев А.М., Меджидова С.М., Гусейнов К.А., Ализаде Г.А., Агаева Р.Ю., Касум-заде А.Ю., Мамедова У.А. Труды XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, Россия. 2011. С.466.
47. Гусейнов К.А. Хим. Проблемы, 3, 582 (2007)
48. Алиев А.М., Касаманская С.В., Бабаева А.Р., Сеидов А.Г., Кулиев А.Р. IV Всесоюзная конф. "Применение цеолитов в катализе". Москва, 1989. С. 189.
49. Шахтагинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р., Меджидова С.М., Мурадов М.Х. Докл. АН России. 343, 496(1995)
50. Меджидова С.М. Хим. проблемы. 4, 695 (2010)
51. Aliyev A.M., Medjidova S.M, Kuliyevev A.R., Shakhtakhtinsky T.N., Fatullayeva S.S., Tagiev D.B., Sarijanov A.A., Agayeva R.Y. Abstracts of the 1st Aegean Physical Chemistry days. 2002. Bornova-Izmir. Türkiye. P.307
52. Aliyev A.M., Tagiev D.B., Fatullaeva S.S., Kuliev A.R., Mejidova S.M. Abstracts of the 17th International conf. of Chemical Reactors "Chemreactor-17". 2006. Athens-Crete, Greece. PP. 121. P. 701-704.

53. Aliyev A.M., Medzhidova S.M., Shakhtakhtinski T.N., Kuliev A.R., Agayeva R.Yu, Kasumzade A.Yu., Fatullaeva S.S. In the Proceedings of Symp. Industrial Applications of Zeolites. Brugge, Belgium, 2000. P. 245.
54. A.M.Aliyev, D.B.Tagiev, S.M.Medzhidova, S.S Fatullaeva., A.R Kuliyeв., T.N. Shakhtakhtinsky, G.A.Alizade, K.I. Matiyev. In the Proceedings of the 13th International Zeolite Conf. Zeolites and Mesoporous Materials of the Down of the 21st Century". 2001. France, Montpellier. 27-P-08. P. 365.
55. С.М.Меджидова. Азербайджанский химический журнал. 4, 138 (2010)
56. A.M. Aliyev, D.B.Tagiev, S.M.Medzhidova, A.R.Kuliyeв, S.S.Fatullayeva, G.Alizade, R.Y.Agayeva. Abstracts of the 39 th TOPAC International Congress and 86 Conference of the Zeolite. Canadian Society for Chemistry. 2003. Ottawa-Ontario-Canada. IN-5 Poster
57. К.И.Матиев, А.М.Алиев, С.М.Меджидова. Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1, 40 (1998)
58. Алиев А.М., Кулиев А.Р., Меджидова С.М., Матиев К.И., Касум-заде А.Ю. Тезисы докладов II Бакинской Международной нефтяной конф., посвященная памяти акад. Ю.Г.Мамедалиева. Баку. 1996. С. 164.
59. Матиев К.И., Алиев А.М., Меджидова С.М. Азербайджанское нефтяное хозяйство. 6, 44 (1996)
60. Шахтагтинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р., Меджидова С.М., Матиев К.И., Касум-заде А.Ю. Кинетика и катализ. 37, 286 (1996)
- 61.Матиев К.И., Касум-заде А.Ю., Меджидова С.М., Бабаева А.Р., Кулиев А.Р., Алиев А.М., Шахтагтинский Т.Н. Тезисы докл. Международной научно-технической конф. "Интенсификация процессов химической и пищевой технологии". "Процессы-93". Ташкент. 1993. Ч. I. С. 82
62. Алиев А.М., Матиев К.И., Касум-заде А.Ю. //Азербайджанский химический журнал 2, 12 (2011)
63. Алиев А.М., Касумзаде А.Ю., Меджидов Н.Д., Зайцева З.А. //Азербайджанский химический журнал. 3, 16 (2010)
64. Алиев А.М., Меджидова С.М., Касум-заде А.Ю. //Азербайджанский химический журнал. 1, 16 (2010)
65. Алиев А.М., Алиханова З.А., Сарыджанов А.А., Касумзаде А.Ю. //Доклады АН Азербайджана. 4, 46 (2010)
66. Алиев А.М., Алиханова З.А., Сарыджанов А.А. //Азербайджанский химический журнал 3, 10, (2011)
67. Алиев А.М., Алиханова З.А., Сарыджанов А.А., Кулиев А.Р., Меджидова С.М. Химические проблемы. 4, 696 (2008)
68. Алиев А.М., Алиханова З.А., Сарыджанов А.А., Кулиев А.Р., Меджидова С.М. Азербайджанский химический журнал. 4, 16 (2008)
69. Шахтагтинский Т.Н., Алиев А.М., Алиханова З.А., Сарыджанов А.А. Тезисы докладов I Международной конференции РХО им. Д.И.Менделеева "Ресурсо и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности" Москва 2009, с.79-80.
70. Алиев А.М., Меджидова С.М., Фатуллаева С.С., Ализаде Г.А. Тезисы докладов 6-й Всероссийской цеолитной конференции с международным участием "Цеолиты и мезопористые материалы, достижения и перспективы", посвященная 100-летию проф. К.В.Топчиевой. Звенигород. 2011. С.183
71. Santacesaria E., Gelosa D., George E. S. Journal of Catalysis 90, 1 (1984)
72. Santacesaria E., Gelosa D., Carra S. Journal of Catalysis, 80, 427 (1983)
73. Kurina L.N., Davydov A.A., Osipova N.A. In proceedings of the 5 th Intern. Symp. Relationns between homogenous and heterogenous catalysis. Novosibirsk, 1986. P.140.
74. Aliyev A.M., Mikailov R.Z., Shakhtakhtinsky T.N., Poladly P.F., Sarijanov A.A. Abstracts of the 1st Aegean physical chemistry days. 2002. Bornova-Izmir. Türkiye. P. 48.
75. Aliyev A.M., Sarijanov A.A., Kuliyeв A.R., Tunc Savasci, Mikailov R.Z., Shakhtakhtinsky T.N., Sarioglan A., Poladly P.F., Kuliyeв A.R. In proceedings of the 2nd International FEZA (Federation of the European Zeolite Assosiations) conference. Taormina, Italy. 2002. PART A. P. 787-794.

76. Матиев К.И. Газофазное окисление изопропилового и изоамилового спиртов на металлцеолитных катализаторах. Дис. канд. хим. наук. ИТПХТ АН Азерб., Баку. 1998.
77. Алиханова З.А., Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Бахманов М.Ф. Изв. Вузов "Химия и химическая технология" г. Иваново, 11, 106 (2009)
78. Меджидова С.М. //Азербайджанский химический журнал 4, 138 (2010)
79. Алиев А.М., Ибрагимов З.И., Магеррамов В.Р., Абдуллаев А.Р., Исмаилов О.А. Азербайджанский химический журнал. 4, 12 (2006)
80. Алиев А.М., Бабаев А.И., Меджидов Н.Д., Касум-заде А.Ю., Абдуллаев А.Р. Азербайджанский химический журнал. 2, 60 (2006)
81. Алиев А.М., Касум-заде А.Ю., Кулиев А.Р., Меджидова С.М. Азербайджанский химический журнал. 2, 63 (2000)
82. Pines H., Csicery S.M.. J. Amer. Chem. Soc. 84, 292 (1962)
83. Ягодский В.Д., Псху З.В., Исаева Н.Ю., Ягодская Т.В., Кифяк Р.А., Беляева К.С. //Журнал физической химии. 83, 847 (2009)
84. Koel Bruce E., Blank David A., Carter Emily A. //Journal of Molecular Catalysis A. 131, 39 (1998)
85. Biniwale Rajesh B., Kariya N., Ichikawa M. //Catalysis Letters. 105, 83 (2005)
86. Тагиев Д.Б., Миначев Х.М. //Успехи химии. 50, 1935 (1981)
87. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Али-заде Г.А. // Химическая промышленность, Москва. 3, 109 (2014)
88. Lunsford I.H. Langmuir. 5, 12 (1989)
89. Синев М.Ю., Коршак В.Н., Крылов О.В. //Успехи химии. 58, 38 (1989)
90. Amenomiya J., Birss V., Goletrinovski M. //Catalysis Rev. 32, 163 (1990)
91. Lunsford I.H. //Catalysis Today. 6, 235 (1990)
92. Dubois I.L., Cameron L.D. //Appl. Catalysis. 67, 49 (1990)
93. Mackie J.C. //Catalysis Rev. 33, 169 (1991)
94. Labinger I.A., Ott K.C. //J. Phys. Chem. 91, 2682 (1987)
95. McCarry I.G. In Proceedings of the 1 st World Congress. New Developments in Selective Oxidation (Rimini, Italy, 1989): Amsterdam: Elsevier. 1990. P. 393.
96. Chen H. //Chinese J. Natural Gas Chem. 4, 13 (1990)
97. Алиев А.М., Азизов А.О., Микаилов Р.З. Материалы Конф. стран Содружества по кинетике гетерогенно-каталитических реакций. Кинетика-5. Иваново. 1992. С.13.
98. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходаков Ю.С., Макаров П.А. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 9, 2124 (1987)
99. Otsuka K., Lin Q., Morikawa A. //J. Chem. Soc., Chem. Commun 8, 586 (1986)
100. Otsuka K, Haiano M., Lin Q., Morikawa A. In proceedings of the 8 th Japan USSR Catalytical Seminar. Catalysis by New Materials. Tokyo, 1986. P. 1.
101. Пат. ФРГ 3503664 (1986)
102. Алиев А.М., Алиев Ф.В., Матиев К.И., Мамедова У.А. Материалы Научной Конференции посвященная 105 летнему юбилею академика М.Ф.Нагиева., Баку, 2013. С. 19.
103. Кирпичников П.А., Ликумович А.Г., Победимский Д.Г. // Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. Учебное пособие для вузов. Химия 1981. 263 с.

References:

1. Minachev H.M., Isakov Ja.I. Metallsoderzhashhie ceolity v katalize, M.: «Nauka», 1976. 111 s.
2. Landau M.V., Kruglikov V.Ja., Konoval'chikov O.D. //Himija i tehnologija topliv i masel. 4, 10 (1976)
3. Patent US 4237073 (1980)
4. Zhdanov S.P., Hvoshhev S.S., Samulevich N.N. Sinteticheskie ceolity, M.: «Himija», 1981. 264 s.
5. Kasamanski V.P. Dis. kand. him. nauk. INFH AN Azerb. SSR, Baku, 1982
6. Kasum-zade A.Ju. Dis. kand. him. nauk. ITPHT AN Azerb. SSR, Baku, 1992
7. Muradov M.H. Dis. kand. him. nauk. ITPHT im. M.F.Nagieva AN Azerbajdzhana, Baku, 1999.

8. Gusejnov K.A. Dis. kand. him. nauk. IHP im. M.F.Nagieva Nacional'noj AN Azerbajdzhana, Baku, 2009.
9. Fatullaeva S.S. Dis. kand. him. nauk. IHP im. M.F.Nagieva Nacional'noj AN Azerbajdzhana, Baku, 2004.
10. Aliev A.M., Shabanova Z.A., Nadzhaf-Kuliev U.M., Medzhidova S.M., Ali-zade G.A. //Neftepererabotka i neftehimija. 5, 27 (2013)
11. Azizov A.O. Dis. kand. him. nauk. ITPHT AN Azerb. SSR, Baku, 1991, 124 s.
12. Aliyev A.M., Aliyev F.V., Matiyev K.I., M. Al-Dosari. In the proceedings of the 15th International Congress on Catalysis. Munich, Germany, 2012. Vol.1. P.1508
13. Shahtahtinskij T.N., Aliev A.M., Kuliev A.R., Bjenni Harri F., Kasamanskij V.P., Peresada I.M. //Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 2, 41 (1979)
14. Aliev A.M., Kuliev A.R., Kasamanskij V.P., Mikailov R.Z. HII Mendeleevskij s#ezd po obshhej i prikladnoj himii. Referaty dokladov i soobshhenij. M.: Nauka, 1981. S. 75.
15. Shakhtakhtinsky T.N., Aliyev A.M., Kuliyevev A.R., Kasamanskij V.P. In the proceedings of the 6 th American-Soviet Symposium on Chemical Catalysts. USA. New Jersey, Cherry Hill. June, 1979. P. 143.
16. Aliev A.M., Kasamanskij V.P., Shahtahtinskij T.N., Kuliev A.R., Mikailov R.Z., Ismajlov Je.G. Tezisy dokladov II Vsesojuznoj konf. po primeneniju ceolitov v katalize. Moskva. 1981. S. 199.
17. Shahtahtinskij T.N., Aliev A.M., Kuliev A.R., Bjenni Harri F., Kasa-man-skiy V.P., Mikailov R.Z. Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 2, 57 (1979).
18. Aliyev A.M., Mikailov R.Z., Azizov A.O., Yariyev V.M., Yu-nisova F.A., Efendiev A.A. In the Proceedings of Symp. Industrial Applications of Zeolites. Brugge, Belgium. 2000. P. 251.
19. Aliev A.M., Mikailov R.Z., Gasanov Je.A., Agaeva R.Ju. Azerbajdzhanskij hi-mi-cheskiy zhurnal. 1, 10 (2004)
20. Shahtahtinskij T.N., Aliev A.M., Kuliev A.R., Kasamanskij V.P., Mikailov R.Z.. Tezisy dokladov V Mezhdunarodnogo simpoziuma po geterogennomu katalizu. Varna. 1983. T. 1. S.147.
21. Aliev A.M., Abdullaev R.H., Mamedov A.A., Mikailov R.Z., Agaeva R.Ju. Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 2, 7 (2000)
22. A.M.Aliev, R.Z. Mikailov, Je.A. Gasanov, R.Ju. Agaeva. Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 3, 118 (2006).
23. Shahtahtinskij T.N., Aliev A.M., Kuliev A.R., Kasamanskij V.P., Mikailov R.Z. Z.I. Ibragimov. Kinetika i kataliz. T. 27. 4, 966 (1986)
24. Mikailov R.Z. Dis.kand. him. nauk. ITPHT AN Azerb. SSR, Baku. 1984.
25. Brajlovskij S.M., Temkin O.N., Trofimova I.V. Problemy kinetiki i kataliza. M.: Nauka, 1985. T. 19. S. 146.
26. Nishmure Psutomu // J. Catal. 48, 413 (1977)
27. Jakovenko Z.I., Kolganova S.A., Kurina M.N. Zhurnal fizicheskoj himii. 59, 253 (1986)
28. Klissurski Dimiter G., Abadzhiyeva Nevena T., Triffiro F. Bulg. Chem. Commun. 30, 448 (1998)
29. Keleypette Dono, Zhu Zhi-hua, Xu Pei-Zuo // J E China Univ., Sci. and Technol. 26, 134 (2000)
30. Mao C.F., Vannice M.A. // J. Catal. 154, 230 (1995)
31. Naoki Narishige, Miki Niwa // Catalysis Letter. 71, 63 (2001)
32. Lazareva T.V., Osipova N.A., Kurina L.N. Izv. VUZov. Himija i him. Tehnologija. 33, 49 (1990)
33. Mahipal Reddy B., Narsimha R., Sivaraj Ch., Kanta Rao P. Appl. Catal. 55, 41 (1989)
34. Wong G.S., Kragten D.D., Vohs J.M. // J. Phys. Chem. B. 105, 1366 (2001)
35. Soares A.P.V., Portela Farinha, A. Kiennemann, L.Hilaire, J.M.Millet. Applied Catalysis. A: General. 206, 221 (2001)
36. Koltunov K. Yu., Sobolev V. I. Catalysis in Industry., 4, 247 (2012)
37. Kurina L.N., Osipova N.A., Davydov A.A. // Dep. VINITI. №5082-V87 (Moskva, 1987).
38. Patent SU № 1817768 AZ (Gospatent SSSR) (1993)
39. Patent i 2003 0204 Az.R. (2003)
40. A.s. № 1549945 SSSR. Zaregistrirvano v Gos. reestre izobretenij SSSR 15 nojabrja 1989 g. // Opublikovano 15.03.90.

41. Aliev A.M. Tezisy dokladov III Mezhdunarodnoj konf. "Tonkij organicheskiy sintez i kataliz", posvjashhennaja 85-letnemu jubileju AGNA. Baku. 2005. S. 25
42. Aliev A.M., Kuliev A.R., Gusejnov K.A., Medzhidova S.M., Alizade G.A., Agaeva R.Ju. //Azerbajdzhanskiy himicheskiy zhurnal. 2, 121 (2006)
43. A.s. № 1372874 SSSR. Zaregistrovano v Gos. reestre izobretenij SSSR 8 oktjabrja 1987 g. DSP.
44. Aliyev A.M., Shakhtakhtinsky T.N., Ali A.Ghorbanpour, Alikhanova Z.A., Guseynov K.A., Agayeva R.Yu., Sarijanov A.A., Matiyev K.I. In the proceedings of the 6th World Congress on Oxidation Catalysis. Towards an Integrated Approach in Innovation and Development. Lille, France. 2009. Poster Session A. 1B-92. P. 110
45. Aliev A.M., Medzhidova S.M., Shahtakhtinskiy T.N., Gusejnov K.A. Izv. Vuzov Himija i himicheskaja tehnologija. 53, 95 (2010)
46. Aliev A.M., Medzhidova S.M., Gusejnov K.A., Alizade G.A., Agaeva R.Ju., Kasum-zade A.Ju., Mamedova U.A. Trudy HIH Mendeleevskogo s#ezda po obshhej i prikladnoj himii. Volgograd, Rossiya. 2011. S.466.
47. Gusejnov K.A. Him. Problemy, 3, 582 (2007)
48. Aliev A.M., Kesamanskaja S.V., Babaeva A.R., Seidov A.G., Kuliev A.R. IV Vsesojuznaja konf. "Primenenie ceolitov v katalize". Moskva, 1989. S. 189.
49. Shahtakhtinskiy T.N., Aliev A.M., Kuliev A.R., Medzhidova S.M., Muradov M.H. Dokl. AN Rossii. 343, 496(1995)
50. Medzhidova S.M. Him. problemy. 4, 695 (2010)
51. Aliyev A.M., Medjidova S.M, Kuliyevev A.R., Shakhtakhtinsky T.N., Fatullayeva S.S., Tagiev D.B., Sarijanov A.A., Agayeva R.Y. Abstracts of the 1st Aegean Physical Chemistry days. 2002. Bornova-Izmir. Türkiye. P.307
52. Aliyev A.M., Tagiev D.B., Fatullaeva S.S., Kuliev A.R., Mejidova S.M. Abstracts of the 17 th International conf. of Chemical Reactors "Chemreactor-17". 2006. Athens-Crete, Greece. PP. 121. P. 701-704.
53. Aliyev A.M., Medzhidova S.M., Shakhtakhtinski T.N., Kuliev A.R., Agayeva R.Yu., Kasum-zade A.Yu., Fatullaeva S.S. In the Proceedings of Symp. Industrial Applications of Zeolites. Brugge, Belgium, 2000. P. 245.
54. A.M.Aliyev, D.B.Tagiev, S.M.Medzhidova, S.S Fatullaeva., A.R Kuliyevev., T.N. Shakhtakhtinsky, G.A.Alizade, K.I. Matiyev. In the Proceedings of the 13th International Zeolite Conf. Zeolites and Mezoporous Materials of the Down of the 21st Century". 2001. Fran-ce, Montpellier. 27-P-08. R. 365.
55. S.M.Medzhidova. Azerbajdzhanskiy himicheskiy zhurnal. 4, 138 (2010)
56. A.M. Aliyev, D.B.Tagiev, S.M.Mejidova, A.R.Kuliyevev, S.S.Fatullayeva, G.Alizade, R.Y.Agayeva. Abstracts of the 39 th TOPAC International Congress and 86 Conference of the Zeo-lite. Canadian Society for Chemistry. 2003. Ottawa-Ontario-Canada. IN-5 Poster
57. K.I.Matiev, A.M.Aliev, S.M.Medzhidova. Azerbajdzhanskoe neftjanoe hozjajstvo. 1, 40 (1998)
58. Aliev A.M., Kuliev A.R., Medzhidova S.M., Matiev K.I., Kasum-zade A.Ju. Tezisy dokladov II Bakinskoj Mezhdunarodnoj neftjanoy konf., posvjashhennaja pamjati akad. Ju.G.Mamedaliev. Baku. 1996. S. 164.
59. Matiev K.I., Aliev A.M., Medzhidova S.M. Azerbajdzhanskoe neftjanoe hozjajstvo. 6, 44 (1996)
60. Shahtakhtinskiy T.N., Aliev A.M., Kuliev A.R., Medzhidova S.M., Matiev K.I., Kasum-zade A.Ju. Kinetika i kataliz. 37, 286 (1996)
61. Matiev K.I., Kasum-zade A.Ju., Medzhidova S.M., Babaeva A.R., Kuliev A.R., Aliev A.M., Shahtakhtinskiy T.N. Tezisy dokl. Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konf. "Intensifi-kacija processov himicheskoy i pishhevoj tehnologii". "Processy-93". Tashkent. 1993. Ch. I. S. 82
62. Aliev A.M., Matiev K.I., Kasum-zade A.Ju. //Azerbajdzhanskiy himicheskiy zhurnal 2, 12 (2011)
63. Aliev A.M., Kasumzade A.Ju., Medzhidov N.D., Zajceva Z.A. //Azerbajdzhanskiy himicheskiy zhurnal. 3, 16 (2010)
64. Aliev A.M., Medzhidova S.M., Kasum-zade A.Ju. //Azerbajdzhanskiy himicheskiy zhurnal. 1, 16 (2010)

65. Aliev A.M., Alihanova Z.A., Sarydzhanov A.A., Kasumzade A.Ju. //Doklady AN Azerbajdzhana. 4, 46 (2010)
66. Aliev A.M., Alihanova Z.A., Sarydzhanov A.A. //Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal 3, 10, (2011)
67. Aliev A.M., Alihanova Z.A., Sarydzhanov A.A., Kuliev A.R., Medzhidova S.M. Himicheskie problemy. 4, 696 (2008)
68. Aliev A.M., Alihanova Z.A., Sarydzhanov A.A., Kuliev A.R., Medzhidova S.M. Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 4, 16 (2008)
69. Shahtahtinskij T.N., Aliev A.M., Alihanova Z.A., Sarydzhanov A.A. Tezisy dokladov I Mezhdunarodnoj konferencii RHO im. D.I.Mendeleeeva "Resurso i jenergosberegajushhie tehnologii v himicheskoj i neftehimicheskoj promyshlennosti" Moskva 2009, s.79-80.
70. Aliev A.M., Medzhidova S.M., Fatullaeva S.S., Alizade G.A. Tezisy dokladov 6-j Vserossijskoj ceolitnoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Ceolity i mezoporistyje materialy, dostizhenija i perspektivy", posvjashhennaja 100-letiju prof. K.V.Topchievoj. Zvenigorod. 2011. S.183
71. Santacesaria E., Gelosa D., George E. S. Journal of Catalysis 90, 1 (1984)
72. Santacesaria E., Gelosa D., Carra S. Journal of Catalysis, 80, 427 (1983)
73. Kurina L.N., Davydov A.A., Osipova N.A. In proceedings of the 5 th Intern. Symp. Relationns between homogenous and heterogenous catalysis. Novosibirsk, 1986. P.140.
74. Aliyev A.M., Mikailov R.Z., Shakhtakhtinsky T.N., Poladly P.F., Sarijanov A.A. Abstracts of the 1st Aegean physical chemistry days. 2002. Bornova-Izmir. Türkiye. P. 48.
75. Aliyev A.M., Sarijanov A.A., Kuliyeu A.R., Tunc Savasci, Mikailov R.Z., Shakhtakhtinsky T.N., Sarioglan A., Poladly P.F., Kuliyeu A.R. In proceedings of the 2nd In-ternational FEZA (Federation of the European Zeolite Asso-siations) conference. Taormina, Italy. 2002. PART A. P. 787-794.
76. Matiev K.I. Gazofaznoe okislenie izopropilovogo i izoamilovogo spirtov na metallceolitnyh katalizatorah. Dis. kand. him. nauk. ITPHT AN Azerb., Baku. 1998.
77. Alihanova Z.A., Aliev A.M., Sarydzhanov A.A., Bahmanov M.F. Izv. Vuzov "Himija i himicheskaja tehnologija" g. Ivanovo, 11, 106 (2009)
78. Medzhidova S.M. //Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal 4, 138 (2010)
79. Aliev A.M., Ibragimov Z.I., Magerramov V.R., Abdullaev A.R., Ismailov O.A. Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 4, 12 (2006)
80. Aliev A.M., Babaev A.I., Medzhidov N.D., Kasum-zade A.Ju., Abdullaev A.R. Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 2, 60 (2006)
81. Aliev A.M., Kasum-zade A.Ju., Kuliev A.R., Medzhidova C.M. Azerbajdzhanskij himicheskiy zhurnal. 2, 63 (2000)
82. Pines H., Csicery S.M.. J. Amer. Chem. Soc. 84, 292 (1962)
83. Jagodovskij V.D., Pshu Z.V., Isaeva N.Ju., Jagodovskaja T.V., Kifjak R.A., Beljaeva K.S. //Zhurnal fizicheskoy himii. 83, 847 (2009)
84. Koel Bruce E., Blank David A., Carter Emily A. //Journal of Molecular Catalysis A. 131, 39 (1998)
85. Biniwale Rajesh B., Kariya N., Ichikawa M. //Catalysis Letters. 105, 83 (2005)
86. Tagiev D.B., Minachev H.M. //Uspehi himii. 50, 1935 (1981)
87. Aliev A.M., Shabanova Z.A., Nadzhaf-Kuliev U.M., Medzhidova S.M., Ali-zade G.A. //Himicheskaja promyshlennost', Moskva. 3, 109 (2014)
88. Lunsford I.H. Langmuir. 5, 12 (1989)
89. Sinev M.Ju., Korshak V.N., Krylov O.V. //Uspehi himii. 58, 38 (1989)
90. Amenomiya J., Birss V., Goledrinovski M. //Catalysis Rev. 32, 163 (1990)
91. Lunsford I.H. //Catalysis Today. 6, 235 (1990)
92. Dubois I.L., Cameron L.D. //Appl. Catalysis. 67, 49 (1990)
93. Mackie J.C. //Catalysis Rev. 33, 169 (1991)
94. Labinger I.A., Ott K.C. //J. Phys. Chem. 91, 2682 (1987)
95. McCarry I.G. In Proceedings of the 1 st World Congress. New Developments in Selective Oxidation (Rimini, Italy, 1989): Amsterdam: Elsevier. 1990. P. 393.
96. Chen H. //Chinese J. Natural Gas Chem. 4, 13 (1990)

97. Aliev A.M., Azizov A.O., Mikailov R.Z. Materialy Konf. stran Sodruzhes-tva po kinetike geterogenno-kataliticheskikh reakcij. Kinetika-5. Ivanovo. 1992. S.13.
98. Minachev X.M., Usachev H.Ja., Udut V.N., Hodakov Ju.S., Makarov P.A. //Izv. AN SSSR. Ser. him. 9, 2124 (1987)
99. Otsuka K., Lin Q., Morikawa A. //J. Chem. Soc., Chem. Commun 8, 586 (1986)
100. Otsuka K, Haiano M., Lin Q., Morikawa A. In proceedings of the 8 th Japan USSR Catalytical Seminar.Catalysis by New Materials. Tokyo, 1986. P. 1.
101. Pat. FRG 3503664 (1986)
102. Aliev A.M., Aliev F.V., Matiev K.I., Mamedova U.A. Materialy Nauchnoj Konferencii posvjashhennaja 105 letnemu jubileju akademika M.F.Nagieva., Baku, 2013. S. 19.
103. Kirpichnikov P.A., Liakumovich A.G., Pobedimskij D.G. // Himija i tehnologija monomerov dlja sinteticheskikh kauchukov. Uchebnoe posobie dlja vuzov. Himija 1981. 263 s.

УДК 541 311

Цеолиты модифицированные катионами металлов как катализаторы в реакциях окисления углеводородов и алифатических спиртов

¹ Агададаш Махмуд огды Алиев
² Зумруд Абдулмуталиб кызы Шабанова
³ Фикрет Вахид Алиев
⁴ Алла Михаловна Гусейнова

¹⁻⁴ Институт Катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева, НАНА, Азербайджан
 Az1143, г.Баку-143, пр. Г. Джавида, 113

¹ Академик, доктор химических наук

E-mail: iradam@rambler.ru

² Доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник

E-mail: iradam@rambler.ru

³ Научный сотрудник

E-mail: iradam@rambler.ru

⁴ Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: iradam@rambler.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований по созданию высокодисперсных металлцеолитных систем и изучение их каталитического действия в реакциях окисления низших олефиновых углеводородов (этилена в ацетальдегид, пропилена в ацетон, бутиленов в метилэтилкетон); алифатических спиртов C₁-C₅ в соответствующие им альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры карбоновых кислот; окислительного дегидрирования нафтен в алициклические диеновые углеводороды и окислительной димеризации метана в ацетилен. Установлено, что селективность действия этих катализаторов определяется оптимальным сочетанием в них металлического компонента с кислотностью и структурой цеолита. Подобраны высокоэффективные катализаторы для исследуемых реакций. На основе результатов экспериментальных исследований кинетических закономерностей протекания реакций окисления низших олефиновых углеводородов и алифатических спиртов, окислительного дегидрирования нафтен и окислительной димеризации метана на синтезированных катализаторах представлены их вероятные стадийные механизмы и разработаны кинетические модели реакций.

Ключевые слова: металлцеолитные катализаторы; окисление; углеводороды; алифатические спирты.

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
European Researcher
Has been issued since 2010.
ISSN 2219-8229
E-ISSN 2224-0136
Vol. 82, No. 9-1, pp. 1591-1599, 2014

DOI: 10.13187/er.2014.82.1591
www.erjournal.ru



UDC 548.73618

Study of Interaction Platinum Salts (Ii) and Palladium (Ii) on the Biologically Active Ligand

- ¹ Asmat Nizami Kyzy Azizova
² Dilgam Bebir Oglu Tagiyev
³ Omar Mahammad Gyulalov
⁴ Khudayar Ismail Oglu Hasanov

¹⁻² Institute of catalysis and inorganic chemistry. M.F. Nagieva, NANA, Azerbaijan
Az1143, baku-143, Javid ave., 113

PhD, a leading researcher

E-mail: iradam@rambler.ru

² Academician, doctor of chemistry, director of the institute

E-mail: iradam@rambler.ru

³ Presidium of the academy of sciences of Azerbaijan, Azerbaijan

Az1143, baku-143, Javid ave., 113

PhD, a leading researcher

E-mail: iradam@rambler.ru

⁴ Azerbaijan medical university, Azerbaijan

Doctor of chemistry, professor

E-mail: iradam@rambler.ru

Abstract

Studied complexing ability of platinum (II) and palladium (II) with a time of personal gray-oxygen and sulfur-containing ligands donor nitrogens in different taniyah. A combination of functional groups. It is found that the complexation unimportant role nature of the starting metal salts, the pH of the medium, the nature of the solvent and the ratio of reactants. Determine the actual denticity tiodiukusnoy, tiodipro propionic acid, mercaptoethanol, and bis -β- hydroxyethyl sulfide. Discovered that a molecule entering the reaction of cysteamine origin walks splitting S–S communication and the resulting deproto-bined mercamine enter into complexation. In non-aqueous medium splitting S–S communication occurs.

Keywords: platinum; palladium; biologically active ligands; the coordination compound.

Введение

Большой интерес к серо-карбоксил, серо-азот и серо- гидроксилсодержащим лигандам объясняется, с одной стороны тем, что они могут рассматриваться в качестве соединений, содержащих модельные биологически активные функциональные группы, с другой могут указать пути направленного синтеза координационных соединений платины (II) и палладия (II) с координационной сферой различной прочности.

Исследования координационных соединений платины, палладия а также некоторых *d*-элементов с хелатными лигандами, содержащими различные по природе функциональные группы (HS-; -S-; -COOH; -OH) в разных сочетаниях, показали зависимость способа координации этих ли- гандов от условий проведения синтеза и природы центрального атома [1, 2, 3, 4].

В настоящей работе в качества объектов исследования были выбраны такие биолиганды как тиодиуксусная $S(CH_2COOH)_2$ тиодипропионовая кислота- $S(CH_2CH_2COOH)_2$, 2-меркаптоэтанол $HSCH_2CH_2OH$, бис-(β- аминоэтил) дисульфид $-H_2NCH_2CH_2S-SCH_2CH_2NH_2$ и бис-β-гидрокси-этилсульфид - $S(CH_2CH_2OH)_2$, которые в составе функциональных групп содержат серо- кислород и серо-азот донорные атомы в разных сочетаниях.

Эти молекулы являются универсально действующими лигандами, которые находят широкое применение для решения ряда задач науки, техники и медицины, благодаря способности образовывать высокоустойчивые водорастворимые комплексы с большим числом катионов металлов серо- и кислородсодержащие лиганды и их некоторые производные, а также комплексы полученные на основе этих лигандов, обладают различными биологическими свойствами [5-15].

Тиодиуксусная и тиодипропионовая кислоты, 2- меркаптоэтанол и бис- β-гидроксиэтилсульфид являются представителями хелатообразующих лигандов. Хлорпроизводное бис-β-гидроксиэтилсульфида иприт- $S(CH_2CH_2Cl)_2$, даже в малой дозе обладает цитотоксичным свойством [14], а также кожно-нарывным действием [16]. Тиодиуксусная и тиодипропионовая кислоты нашли применение в аналитической химии в качестве осаждающих органических реагентов для определения содержания циркония, меди, свинца, ртути, серебра и кадмия, а также вывода тяжелых металлов из организма [17].

Среди функциональных групп белковой молекулы, принадлежащих боковым цепям аминокислотных остатков, особое внимание химиков и биохимиков уже давно привлекают дисульфидные (S-S) группы цистина. Такой интерес объясняется, с одной стороны, высокой химической реакционной способностью этой группы, с другой стороны, это внимание связано с большим значением S-S групп для специфических функций ряда ферментов, гормонов и других биологически активных веществ, которые контролируют нормальное протекание многих физиологических процессов [18-20].

Широко известно успешное применение дитиолов (2,3-димеркапто пропанол) и унитиола (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия) при лечении отравлений, вызванных соединениями мышьяка и тяжелых металлов [6-8].

Цистамин в настоящее время переменяется в качестве лекарственного средства при рентгенотерапии и лечении некоторых заболеваний [21, 22, 6,11,12]. Надо отметить, что цистамин, как высокоэффективный радиопротектор, защищает организм как от костномозговой, так и от кишечной гибели [23–25], причем противолучевое действие его на костный мозг изучено весьма подробно [26-29].

Перечисленные факты позволяют понять причины большого интереса к изучению органических молекул, содержащих S-S группы со стороны не только энзимологов и специалистов в области химии биологических активных веществ, но также и физиологов, фармакологов, токсикологов, радиобиологов, цито- и гистохимиков.

Вполне естественно, что детальное изучение химического поведения и биологической роли этих функциональных групп, содержащихся в органических молекулах, имеет большое значение для многих прикладных областей медицины и биологии (токсикология, радиобиология, техническая биохимия и т.д.).

С указанными лигандами нами синтезированы многочисленные комплексные соединения платины (II) и палладия (II) различного типа, состава и строения.

При координации с платиной тиодиуксусная кислота не проявляет себя в качестве тридентатного лиганда даже при условии депротонирования обоих карбоксильных групп тиодиуксусной кислоты и наличия такого лабильного лиганда, как вода в координационной сфере платины, как это имеет место в комплексе $K[PtS(CH_2COO^-)_2ClH_2O] \cdot 3H_2O$ [29].

Из данных рентгеноструктурного анализа комплекса $K[PtS(CH_2COO^-)_2ClH_2O] \cdot 3H_2O$ следует, что хелатирование одной ветви тиодиуксусной кислоты при координации лиганда атомом платины приводит к увеличению угла CSC до 104° по сравнению с величиной этого

угла в не координированной тиодиуксусной кислоте (96°), а образующаяся связь Pt-O имеет аномальную длину ($2,51 \text{ \AA}$) против обычно наблюдаемого $2,05 \text{ \AA}$ [29]. Напряженность образующегося металлоцикла приводит к искажению всего координационного полиэдра платины. Следствием такого напряжения является лабильность образующегося металлоцикла, который под воздействием различных химических факторов раскрывается и образуется комплекс иного состава и строения [30]

Таким образом, установлено, что тиодиуксусная кислота, даже имея в наличии свободную депротонированную карбоксильную группу не координируется трехдентатно.

Попытки синтезировать комплексы палладия (II) с тиодиуксусной кислотой, координированной по атому кислорода, не привели к успеху. Однозначно можно сказать, что независимо от условий проведения синтеза и от природы исходных солей палладия (II), тиодиуксусная кислота координируется только монодентатно и депротонизации карбоксильной группы лиганда не происходит [30].

В комплексах платины (II) монодентатная координация тиодипропионовой кислоты осуществляется по атому серы в цис- положении, а в комплексах палладия-только в транс-положении [31].

В комплексе $[\text{PtH}_2\text{LHLCI}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реализуется координация тиодипропионовой кислоты смешанного типа по атому серы одной молекулы лиганда и бидентатная- по атому кислорода и атому серы второй молекулы лиганда с образованием одного шестичленного металлоцикла. Подобная смешанная координация тиодипропионовой кислоты в комплексах палладия (II) не осуществляется [32].

Добиться бидентатной координации тиодипропионовой кислоты с палладием (II) удается только в случае, если в качестве исходной соли палладия (II) взять $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$ и динатриевую соль тиодипропионовой кислоты в щелочной ($\text{pH}=9$) среде [33]. При этом лиганд координируется бидентатно по атому серы и кислорода одной из карбоксильных групп с образованием в транс-положении двух шестичленных металлоциклов.

В зависимости от условий проведения синтеза получают комплексы платины (II) с тиодипропионовой кислотой одинакового состава, но разного строения. Например, наблюдаемая одна ИК- полоса поглощения при 368 см^{-1} в спектре комплекса транс- $[\text{Pt}(\text{HL})_2]$ нами отнесена к связи $\nu_{\text{Pt-S}}$ транс- расположением лигандов относительно друг друга [34]. Комплекс такого же состава, но другого строения синтезирован совершенно другим способом. О цис-строении комплекса $[\text{Pt}(\text{HL})_2]$ свидетельствуют наблюдаемые полосы поглощения при 355 и 36 зсм^{-1} , относящиеся к связи Pt-S, находящиеся в цис-положении относительно друг друга. В обоих комплексах подтверждена бидентатная координация лигандов.

Тиодипропионовая кислота в отличие от тиодиуксусной кислоты в плоскоквадратных комплексах может координироваться тридентатно. По нашему мнению, это может быть связано с большей величиной угла CSC (103°) в тиодипропионовой кислоте, по сравнению с величиной угла CSC (96°) в тиодиуксусной кислоте. Доказательством тридентатной координации тиодипропионовой кислоты в комплексах $\text{K}[\text{PtLCl}]$, $\text{K}[\text{PtLBr}]$, $[\text{PtLNH}_3]$ и $[\text{PtLN}_2\text{O}]$ являются данные ИК-спектроскопии и элементного анализа [34]. Большое значение угла CSC в тиодипропионовой кислоте пространственно облегчает подход к координационному узлу тетраэдра платины с образованием кинетически устойчивого шестичленного металлоцикла. Подобная трехдентатная координация тиодипропионовой кислоты в комплексах палладия (II) не осуществляется.

Другой тип тридентатной координации тиодипропионовой кислоты между двумя атомами платины в качестве мостика в комплексе $[\text{Pt}_2\text{L}(\text{NH}_3)_2]$ доказан рентгеноструктурным анализом. Карбоксильные группы, имеющиеся в двух молекулах лиганда комплекса $[\text{Pt}_2(\text{L}_2)(\text{NH}_3)_2]$, депротонируются и участвуют в координации. Тиодипропионовый анион с одним атомом платины координируется через атом серы и кислорода одной из карбоксильных групп, с образованием одного шестичленного металлоцикла. Другая депротонированная карбоксильная группа того же лиганда координируется вторым соседним атомом платины и является своеобразным мостиком между двумя атомами металла. Второй тиодипропионовый анион координируется идентично в симметричном положении [32].

Получены комплексы платины (II) и палладия (II) с другим серо- и кислородсодержащим потенциально трехдентатным лигандом бис-β-гидроксиэтилсульфидом. Хлоридные и бромидные комплексы бис-β-гидроксиэтилсульфида синтезированы различными методами. Независимо от способов получения этих комплексов, для сохранения соотношения металл : лиганд 1:2 лиганд берут в избыточном количестве. Восстановление палладия и платины до металла не позволило нам получить комплексные соединения бис-β-гидроксиэтилсульфида с платиной (II) и палладием (II) разного состава и строения (например 1:4) в присутствии большого избытка лиганда.

Проведенное исследование показало, что бис-β-гидроксиэтилсульфид при комплексообразовании с платиной (II) и палладием (II) координируется только монодентатно по атому серы в *цис*- или *транс*-расположениях в зависимости от условий проведения синтеза. Гидроксильная группа лиганда не участвует в комплексообразовании [35–37].

Если создать условия для недеструкции исходных аминопроизводных комплексов платины (II) и палладия (II), то в некоторых случаях, контролируя условия синтеза, можно получить комплексы с бис-β-гидроксиэтилсульфидом заданного строения. Этот факт, как показали дальнейшие исследования, представляют интерес с точки зрения биологической активности.

В процессе комплексообразования платины (II) и палладия (II) с меркаптоэтанолом было установлено, что условия проведения синтеза, строение исходных солей и соотношение реагирующих веществ сильно влияют на состав и строение синтезированных комплексов. Даже в некоторых случаях при синтезе происходит внутримолекулярная реорганизация атомов или группы атомов в исходных солях палладия (II). Например, если при синтезе в качестве исходной соли взять по отдельности *цис*- или *транс*- [Pd(NH₃)₂Cl₂] и действовать меркаптоэтанолом, то получается комплекс состава [Pd(SCH₂CH₂OH)₂(NH₃)₂] с *транс*-расположением лигандов в нем. Если в качестве исходной соли взять [Pd(NH₃)₄]Cl₂, то получается комплекс такого же состава, но с *цис*-расположением лигандов в нем.

Совокупность проведенных исследований показывает, что при синтезе комплексов меркаптоэтанола происходит депротонирование сульфгидрильной группы и во всех синтезированных соединениях осуществляется монодентатная координация меркаптоэтанола по атому серы в концевом или мостиковом положении. Гидроксильная группа лиганда не участвует в процессе комплексообразования. Проведенные физико-химические методы исследования позволяют приписать синтезированным комплексам моно- и биядерное строение. В биядерных комплексах палладия (II) в качестве мостика выступают только атомы серы лиганда, а в подобных комплексах платины могут быть либо атомы серы, либо атомы галогенов [33]. Известно, что хлоромостики в биядерных комплексах платины (II) и палладия (II) легче разрушаются тиомочевинной, этилендиамином и аммиаком. Подобные разрушения в биядерных меркаптоэтанолсодержащих серомостиковых соединениях палладия (II) и платины (II) не осуществляются. Прочность серомостика, по сравнению с галогеномостиком, доказана также термическим поведением этих серомостиковых комплексов. Серомостиковые димеры обладают более высокой температурой разложения, чем галогеномостиковые комплексы.

Проведенные нами исследования взаимодействия солей палладия (II), платины (II), а также комплексной кислоты платины (II) с цистамин дигидрохлоридом в широком интервале pH среды (1-14) показали, что во всех случаях в цистамин дигидрохлориде происходит расщепление S-S связей. При этом продукт расщепления цистамина – меркамин в зависимости от условий проведения синтеза с палладием (II) и платиной (II) образует моно-, би-, три- и шестиядерные комплексы с различной координацией и конфигурацией [34-37].

В сильно щелочных средах (pH-13,5-14) происходит образование моноядерного комплекса платины (II) и палладия (II) состава [Me(SCH₂CH₂NH₂)₂]. Строение этих комплексов доказано методом РСА. Молекула лиганда этих комплексов бидентатно координирована атомом палладия и платины через атомы S и N с образованием двух пятичленных хелатных металлоциклов. Из структуры комплексов становится ясно, что при

образовании пятичленного металлоцикла в комплексе палладия атомы серы и азота координируются в *транс*-, а в комплексе платины в *цис*- положениях [38].

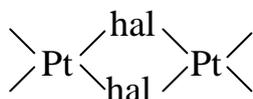
При взаимодействии моноядерных комплексов палладия (II) и платины (II) с водным раствором аммиака при определенных температурах и pH- среды происходит размыкание пятичленного металлоцикла с образованием другого моноядерного комплекса, где лиганд координируется монодентатно по атому серы и деструкции первичной структуры комплексов не происходит.

В комплексе $[Pt(SCH_2CH_2NH_2)_2]$ связь Pt-S короче ($2,19\text{\AA}$), [37] чем обычно наблюдаемые связи для других платиновых комплексов ($2,26\text{\AA}$). Значение такой длины связи обуславливает прочность связи Pt-S и поэтому при обработке комплекса $[Pt(SCH_2CH_2NH_2)_2]$ концентрированным водным раствором аммиака и кислотами (HCl, HBr) раскрывается пятичленный металлоцикл по месту связи Pt-NH₂ [38].

При проведении синтеза комплексов палладия (II) с цистамин дигидрохлоридом в интервале pH-1-8,5 при различных температурах и соотношениях металл:лиганд получают биядерные комплексы [39]. Исследование состава и строения синтезированных комплексов показало, что при pH-1,7, температуре 70-75°C и соотношении ме- талл:лиганд 1:1 образуется биядерный комплекс. При pH=1, температуре 30-50°C и соотношении металл:лиганд 1:1 получен другой биядерный комплекс такого же состава. Исследование строения этих комплексов методом РСА показало, что при pH= 1,7 образуется биядерный комплекс с серомостиком, а при pH-1 с хлоромостиком [39].

Результаты ИК-спектроскопического исследования биядерного серомостикового комплекса хорошо согласуются с данными РСА, согласно которым центральный металлоцикл Pd₂S₂ в комплексе неплоский и перегнут по линии сера-сера [39].

Полученные результаты показывают, что в биядерных хлоро- и бромомостиковых комплексах платины (II) депротонированный меркамин координируется бидентатно по атому серы и азота аминогруппы с образованием двух концевых пятичленных металлоциклов. Во всех биядерных хлоро- и бромомостиковых комплексах платины (II) с меркамином наблюдаемые две полосы поглощения, относящиеся к мостиковой связи фрагмента, свидетельствуют об их плоском строении [39].



Надо отметить, что биядерные комплексы платины (II) с мостиковым положением меркамина, координированного по атому серы, то есть комплексы с мостиковым атомом серы, синтезировать нам не удалось. Однако удалось синтезировать трехядерные комплексы платины (II) с мостиковым атомом серы меркамина/ Бидентатная мостиковая координация меркамина способствует образованию четырех пятичленных металлоциклов. ИК-данные для трехядерного комплекса платины (II) практически идентичны с ИК-данными трехядерного комплекса палладия (II), строение которого исследовано методом РСА [39]. При размыкании и замыкании пятичленного металлоцикла в трехядерных комплексах не происходит распада комплекса на составные части.

При изменении условий синтеза получены трех- и шестиядерные комплексы палладия (II) с1/2 цистамином. В ИК- спектре трехядерного комплекса палладия (II) $[Pd_3(SCH_2CH_2NH_2)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ три полосы поглощения для мостиковой связи Pd-S позволяют предположить пирамидальное строение атомов серы, что в свою очередь должно обусловить кон- формацию комплекса в виде «кресла». Мостиковое положение меркамина между тремя атомами палладия по атому серы доказано рентгенострук- турным анализом, проведенное рентгеноструктурное исследование доказало кресловидное строение комплекса. На основании РСА можно заключить, что при взаимодействии $K_2[PdCl_4]$ и цистаминдигидрохлорида при pH-12 и в соотношении реагирующих веществ 1:2 получается трехядерный комплекс, где центральный атом палладия непосредственно координирован с четырьмя атомами серы. Два терминальных атома палладия связаны с центральным атомом палладия через серомостик. Терминальные атомы палладия за счет бидентатной

координации меркамина, образованные двумя пятичленными металлоциклами, находятся в разных плоскостях относительно центрального атома палладия.

Результаты экспериментальных исследований показали, что при взаимодействии трехядерного комплекса палладия (II) с концентрированными галогенводородными кислотами происходит размыкание всех пятичленных металлоциклов и в образованных комплексах лиганды координируются монодентатно по атому серы. В полученном комплексе металлоцикл Pd-SS-Pd имеет плоское строение.

При продолжении изучения поведения дигидрохлорида цистамина в щелочной среде в присутствии палладия (II) синтезированы два шести-ядерных комплекса с разной структурой. В обоих шестиядерных комплексах основу структуры составляют centrosимметричные гексаядерные комплексные катионы $[Pd_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]^{4+}$, ионы хлора и молекулы воды [37].

Шесть атомов палладия расположены по вершинам октаэдра, с четырьмя из которых координируются 8 молекул депротонированного меркамина с *цис*-расположением атомов азота и тиолатных атомов серы. В координационную сферу из двух атомов палладия входят четыре мостиковых атома серы. Все атомы палладия имеют плоскоквадратную координацию с небольшим тетраэдрическим искажением [37].

В одном из гексаядерных комплексах можно выделить два взаимно перпендикулярных металлоцикла, проходящих через центральные атомы палладия. В обоих комплексах отсутствуют связи металл-металл [37].

В результате взаимодействия палладия (II) с цистаминдигидро-хлоридом в сильно щелочной среде получены и структурно охарактеризованы два, с одинаковыми брутто формулами, но разного строения, шестиядерные комплексы палладия (II) некластерного типа с бидентатной координацией меркамина по атомам азота и серы. Последняя занимает мостиковое положение между атомами палладия.

При изменении условий синтеза и природы реагирующих компонентов в щелочной среде (pH=9) получается также шестиядерный комплекс платины некластерного типа с бидентатной координацией лиганда и состава $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4$ [37]. PC исследование этого комплекса установило наличие в нем четырех атомов платины с координационным узлом PtS_3N . Остальные атомы платины имеют одинаковое окружение из двух атомов серы и двух атомов азота. Надо отметить, что по два атома серы и азота в окружении платины находятся в *цис*-расположении относительно друг друга [37].

При взаимодействии солей палладия с дигидрохлоридом цистамина в бензольной среде можно предотвратить расщепление связи S-S [38]. Изучение взаимодействия цистамина дигидрохлорида с дибензонитрил дигалогенида палладия приводит к формированию тетраацидоаниона. При этом формируется тетраацидоанион с одинаковыми и смешанными галогенами и что является единственным случаем, при котором не происходит расщепление S-S связи в цистаминдигидрохлориде [38].

Заключение

На основании полученных результатов можно заключить, что контролируя условия проведения синтеза можно получить комплексы с заданным составом и строением, который являются в направлении биокардинационной химии немаловажным фактором.

Примечания:

1. Коваленко С.В., Мальчиков Г.Д. // Ж. неорганической химии. 1982. Т.27. № 12. С. 3125-3129
2. Appleton T.G., Connor J.W., Hall J.R. // Inorg. chem., 1988, V.27. № 1. p. 130-137.
3. Ed. H. Sigel // Dakker, In 14 vols, 1975-1983.
4. Napol J.R., Dubey S.N. // J.Indian chem. soc. 1988, V. 65, № 11, p. 795-799.
5. Даниелян Д.Г., Цирульникова Н.В., Темкина В.Я. // Реактивы и особо чистые вещества. Труды ИРЕА, Москва, 1984. № 46. С. 3-6.
6. Гильяно Н.Д., Малиновский О.Б., Степанов С.И. // Радиобиология. 1985. Т.25. № 2. С. 238-241.
7. Корнеев С.В., Алексеев В.И., Громилов С.А., Байдина И.А. // Ж. Неорганической химии. 1999. Т. 44. №9. С. 1504-1506.

8. Schroer H.P. Wiss. Z. Pad. // Hochsch. Liselotte Hermanu Gustrov. Math. Naturwiss. Fak. 1987, V. 5, № 1, p. 41-50.
9. Амосов И.С. // Медицинская радиология, 1966, Т. II, №6, С. 44-49.
10. Арбузов С.Я. // Вестник АМН СССР, 1962, № 3, С. 58-73.
11. Кавукчян Т.В., Богатырев А.Б., Свердлов А.Г. // Радиобиология, 1974, Т. 14, № 2, С. 308-310.
12. Мошковский М.Д. // М. Медицина, 1987, Т. 2, С. 187.
13. Podlaha J., Podiahova J. // Inorg. Chem. Acta., 1971, V. 5, № 3, p. 413-419.
14. Возный Е.К. // Москва, Знание, 1982. 100 с.
15. Jain N., Paul A.K., Srivastova T.S. // J. Inorg. Biochem., 1992, V. 45, № 2, p. 123-127.
16. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. // Биоорганическая химия. М., 1985. 480 с.
17. Podlaha J., Podiahova J., // Inorg. Chim. Acta. 1970, V. 4, №4, p. 521-525.
18. Perrett D., Sneddon W., Sterhens A.D. // Biochemikal Pharmacology, 1976, V. 25, № 3, p. 259-264.
19. Walshe J.M. // Amerikan Journal Medicine., 1956, V. 21, № 4, p. 487-495.
20. Wanjek H., Steimann M., Beck W. // Chem. Ber., 1988, V.121, № 8, p. 1417-1420.
21. Marks D.B., Marks A.D., Smith C.M. // Basic Medical Biochemistry. USA. Philadelphia, 1996, 806 p.
22. Арбузов С.Я. // Вестник АМН СССР, 1962. № 3. С. 58-73.
23. Куна П.М. Л., 1989. 191 с.
24. Ярмоненко С.П. // М., Высшая школа, 1988, 424 с.
25. Генралов В.И. // Ж. фарм и токсикология, 1966, Т.29, № 5, С. 548-550.
26. Граевский Э.Я. // М., 1969. 58 с.
27. Динер Л.Д. Мозжухин А.С. // Радиобиология, 1970, Т.10, № 2, С. 289-292.
28. Ефименко И.А., Михайлов Ю.Н., Курбакова А.П., Гасанов Х.И., Мистрюков В.Э. // Коорд. химия, 1990, Т. 16, № 11, с. 1574-1580.
29. Zakharova I.A., Kurbakova A.P., Beiyakova Z.V., Gasanov Kh.I., Kurbanov T.Th., Ponticeilli G. // Poluhedron., 1987, V. 6, № 5, p. 1065-1070.
30. Гасанов Х.И. // Журнал химия и химическая технология, 2000, Т.43, № 6, С. 3-9.
31. Гасанов Х.И. // Журнал химия и химическая технология, 2000, Т. 43, № 4, С. 111-113.
32. Гасанов Х.И. // Ж. Медицина и здравоохранение, Баку, 1999, С. 95-97.
33. Гасанов Х.И. // Журнал химия и химическая технология, 2000, Т. 43, № 3, С. 123-126.
34. Гасанов Х.И., Мирзаи Дж.И. // Азербайджанский химический журнал. 2000. № 1. С. 56-59.
35. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Горбунова Е.Ю., Курбакова А.П., Михайлов Ю.Н. // Доклады Академии Наук СССР. 1992. Т.326. №4. С. 654-657.
36. Гасанов Х.И., Атцыцкина А.С., Садиков Г.Г., Иванова Н.А. Мирзаи Дж.И. // Кристаллография, 2002. №4. С. 660-666.
37. Гасанов Х.И., Ефименко И.А., Иванова Н.А., Локшин Б.В., Захаров А.А., Кузмина Л.Г., Мирзаи Дж.И. // Координационная химия. 2000. т.26. №2, С. 117-124.
38. Гасанов Х.И. // Азерб. хим. журнал. 1999. №2. С. 20-23.

References:

1. Kovalenko S.V., Mal'chikov G.D. // Zh. neorgan. khimii. 1982. Т.27. № 12. S. 3125-3129
2. Appleton T.G., Connar J.W., Hall J.R. // Inorg. chem., 1988, V.27. № 1. p. 130-137.
3. Ed. H. Sigel // Dakker, In 14 vols, 1975-1983.
4. Napol J.R., Dubey S.N. // J.Indian chem. soc. 1988, V. 65, № 11, p. 795-799.
5. Danielyan D.G., Tsirol'nikova H.B., Temkina V.Ya. // Reaktivy i osobo chistye veshchestva. Trudy IREA, Moskva, 1984. № 46. S. 3-6.
6. Gil'yano N.D., Malinovskii O.B., Stepanov S.I. // Radiobiologiya. 1985. Т.25. № 2. S. 238-241.
7. Korneev S.V., Alekseev V.I., Gromilov S.A., Baidina I.A. // Zh. Neorgan. Khimii. 1999. Т. 44. №9. S. 1504-1506.
8. Schroer N.R. Wiss. Z. Pad. // Hochsch. Liselotte Hermanu Gustrov. Math. Naturwiss. Fak. 1987, V. 5, № I, p.41-50.

9. Amosov I.S. // Meditsinskaya radiologiya, 1966, T.II, №6, S. 44-49.
10. Arbuzov S.Ya. // Vestnik AMN SSSR, 1962, № 3, S. 58-73.
11. Kavukchyan T.V., Bogatyrev A.B., Sverdlov A.G. // Radiobiologiya, 1974, T. 14, № 2, S. 308-310.
12. Moshkovskii M.D. // M. Meditsina, 1987, T. 2, S. 187.
13. Podlaha J., Podiahova J. // Inorg. Chem. Acta., 1971, V. 5, № 3, p. 413-419.
14. Voznyi E.K. // Moskva, Znanie, 1982. 100 s.
15. Jain N., Paul A.K., Srivastova T.S. // J. Inorg. Biochem., 1992, V. 45, № 2, p. 123-127.
16. Tyukavkina H.A., Baukov Yu.I. // Bioorganicheskaya khimiya. M., 1985. 480 s.
17. Podlaha J., Podiahova J., // Inorg. Chim. Acta. 1970, V. 4, №4, p. 521-525.
18. Perrett D., Sneddon W., Sterhens A.D. // Biochemikal Pharmacology, 1976, V. 25, № 3, p. 259-264.
19. Walshe J.M. // Amerikan Journal Medicine. 1956, V. 21, № 4, p. 487-495.
20. Wanjek H., Steimann M., Beck W. // Chem. Ber., 1988, V.121, № 8, p. 1417-1420.
21. Marks D.B., Marks A.D., Smith C.M. // Basic Medical Biochemistry. USA. Philadelphia, 1996, 806 r.
22. Arbuzov S.Ya. // Vestnik AMN SSSR, 1962. № 3. S. 58-73.
23. Kuna P.M. L., 1989. 191 s.
24. Yarmonenko S.P. // M., Vysshaya shkola, 1988, 424 s.
25. Genralov V.I. // Zh. farm i toksikologiya, 1966, T.29, № 5, S. 548-550.
26. Graevskii E.Ya. // M., 1969. 58 s.
27. Diner L.D. Mozzhukhin A.S. // Radiobiologiya, 1970, T.10, № 2, S. 289-292.
28. Efimenko I.A., Mikhailov Yu.N., Kurbakova A.P., Gasanov Kh.I., Mistryukov V.E. // Koord. khimiya, 1990, T. 16, № 11, s. 1574-1580.
29. Zakharova I.A., Kurbakova A.R., Beiyakova Z.V., Gasanov Kh.I., Kurbanov T.Th., Ponticeilli G. // Poluhedron., 1987, V. 6, № 5, p. 1065-1070.
30. Gasanov Kh.I. // Zhurnal khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2000, T.43, № 6, S. 3-9.
31. Gasanov Kh.I. // Zhurnal khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2000, T. 43, № 4, S. 111-113.
32. Gasanov Kh.I. // Zh. Meditsina i zdravookhranenie, Baku, 1999, S. 95-97.
33. Gasanov Kh.I. // Zhurnal khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2000, T. 43, № 3, S. 123-126.
34. Gasanov Kh.I., Mirzai Dzh.I. // Azerbaidzhan-skiy khimicheskii zhurnal. 2000. № 1. S. 56-59.
35. Efimenko I.A., Gasanov Kh.I., Gorbunova E.Yu., Kurbakova A.P., Mikhailov Yu.N. // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1992. T.326. №4. S. 654-657.
36. Gasanov Kh.I., Attsyshchikina A.S., Sadikov G.G., Ivanova N.A. Mirzai Dzh.I. // Kristallografiya, 2002. №4. S. 660-666.
37. Gasanov Kh.I., Efimenko I.A., Ivanova N.A., Lokshin B.V., Zakharov A.A., Kuzmina L.G., Mirzai Dzh.I. // Koordinatsionnaya khimiya. 2000. t.26. №2, S. 117-124.
38. Gasanov Kh.I. // Azerb. khim. zhurnal. 1999. №2. S. 20-23.

УДК 548.73618

Исследование взаимодействия солей платины (II) и палладия (II) с биологически активными лигандами

¹ Асмат Низами кызы Азизова

² Дильгем Бебир оглы Тагиев

³ Омар Магомед оглы Гюлалов

⁴ Худаяр Исмаил оглы Гасанов

¹⁻² Институт Катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева, НАНА, Азербайджан
Az1143, г.Баку-143, пр. Г.Джавида, 113
Доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник

E-mail: iradam@rambler.ru

² Академик, доктор химических наук, директор института

E-mail: iradam@rambler.ru

³ Президиум АН Азербайджана

Az1143, г.Баку-143, пр. Г.Джавида, 113

Доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник

E-mail: iradam@rambler.ru

⁴ Азербайджанский Медицинский Университет

Доктор химических наук, профессор

E-mail: iradam@rambler.ru

Аннотация. Изучены комплексообразующие способности платины (II) и палладия (II) с различными серо-кислород и серо-азоты донор содержащими лигандами в различных сочетаниях их функциональных групп. При этом обнаружено, что при комплексообразовании, не маловажную роль играют природа исходных солей металлов, рН-среды, природа растворителей и соотношение реагирующих компонентов. Определена фактическая денатность тиодиуксусной, тиодипропионовой кислоты, меркаптоэтанола и бис-β- гидроксиптил сульфида. Обнаружена, что входе реакции у молекулы цистамина происходит расщепление S-S связи и полученный депротонированный меркамин вступает в комплексообразовании. В неводной среде расщепления S-S связи не происходит.

Ключевые слова: платина; палладий; биологически активные лиганды; координационные соединения.

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*



Published in the Russian Federation
European Researcher
Has been issued since 2010.
ISSN 2219-8229
E-ISSN 2224-0136
Vol. 82, No. 9-1, pp. 1600-1610, 2014

DOI: 10.13187/er.2014.82.1600
www.erjournal.ru



Biological Sciences

Биологические науки

UDC 57

The Impact of Anthropogenic Pressures on Urban Health

¹ Kairzan B. Bekishev

² Sabit S. Shorin

³ Leila S. Shorina

¹ Karaganda State University named after Y.A. Buketov, Kazakhstan
PhD (Biology), Professor

² Karaganda State University named after Y.A. Buketov, Kazakhstan
PhD (Biology), Associate Professor
100028, Karaganda Universitetskaya street 28, cab.307, 8 building 3
E-mail: s_s_bgf@list.ru

³ Mining and industrial College of the city of Karaganda, Kazakhstan

Abstract

The article considers the problems of ecotoxicology, in particular, changes of the gonads in both acute and subacute toxicity of industrial dust. Dust complex chemical composition Temirtau has mutagenic effect of time-dependent effects. According to the conducted experimental studies have shown that chronic and acute exogenous intoxications industrial chemical compounds have a direct and indirect influence on the function of the gonads. Study the dust Temirtau, causes moderately expressed changes of spermatogenesis in experimental animals compared to control animals and the violation of the morphological status of spermatozoa.

Keywords: dust; heavy metals; gonads; intoxication; spermatogenesis; genetic diversity; population; mutagenic.

Введение

Город Темиртау расположен на левобережье р. Нуры в 35 км к северо-западу от г. Караганды; был образован в 1945 г. ранее на этом месте находился рабочий поселок Самарканд, построенный во время строительства металлургического завода. Население города это дети и внуки тех, кто строил завод, мигранты со всей территории бывшего Советского Союза, такой состав населения характерен и для многих других промышленных городов Республики Казахстан. Территория города занимает 0,3 тыс. км². По числу жителей Темиртау занимает второе место в области, после г. Караганды. Плотность населения в среднем составляет 591,7 [1]. В настоящее время это крупный индустриальный город с развитой инфраструктурой, на территории которого функционирует сложный индустриальный комплекс, представленный базовыми отраслями – черная металлургия,

химическая, текстильная промышленность, производство неметаллических продуктов (коксохимическое производство, производство минеральных удобрений, химических растворителей). Основная часть населения занята на данных предприятиях, что, несомненно, сказывается на их здоровье, а возможно и на здоровье новорожденных.

Анализ литературы показывает, что одним из показателей экологического состояния популяции является частота врожденных пороков развития среди новорожденных [2, 3]. Предполагают, что это связано с большим вкладом в причины их проявления мутагенных и тератогенных факторов окружающей среды, достаточно высокой частотой встречаемости и простотой диагностики без больших экономических затрат.

По данным ВОЗ частота врожденных пороков развития (ВПР) в разных странах колеблется от 0,27 до 7,5 % среди новорожденных; 10–25 % – среди умерших в перинатальном периоде; 70–80 % – спонтанных абортусов. На территории России и других стран СНГ частота рождений детей с врожденными пороками также значительно изменяется – от 4 до 50 (‰) врожденных аномалий на 1000 живорождений [4].

В Республике Казахстан, по данным Национального генетического Регистра (НГР) [5], частота пороков развития среди новорожденных составляет порядка 14 ‰, среди мертворождений – каждый 10 из-за ВПР. Такие значительные колебания частоты встречаемости различных аномалий связаны с одной стороны с использованием разными авторами различных классификаций ВПР, с другой – с уровнем медицинской помощи беременным женщинам, а также от степени развития служб по выявлению пороков. Так, например, чем выше медицинская помощь беременным (следовательно, будет ниже смертность новорожденных от асфиксии, родовых травм, инфекций и т.д.) и чем лучше развиты службы по контролю за проявлением патологии, тем будет выше количество и доля выявленных врожденных пороков [6, 7].

В г. Темиртау можно прогнозировать взаимодействие двух противоположных факторов: с одной стороны, большое генетическое разнообразие популяции, что, по мнению многих исследователей [8, 9], положительно сказывается на здоровье потомства; с другой стороны, высокое развитие промышленных предприятий, выбросы которых оказывают отрицательное влияние на здоровье населения.

За период с 2007 г. по 2013 г. в г. Темиртау зарегистрировано 72 случая ВПР СУ, что составило 6,42 ‰. По отдельным годам происходили колебания частоты врожденных аномалий от 3,49 ‰ в 2013 г. до 11,49 ‰ в 2010 г.

В целом за изученный период, в г. Темиртау дети с ВПР СУ рождались в 1,4 раза чаще, чем в контрольном районе. В разные годы наблюдения частота рождения детей с ВПР было различным. Так, в 2010 году в г. Темиртау детей с врожденной патологией родилось в 3 раза больше, чем за аналогичный период в контрольном районе.

Всего за период с 2007 по 2013 гг. в Юго-Восточной районе г. Караганды (контрольный район) было зарегистрировано 44 случая ВПР (4,45‰), динамика частоты от 1,26 ‰ в 2013 г. до 7,39 ‰ в 2012 г. (максимальная частота почти в 6 раз больше минимальной).

Наибольшая разница между частотами ВПР по изученным районам обнаружена в 2010 г. – 11,49 ‰ в темиртауской популяции и 3,7 ‰ в контрольном районе (в 3 раза чаще). Таким образом, на основе анализа динамики частоты ВПР СУ можно предположить, что в г. Темиртау более интенсивно, чем в контрольном районе действует какие-либо мутагенные или тератогенные факторы.

Согласно поставленной цели и задачам для выявления влияния городской пыли на генетический статус был проведен эксперимент на лабораторных животных. Эксперимент проводился краткосрочный – в течение 3-х дней, более длительный – в течение 70 дней. ПДК пыли в дозе 50 мг/м³.

Материалы и методы

Наиболее распространенным методом изучения мутагенной активности на лабораторных животных является цитогенетический анализ клеток соматической ткани, который был проведен в клетках костного мозга. Поскольку костный мозг представляет собой гетерогенную популяцию клеток, целесообразно с помощью этого объекта изучать мутагенность факторов, а не механизмы повреждений [10]. Метафазный анализ хромосом

костного мозга проводился по методу Форда и Воллама [11] в модификации И. Шарипова [12].

Для оценки мутагенности использовался микроядерный тест в полихроматофильных эритроцитах экспериментальных животных [13]. Микроядра представляют собой фрагменты хромосом или целые хромосомы, не включенные в состав ядра в ходе митотического деления клетки. Как правило, образование микроядер провоцируется веществами, вызывающими разрывы хромосом (кластогенные эффекты) и токсикантами, повреждающими белки митотического веретена.

В исследовании использован эпидемиологический подход, который включал ретроспективный учет ВПР по данным областного Национального Генетического Регистра (НГР) г. Караганды за период 2007–2013 гг. На каждого ребенка во всех родовспомогательных учреждениях области заполнялись персональные карты ребенка (ПКР). Информация, содержащаяся в данной карте, была внесена в компьютерную базу данных. Всего за данный период было проанализировано 11213 историй родов г. Темиртау. Полученные данные сравнивались с контрольным районом. В качестве контрольного района был взят один из наиболее чистых районов г. Караганды – Юго-восток. В контрольном районе за изучаемый период было зарегистрировано 9880 родов.

При анализе структуры врожденных пороков нами была использована адаптированная классификация врожденных пороков развития строгого учета (ВПР СУ), однозначно диагностируемые врачами любой квалификации [10].

Вычислена частота ВПР по годам исследования и средняя за изученный период. Частоту врожденных пороков развития считали в промилле (‰) – на 1000 рождений.

Результаты и обсуждение

Проведен эксперимент на 42 животных (сроком 2 месяца) по запылению пылью сложного химического состава воздушной среды (г. Темиртау). Интратрахеально затравлено 38 животных пылью сложного химического состава (г. Темиртау) срок эксперимента 70 дней. Данным животным проводился микроядерный тест как скрининговый метод выявления мутагенной нагрузки и тест «открытое поле» с целью выявления нейрофизиологических особенностей поведения животных при воздействии пыли сложного химического состава.

Показатели массы тела, мышечной силы лабораторных животных (в граммах) и теста «открытое поле» при воздействии пыли в дозе 50 мг/мл (интратрахеально) г. Темиртау без добавки представлены в таблице 2.

При 70-ти дневном интратрахеальном затравлении лабораторных животных пылью сложного химического состава (г. Темиртау) в дозе 50 мг/мл были выявлены следующие изменения физиологических показателей исследуемых животных. Анализируя весовой показатель при данной дозе запыления можно отметить в опытной группе его возрастание в первые 2 недели эксперимента и снижение данного показателя в 4 недели. К 6-ой неделе весовой показатель повышается на 16,5 % по сравнению с первоначальным показателем. К концу эксперимента весовой показатель снижается и достигает практически первоначальных значений. В контрольной группе на протяжении всего эксперимента отмечается равномерное повышение весового показателя. С 4-ой недели эксперимента отмечается достоверно значимые изменения данного показателя, ($p < 0,01$) в опытной группе по сравнению с контролем (табл. 1). В соответствии с таблицей можно отметить, что в опытной группе в первые 2 недели эксперимента наблюдается тенденция к снижению мышечной силы, которое отмечается на протяжении всего эксперимента.

В контрольной группе наблюдалось постепенное физиологическое наращивание мышечной силы. Разница между сравниваемыми группами по показателю мышечной силы достоверна ($p < 0,05$). До запыления животные показывали достаточно высокий уровень ОИР, при минимальных выражениях вегетативных реакций, говорящих об устойчивом типе ВНД с подвижными нервными процессами.

С момента запыления в опытной группе практически все показатели теста «открытое поле» стали явно снижаться. Так, «локомоция» экспериментальных животных к концу эксперимента достоверно уменьшилась почти в 2 раза по сравнению с контрольной группой. «Стойки» опытной группы во второй половине эксперимента достоверно снизились по

сравнению с первоначальными показателями в 4,2 раза. Данное снижение показателей говорит о снижении двигательной активности подопытных животных, как горизонтальной, так и вертикальной, под воздействием отравляющего агента и снижении исследовательского поведения животных. В контрольной группе также отмечается по месяцам снижение данного показателя, но в меньшей степени, чем в опытной группе. Также можно отметить, что «груминг» и «болюсы» как критерии эмоциональной реактивности, на протяжении всего эксперимента изменялись. Показатель «груминга» начал достоверно снижаться с четвертой недели эксперимента, к концу эксперимента данный показатель в контроле превышал в 2 раза опытный показатель. Показатель же «болюсов» в начале опыта снизился в обеих группах. В динамике количество «болюсов» в контрольной группе стало нарастать, в тоже время в опытной группе оставалось на приблизительно одинаковых цифрах в течение всего эксперимента. К концу эксперимента разница в сравниваемых группах по данному показателю является недостоверной.

Таблица 1

Показатели массы тела, мышечной силы лабораторных животных (в граммах) и теста «открытое поле» при воздействии пыли в дозе 50 мг/мл (интратрахеально) г.Темиртау без добавки

	Масса тела	Мышечная сила	Локомоции	Стойки	Груминг	Центр	Болюсы
До Запыления	210,8±13,2	3,9±0,12	27,5±6,2	5,2±0,9	4,3±0,6	0,16±0,2	0,83±0,16
Контроль (n=6)	220,2±8,2	3,1±0,91	20,5±2,5	3,0±0,3	6,5±0,7	0,80±0,3	0,30±0,10
2 недели							
Опыт (n=6)	221,7±9,8	3,2±0,23	30,0±5,6	6,0±2,5*	3,8±1,2*	0,66±0,4	0,50±0,22
Контроль (n=6)	232,2±9,25	3,3±0,91	21,7±2,9	3,4±0,9	6,1±0,9	0,74±0,5	0,10±0,10
4 недели							
Опыт (n=6)	174,2±32,5*	3,1±0,29	13,8±3,1	1,7±0,4	1,2±0,5*	0	0,50±0,34
Контроль (n=6)	270,4±5,6	4,8±1,30	18,1±3,7	1,1±0,4	3,4±0,5	0,41±0,1	0,40±0,10
6 недель							
Опыт (n=6)	245,8±11,3*	2,9±0,26	13,0±2,2	0,8±0,5	1,0±0,8*	0,16±0,2	0,66±0,21
Контроль (n=6)	311,5±10,3	4,4±1,30	8,1±1,7	0,7±0,1	3,3±0,5	0,55±0,2	0,50±0,10
8 недель							
Опыт (n=5)	216,0±15,6*	2,8±0,17*	9,0±4,0*	1,2±0,7	1,2±0,4	0,6±0,4	0,4±0,24
Контроль (n=6)	330,7±7,7	5,0±2,10	17,4±3,6	0,8±0,1	2,4±0,2	0,50±0,4	0,50±0,10
Примечание: *- p<0,05; **- p<0,01 по сравнению с контролем							

Вторую опытную группу, интратрахеально затравленную пылью сложного химического состава г. Темиртау составили животные, получающие пищевую добавку «свекольные таблетки». В результате проведенных исследований были получены следующие данные (табл. 2). На протяжении всего эксперимента отмечалось достоверное

повышение весового показателя, как в опытной, так и в контрольной группах ($p < 0,05$). По показателю мышечной силы отмечается незначительное снижение ко 2-ой неделе эксперимента в опытной группе, с дальнейшим увеличением к 4-ой неделе. К концу эксперимента данный показатель снизился на 15 % по сравнению с первоначальными данными. Различия между сравниваемыми опытной и контрольной группами были достоверными на протяжении второй половины эксперимента ($p < 0,05$).

При проведении теста «открытое поле» в данной опытной группе были получены следующие результаты. Двигательная активность подопытных животных на протяжении всего эксперимента снижалась как в опытной, так и в контрольной группах ($p < 0,05$). Данное снижение показателей говорит о снижении двигательной активности подопытных животных, как горизонтальной, так и вертикальной, под воздействием отравляющего агента и снижении исследовательского поведения животных. Также можно отметить, что «груминг» и «болюсы» как критерии эмоциональной реактивности, на протяжении всего эксперимента изменялись. Показатель «груминга» начал достоверно снижаться с четвертой недели эксперимента, к концу эксперимента данный показатель в контроле превышал почти в 8 раз опытный показатель. Показатель же «болюсов» в начале опыта снизился в обеих группах. Затем в процессе затравления количество «болюсов» в опытной группе стало нарастать, в тоже время в контрольной группе оставалось на приблизительно одном уровне. С 6-ой недели разница в сравниваемых группах по данному показателю является достоверной ($p < 0,01$).

Таблица 2

Показатели массы тела, мышечной силы лабораторных животных (в граммах) и теста «открытое поле» при воздействии пыли в дозе 50 мг/мл (интратрахеально) г.Темиртау с добавкой

	Масса тела	Мышечная сила	Локомоции	Стойки	Груминг	Центр	Болюсы
До Запыления	228,3±15,7	3,9±0,24	33,2±4,5	4,2±1,1	3,2±0,7	0,33±0,2	1,83±0,54
Контроль (n=6)	220,2±8,2	3,1±0,91	20,5±2,5	3,0±0,3	6,5±0,7	0,80±0,3	0,30±0,10
2 недели							
Опыт (n=6)	241,0±14,9	3,6±0,43	29,2±3,3	4,8±1,7	3,4±1,2**	0,40±0,4	1,20±0,80**
Контроль (n=6)	232,2±9,25	3,3±0,91	21,7±2,9	3,4±0,9	6,1±0,9	0,74±0,5	0,10±0,10
4 недели							
Опыт (n=5)	255,0±13,2	4,3±0,62	13,3±4,4	1,3±0,5	1,5±0,3	0,25±0,3	0,25±0,30
Контроль (n=6)	270,4±5,6	4,8±1,30	18,1±3,7	1,1±0,4	3,4±0,5	0,41±0,1	0,40±0,10
6 недель							
Опыт (n=4)	262,5±12,5*	3,8±0,20	9,75±5,5	2,0±1,2	2,0±1,1	0,50±0,3	0,75±0,25
Контроль (n=6)	311,5±10,3	4,4±1,30	8,1±1,7	0,7±0,1	3,3±0,5	0,55±0,2	0,50±0,10
8 недель							
Опыт (n=4)	265,0±22,2*	3,3±0,33	7,5±2,9	2,0±0,2	0,3±0,3	0	1,5±0,64
Контроль (n=6)	330,7±7,7	5,0±2,10	17,4±3,6	0,8±0,1	2,4±0,2	0,50±0,4	0,50±0,10
Примечание: *- $p < 0,05$; **- $p < 0,01$ по сравнению с контролем							

Таким образом, анализируя данные общетоксических показателей при воздействии пыли в дозе 50 мг/мл, можно отметить достоверно значимое снижение веса и мышечной силы животных, к концу эксперимента в обеих опытных группах. Более выраженные изменения общетоксических показателей отмечалось в группе подопытных животных, не получающих пищевую добавку. Изменения, выявленные при проведении теста «открытое поле» можно интерпретировать как результат интоксикации нервной системы подопытных животных, вызванной воздействием пыли сложного химического состава.

Оценка сперматогенеза у крыс при воздействии пыли сложного химического состава (г. Темиртау, 50 мг/мл)

В ходе проведенного эксперимента были интратрахеально затравлены животные в количестве – 15 крыс пылью сложного химического состава сроком 3 дня. Время разжижения сперматозоидов в среднем составило 15 минут. В таблице 3 представлены показатели спермограммы экспериментальных животных, подвергавшихся интратрахеальной затравке пылью г. Темиртау (ПДК 50 мг/мл).

Таблица 3

Количество сперматозоидов у экспериментальных животных, затравленных пылью г.Темиртау (ПДК=50 мг/мл)

Группы	Активные сперматозоиды %	Малоподвижные сперматозоиды %	Неподвижные сперматозоиды %	Количество в 1 мл суспензии
Контроль (n=6)	35,8±2,45	11,6±0,91	38,0±1,10	27,9±1,17
Опыт (n=15)	24,25±2,36**	23,4±2,59**	52,38±3,35**	49,9±2,68**
Примечание: ** - достоверность с контролем $p < 0,01$.				

Как видно из таблицы, количество подвижных сперматозоидов в опытной группе при воздействии полиметаллической пыли г.Темиртау было достоверно снижено до 24,25±2,36 % ($p < 0,01$) по сравнению с контрольной группой – 35,8±2,45 %, количество малоподвижных сперматозоидов в опытной группе, наоборот, достоверно увеличивалось до 23,4±2,59 % ($p < 0,01$) по сравнению с контролем – 11,6±0,91 %.

При анализе общего количества неподвижных сперматозоидов выявлено достоверное увеличение в опытной группе до 52,38±3,35 %, по сравнению с контролем – 38,0±11,08 %. При подсчете количества сперматозоидов в 1 мл суспензии наблюдалось повышение до 49,9±2,68 ус.ед. ($p < 0,001$) у опытных животных, а в контроле составляло – 27,9±1,17.

Подтверждением данных адаптационных реакций выступает анализ морфологических форм сперматозоидов (табл. 4).

Таблица 4

Патологические формы сперматозоидов

Показатели	Аномалии головки	Аномалии шейки	Аномалии хвоста
Контроль (n=6)	14,0±4,68	2,0±0,86	7,0±1,46
Опыт (n=15)	26,8±2,72*	5,6±1,68*	18,8±2,3**
Примечание: * - достоверность с контролем $p < 0,05$; ** - достоверность с контролем $p < 0,01$.			

Анализ морфологических форм в контрольной группе показал, что аномалии головки, шейки и хвоста не наблюдается. Лишь в единичном случае встречались сперматозоиды с макроголовкой. У экспериментальных животных, подвергавшихся воздействию пыли сложного химического состава (г.Темиртау, ПДК=50 мг/мл) исследование морфологических форм показало, что в мазках встречается выраженное количество с макроголовкой, повышенное количество лейкоцитов, очень часто встречаются формы с петлеобразными

хвостами. Также встречаются сперматозоиды, у которых сросшиеся хвост и шейка в виде восьмерки. Выявлено незначительное количество сперматозоидов с удвоенным хвостом.

Таким образом, у опытных животных, подвергавшихся интратрахеальной заправке пылью сложного химического состава, возрастает количество неподвижных сперматозоидов и снижается количество активных сперматозоидов, морфологический анализ микроскопических препаратов-мазков суспензии сперматозоидов выявил увеличение патологических форм, возрастают аномалии головки и хвоста.

В ходе проведенного эксперимента были ингаляционно затравлены животные в количестве – 6 крыс (опытная группа 1) пылью сложного химического состава (г.Темиртау, ПДК 0,50 мг/м³) сроком 70 дней с пищевой добавкой в рационе (свекольные таблетки) и 6 крыс (опытная группа 2), при аналогичных условиях, но лишенных пищевой добавки (табл. 5).

Таблица 5

Функциональная активность сперматозоидов

Показатели	Активные	%	Малоподвижные	%	Неподвижные	%
Контроль (n=6)	35,8±2,45	64,5±3,6	11,6±0,91	20,7±0,95	8,4±1,75	15,0±2,9
Опытная группа 1 (n=6)	11,0±4,69**	30,4±0,12**	8,5±2,92	26,5±0,40*	13,75±5,2*	43,1±0,97**
Опытная группа 2 (n=6)	7,33±2,16***	18,9±0,55***	11,0±4,4	24,5±0,16**	28,3±1,45**	56,6±0,71***
Примечание: *- достоверность с контролем p<0,05; ** - достоверность с контролем p<0,01; *** - достоверность с контролем p<0,001.						

Как видно из таблицы 5, количество активных сперматозоидов было достоверно снижено в 1 опытной группе животных – 30,4±0,12 % (P<0,01) получавших БАД по сравнению с контролем – 64,5±3,6 %. У крыс, не получавших БАД (2 опытная группа) количество активных сперматозоидов снизилось в более выраженной степени до 18,9±0,55 % (P<0,001) соответственно.

Количество малоподвижных сперматозоидов увеличивается в 1 группе животных с БАД – 26,5±0,40 % по сравнению с контролем 20,7±0,40 %, также повышалось у 2 опытной группы животных, не употреблявших дополнительное питание к рациону – 24,5±0,16 %.

При анализе количества неподвижных сперматозоидов наблюдается достоверное увеличение во 2 опытной группе (без БАД) до 28,3±1,45 ус.ед. (P<0,01) по сравнению с 1 опытной группой (с БАД) – 13,75±5,2 ус.ед., что также достоверно превышало контрольные показатели – 8,4±1,75 ус.ед. Процент неподвижных сперматозоидов в группе животных без БАД превышал контрольные значения на 41,6 % и показатели у животных с БАД на 13,5 %, а в 1 опытной группе разница с контролем составила 28,1 %.

Таким образом, при анализе кинезисграммы наблюдается повышение количества неподвижных сперматозоидов у животных, получавших БАД (свекольные таблетки) и еще значительно возрастало у животных, не получавших добавку по сравнению со здоровыми животными. В группе, где была применена добавка мы можем свидетельствовать о гипокинетических процессах, а у животных в группе, не получавших добавку – о преобладании акинезиса.

В таблице 6 представлены показатели функционального состояния семенников. Количество сперматозоидов в 1 мл спермы достоверно уменьшается у животных 1 опытной

группы до $16,6 \pm 0,53$ ($p < 0,05$), у 2 опытной группы животных – $21,83 \pm 0,8$ по сравнению со здоровыми животными – $27,9 \pm 1,17$.

Таблица 6

Показатели функционального состояния семенников крыс

Показатели	Контрольная группа n=6	1 опытная группа n=6	2 опытная группа n=6
Вес семенников (мг)	$1,31 \pm 0,43$	$0,98 \pm 0,16^{**}$	$1,126 \pm 0,12^*$
Размер семенников(см)	$1,82 \pm 0,42$	$1,77 \pm 0,92$	$1,6 \pm 0,17$
Количество в 1 мл	$27,9 \pm 1,17$	$16,6 \pm 0,53^*$	$21,83 \pm 0,80$
Примечание: * - достоверность различий с контролем $p < 0,05$, ** - достоверность различий с контролем $p < 0,01$			

Вес семенников аналогично достоверно уменьшается у 1 опытной группы до $0,976 \pm 0,16$ ($p < 0,01$) мг, чем у второй опытной группы – $1,126 \pm 0,12$ ($p < 0,05$) мг по сравнению с контрольной группой, где он составлял $1,314 \pm 0,43$ мг. Возможно, в связи с этим, количество сперматогоний и соответственно сперматозоидов, способных к оплодотворению не велико. Размеры семенников также снижены в обеих опытных группах ($1,77 \pm 0,92$ см и $1,6 \pm 0,17$ см), чем у здоровых крыс – $1,82 \pm 0,42$.

По данным морфологического анализа (табл.7) у животных во 2 опытной группе выявленные аномалии головки сперматозоидов составили $23,0 \pm 0,49$ ($p < 0,01$) ус.ед., что достоверно превышало контрольные значения ($14,0 \pm 0,47$ ус.ед.), а в 1 опытной группе количество патологических форм головок сперматозоидов находилось в пределах нормы – $12,5 \pm 0,41$ ус.ед.

Таблица 7

Показатели морфологического анализа семенников крыс

Показатели	Контрольная группа n=6	1 опытная группа n=6	2 опытная группа n=6
Аномалии головки	$14,0 \pm 0,47$	$12,5 \pm 0,41$	$23,0 \pm 0,49^{**}$
Аномалии шейки	$2,0 \pm 0,86$	$6,66 \pm 0,32^{**}$	$4,0 \pm 0,31^{**}$
Аномалии хвоста	$7,0 \pm 1,46$	$14,75 \pm 0,20^{**}$	$13,0 \pm 0,71^*$
Примечание: * - достоверность различий с контролем $p < 0,05$, ** - достоверность различий с контролем $p < 0,01$			

Случаи выявления аномалии шейки составили в 1 и 2 опытных группах – $6,66 \pm 0,32$ ($p < 0,001$) ус.ед. и $4,0 \pm 0,31$ ($p < 0,01$) соответственно по сравнению с контрольными показателями – $2,0 \pm 0,86$ ус.ед. Анализ морфологических форм аномалии хвостов сперматозоидов показал, что в обеих опытных группах показатели достоверно превышали контроль на $7,75$ ус.ед. и $6,0$ ус.ед. соответственно. Следовательно, морфологическая характеристика патологических форм ухудшалась у опытных животных в большей степени, чем у здоровых крыс. Получение пищевой добавки корректировало данные нарушения, и показатели были несколько лучше у экспериментальных животных 1 опытной группы.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать заключение, что у экспериментальных животных, не получавших БАД, процессы сперматогенеза были более выраженными по сравнению с группой животных, у которых в рационе присутствовала пищевая добавка. Выявлено, что по сравнению с контрольными значениями у обеих исследуемых групп значения были достоверно ниже по всем показателям, что свидетельствует о нарушении функции сперматогенеза.

Заключение

Проведенные исследования показали, что одним из биомаркеров риска в возникновении экологически обусловленной патологии являются нарушения цитогенетической стабильности.

В настоящее время существует ряд цитогенетических методов, выявляющих нестабильность генома и оценивающих влияние мутагенных факторов внешней среды при популяционных исследованиях. Изучение aberrаций хромосом остается одним из важнейших критериев загрязнений окружающей среды мутагенами. К данному времени накопилась обширная литература о действии химических веществ на наследственность разных экспериментальных объектов. Экспериментально-генетические работы по индуцированному мутагенезу под влиянием физических факторов, особенно ионизирующей радиации, химических и биологических мутагенов на разных объектах, в том числе клетках человека, с разными типами мутаций позволяют экстраполировать основные выводы на человека.

Мутагенный эффект изучаемой пыли г.Темиртау был выявлен на основании микроядерного теста и определения хромосомных aberrаций в костном мозге лабораторных животных. Результаты исследования показали, что у экспериментальных животных отмечаются повышенный уровень микроядер и частота хромосомных aberrаций. Среди хромосомных aberrаций преобладают поломки хроматидного типа, что характерно для химического мутагенеза. Выявлена зависимость мутагенного эффекта изучаемой пыли от времени воздействия и приема пищевой добавки.

По данным проведенных экспериментальных исследований доказано, что хронические и острые экзогенные интоксикации промышленных химических соединений оказывают прямое и опосредованное влияние на функцию гонад. Изучаемая пыль г.Темиртау вызывает умеренно выраженные изменения сперматогенеза экспериментальных животных по сравнению с контрольными животными и нарушение морфологического состояния сперматозоидов.

Анализ кинезисграммы показал рост неподвижных сперматозоидов у животных, получавших БАД (свекольные таблетки) и еще значительно возросло у животных, не получавших добавку по сравнению со здоровыми животными, подвергавшихся запылению пылью сложного химического состава (г.Темиртау). В группе, где была применена добавка мы можем свидетельствовать о гипокинетических процессах, а у животных в группе, не получавших добавку – о преобладании акинезиса. Большей глубиной опустошения подвержены зрелые отделы сперматогенных клеток (количество сперматид и сперматозоидов). Мутагенные факторы, индуцирующие генетические нарушения, вызывают аномалии в строении сперматозоидов, более выраженные при длительном запылении полиметаллической пылью сложного химического состава.

Примечания:

1. Кузьмина Л.П., Тарасов А.А., Хайбуллина А.З. Клинико-биохимические изменения при воздействии производственных стресс-факторов у шахтеров-угольщиков // Медицина труда и промышленная экология. 2001. №8. С. 42-45.
2. Паранько Н.М., Белицкая Э.Н., Землякова Т.Д. и др. Роль тяжелых металлов в возникновении репродуктивных нарушений // Гигиена и санитария. 2002. №1. С. 28-30.
3. Осипов А.И., Азизова О.А., Владимиров Ю.А. Активные формы кислорода и их роль в патологии // Успехи биологической химии. 1990. №1. С.180-208.
4. Kita T., Ishii K., Yokode M. et al. The role oxidized low density lipoprotein in the pathogenesis.
5. Дубинина Е.Е. Роль АФК в качестве сигнальных молекул в метаболизме тканей при состоянии окислительного стресса // Вопросы медицинской химии. 2001. т.7, №6. С. 561-581.
6. Шорин С.С. Некоторые аспекты загрязнения окружающей среды // Санитарная гигиена. 2007. №1-3. С. 6.
7. Bidaulet I.O., Namazbaeva Z.I., Dossybayeva G.N., Sabirov Zh.B., Kussainova D.S. Estimation of Children Health Risk in Shymkent, Kazakhstan // European Journal of Medicine, 2014, Vol.(3), № 1, pp. 8-16. DOI: 10.13187/ejm.2014.1.8.
8. Измеров Н.Ф. Индустриализация и ее последствия для здоровья работающих.

//Гигиена и санитария. 1992. №4. С. 11-18.

9. Милишников В.В., Филимонова М.Н., Лоцилов Ю.А. Патогенетические механизмы формирования воспалительно-деструктивных и фиброзных процессов при пылевых заболеваниях легких. //Гигиена труда и проф. заболевания. 1988. №1. С. 5-8.

10. Величковский Б.Т. Проблема профессиональных и экологически обусловленных заболеваний органов дыхания // Гигиена и санитария. 1992. №4. С. 46-49.

11. Абушахманова А.А. Гормонально-метаболические проявления пылевых заболеваний бронхолегочной системы // Медицина и экология. 1999. №2. С. 6-8.

12. Величковский Б.Т., Фишман Б.Б. Каталитические свойства пыли как критерий ее профессиональной опасности // Гигиена и санитария, 2000. №3. С. 25-28.

13. Heppleston A.G. Prevalence and pathogenesis of pneumoconiosis in coal workers. //Environ. Health. Perspect. 1988. Vol.78. P.159-170.

References:

1. Kuz'mina L.P., Tarasov A.A., Khaibullina A.Z. Kliniko-biokhimicheskie izmeneniya pri vozdeistvii proizvodstvennykh stressy-faktorov u shakhterov-ugol'shchikov // Meditsina truda i promyshlennaya ekologiya. 2001. №8. S. 42-45.

2. Paran'ko N.M., Belitskaya E.N., Zemlyakova T.D. i dr. Rol' tyazhelykh metallov v vozniknovenii reproduktivnykh narushenii // Gigena i sanitariya. 2002. №1. S. 28-30.

3. Osipov A.I., Azizova O.A., Vladimirov Yu.A. Aktivnye formy kisloroda i ikh rol' v patologii // Uspekhi biologicheskoi khimii. 1990. №1. S.180-208.

4. Kita T., Ishii K., Yokode M. et al. The role oxidized low density lipoprotein in the pathogenesis.

5. Dubinina E.E. Rol' AFK v kachestve signal'nykh molekul v metabolizme tkanei pri sostoyanii okislitel'nogo stressa // Voprosy meditsinskoi khimii. 2001. t.7, №6. S. 561-581.

6. Shorin S.S. Nekotorye aspekty zagryazneniya okruzhayushchei sredy // Sanitarnaya gigena. 2007. №1-3. S. 6.

7. Baidalet I.O., Namazbaeva Z.I., Dossybayeva G.N., Sabirov Zh.B., Kussainova D.S. Estimation of Children Health Risk in Shymkent, Kazakhstan // European Journal of Medicine, 2014, Vol.(3), № 1, pp. 8-16. DOI: 10.13187/ejm.2014.1.8.

8. Izmerov N.F. Industrializatsiya i ee posledstviya dlya zdorov'ya rabotayushchikh. //Gigena i sanitariya. 1992. №4. S. 11-18.

9. Milishnikova V.V., Filimonova M.N., Loshchilov Yu.A. Patogeneticheskie mekhanizmy formirovaniya vospalitel'no-destruktivnykh i fibroznykh protsessov pri pylevykh zabolevaniyakh legkikh. //Gigena truda i prof. zabolevaniya. 1988. №1. S. 5-8.

10. Velichkovskii B.T. Problema professional'nykh i ekologicheskii obuslovlennykh zabolevanii organov dykhaniya // Gigena i sanitariya. 1992. №4. S. 46-49.

11. Abushakhmanova A.A. Gormonal'no-metabolicheskie proyavleniya pylevykh zabolevanii bronkholegochnoi sistemy // Meditsina i ekologiya. 1999. №2. S. 6-8.

12. Velichkovskii B.T., Fishman B.B. Kataliticheskie svoistva pyli kak kriterii ee professional'noi opasnosti // Gigena i sanitariya, 2000. №3. S. 25-28.

13. Heppleston A.G. Prevalence and pathogenesis of pneumoconiosis in coal workers. //Environ. Health. Perspect. 1988. Vol.78. P.159-170.

УДК 57

Влияние техногенной нагрузки на здоровье городского населения

¹ Кайыржан Бекишевич Бекишев

² Сабит Сексембекулы Шорин

³ Ляйла Сексембековна Шорина

¹ Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
кандидат биологических наук, профессор

² Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан

100028, Карагандинская обл. г. Караганда, ул. Университетская 28, корпус 3

Кандидат биологических наук, доцент

E-mail: S_S_Bgf@list.ru

³ Карагандинский горно-индустриальный колледж, Казахстан

Караганда, ул. Магнитогорская 24.

Социальный педагог

Аннотация. В статье рассмотрены проблемы экотоксикологии, в частности, изменения гонад при острой и подострой интоксикации промышленной пылью. Пыль сложного химического состава г.Темиртау обладает мутагенным эффектом, зависящим от времени воздействия. По данным, проведенных экспериментальных исследований доказано, что хронические и острые экзогенные интоксикации промышленных химических соединений оказывают прямое и опосредованное влияние на функцию гонад. Изучаемая пыль г.Темиртау, вызывает умеренно выраженные изменения сперматогенеза экспериментальных животных по сравнению с контрольными животными и нарушение морфологического состояния сперматозоидов.

Ключевые слова: пыль; тяжелые металлы; гонада; интоксикация; сперматогенез; генетическое разнообразие; популяция; мутагенное.

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
 European Researcher
 Has been issued since 2010.
 ISSN 2219-8229
 E-ISSN 2224-0136
 Vol. 82, No. 9-1, pp. 1611-1619, 2014

DOI: 10.13187/er.2014.82.1611
www.erjournal.ru



Technical Sciences

Технические науки

UDC 528; 004.9

Digital Simulation in the Geosciences

Alexandr A. Lobanov

Moscow State Technical University of Radio Engineering, Electronics and Automation MSTU,
 Russian Federation
 Ph.D., Associate Professor
 E-mail: cvj2@mail.ru

Abstract

This article provides an analysis of methods for digital modeling in the area of Earth Sciences. The author illustrates the difference between digital modeling in radio communication and that in the area of Earth Sciences. The article examines the integration aspect of digital models, demonstrates the advantages of digital over analog models, and illustrates that digital models are discrete. The author outlines the characteristics of digital modeling and illustrates the logical structure of digital models.

Keywords: Information; knowledge; geoinformatics; model; modeling; digital simulation; numerical models.

Введение

Современные формы представления и обработки информации связаны с цифровыми методами и цифровыми моделями. По мере развития систем коммуникаций и вычислительной техники, а также перевода различных видов информации в дискретную форму появились термины «цифровые данные» [1], «цифровая информация» [2], «цифровые технологии» [3], «цифровые методы», «цифровые системы» [4]. Появление новой формы представления информации вызвали совместные процессы глобализации и информатизации [5].

Для обработки информации в информационных системах и с помощью информационных технологий все виды информации переводят в цифровую форму. Таким образом, цифровая форма представления информации интегрирует (объединяет) различные виды информации и создает возможность их совместной обработки. Однако существует различие в применении цифровых методов и моделей в разных научных направлениях. В области наук о Земле эта специфика проявляется наиболее ярко [6], что делает актуальным исследование цифрового моделирования в этом направлении.

Развитие и использование цифровых методов. Развитие вычислительной техники, сопровождаемое снижением ее стоимости и увеличением мощности вычислений, предопределило широкое внедрение цифровых технологий и систем во многие сферы человеческой деятельности.

Следует отметить, что цифровые методы и цифровое моделирование появились в радиотехнике и электронике задолго до их появления в области наук о Земле [7]. Основоположником цифрового моделирования следует считать К.Э. Шеннона, что, например, показано в [8]. Поэтому альтернативой цифровым моделям являются аналоговые модели.

Цифровые методы и системы могут использоваться не только в компьютерных технологиях, но и в других областях (цифровое телевидение, цифровая телефонная связь, цифровая фотография и др.) в этих системах цифровой означает необходимость работы с дискретной информацией. Следует отметить свойства цифрового моделирования.

1. Первое свойство это высокая помехозащищенность. Дискретный сигнал или модель более систематизирована и ее легче фильтровать и восстанавливать. При этом помехозащищенность дискретного сигнала на порядки выше, чем аналогового.

2 Высокая информативность, сопоставимая с информативностью аналоговой модели (исходного объекта). Теорема отсчетов Хартли-Найквиста-Шеннона-Котельникова (известная в России просто как теорема Котельникова) гарантирует, при определенных условиях дискретизации (цифрования), сохранение информативности в дискретном сигнале. Именно это дает возможность построения на основе цифровой модели вторичную аналоговую модель.

3. Дискретная модель требует на порядки меньше памяти на машинных носителях, чем аналоговая.

4. Дискретная (цифровая) модель (сигнал) может передаваться с большей скоростью по сетям телекоммуникаций. Большая скорость передачи и обработки важной свойство цифровых методов. Для компьютеров это выражается в более высокой скорости обработки информации.

5. Дискретные сигналы можно обрабатывать с помощью любых алгоритмов. Универсальность обработки еще одно свойство цифровых методов и моделей.

6. Качество передачи информации приводит к более высокому качеству восстановления цифровых сигналов. Это определило их широкое применение в телевидении, радиовещании и телефонной связи. а также в спутниковых радионавигационных системах.

7. Дискретные сигналы требуют меньшую ширину полосы пропускания, для передачи информации, чем аналоговые.

8. Методы цифровой обработки изображений обычно являются более точными, надёжными, гибкими и простыми в реализации, нежели аналоговые методы. В цифровой обработке изображений широко применяется специализированное оборудование, такое как процессоры с конвейерной обработкой инструкций и многопроцессорные системы. В особенной мере это касается систем обработки видео.

Цифровые методы обработки пространственной информации. Цифровые системы и технологии обработки пространственной информации делятся на два больших класса: обработка двумерной геоинформации и обработка трехмерной геоинформации. В свою очередь, обработка двумерной геоинформации разделяется на два подкласса: обработку изображений и обработку плановых координат.

Разница между этими подклассами в том, что для обработки изображений используют, как правило, целочисленные координаты, а для обработки плановых координат (геодезических или фотограмметрических) используют интервальную шкалу и обычные вещественные переменные.

Таким образом, цифровая форма представления информации в геоинформатике выполняет интегрирующую функцию и создает возможность совместной обработки геоданных полученных их разных источников.

Общие характеристики цифровых моделей. Развитие методов обработки информации привело к появлению нового направления в моделировании - цифрового моделирования и специальных моделей, называемых цифровыми моделями [1, 9]. Важным

в содержании «цифровой модели» является то, что она сформирована в цифровом коде, который воспринимает компьютер и может проводить обработку на этой основе.

Наибольшее распространение цифровые модели нашли в геоинформатике, проектировании, строительстве, архитектуре, экологии. В середине 80-х годов на страницах журнала геодезия и картография развернулась дискуссия о направлении развития цифровых моделей [10]. Сторонники первой концепции предлагали изменить существующее картографическое обеспечение под компьютерные технологии. Сторонники второй концепции предлагали адаптировать цифровые методы под картографические требования. Победила, и время это показало, вторая концепция. Она является основной в настоящее время.

В широком смысле цифровая модель [1, 8] это дискретная модель пространственных объектов, в которой одними из обязательных параметров являются: координаты, размеры, габариты, точность координат, масштаб и т.д. Естественно, что эта модель предназначена для обработки в информационных или геоинформационных технологиях.

В науках о Земле цифровая модель (ЦМ) это дискретная модель, сформированная для обработки пространственной информации с помощью компьютерных (геоинформационных) технологий. Среди пространственных цифровых моделей выделяют несколько видов: цифровая модель местности [11], цифровая модель объекта, цифровая модель явления (процесса). Наибольшее применение находит цифровая модель местности.

Цифровая модель объекта (ЦМО) - информационная дискретная модель объекта, предназначенная для хранения и обработки в компьютерных технологиях. Включает совокупность координат точек, характеризующих объект, связи между точками, информацию о свойствах объекта

Цифровая модель явления (ЦМЯ) или процесса – дискретная модель пространственного явления (процесса), предназначенная для хранения и обработки в компьютерных технологиях. Ее особенностью является то, что она формируется в виде наборов данных, образующих временной ряд. Это дает возможность осуществлять мониторинг и осуществлять получение прогнозных оценок.



Рис. 1. Основные типы информации в цифровой модели

Цифровые модели содержат различные типы информации [12]. Эти типы показаны на рис. 1. По аспекту пространственных отношений выделяют метрическую и атрибутивную типы информации.

По аспекту семиотического [13] анализа выделяют семантическую и синтаксическую составляющие.

Метрическая информация определяет положение путем задания абсолютных координат точек ЦММ и размеры объекта путем относительных координат точек в условных или местных системах. Качественным отличием метрической информации цифровых моделей, полученных по реальным измерениям, является точностная характеристика. Она обусловлена ошибками измерений и последующими ошибками вычислений. Этот параметр определяет применимость цифровой модели при решении практических задач в разных масштабах.

Атрибутивная информация определяет принадлежность точек или объектов к определенному классу или объекту [14]. Она описывает свойства объектов и их частей, задает взаимосвязи и условия обработки, условия воспроизведения и т.п. также как и во всей геоинформатике она решает главную задачу нахождения пространственных отношений

Семиотический аспект позволяет [13], рассматривая ЦМ как информационную модель, вводит известные в информатике оценки коэффициент информативности и коэффициент содержательности цифровой модели.

Семантическая часть информации [15] определяет ее содержательную сторону, она связана с кодированием данных. Синтаксическая информация определяет набор правил и отношений работы с цифровой моделью как с обычной информационной моделью. Она связана с классификацией и правилами построения моделей.

Аспект рассмотрения структуры цифровой модели позволяет выделить в ней логическую и физическую структуры [12] (рис.2).

Логическая структура модели [16] определяется как совокупность схем и логических записей, описывающих данную ЦМ. Она может включать схемы взаимосвязи частей ЦММ в натуре, в базе данных, схемы взаимосвязи свойств ЦММ и схемы построения ЦММ.

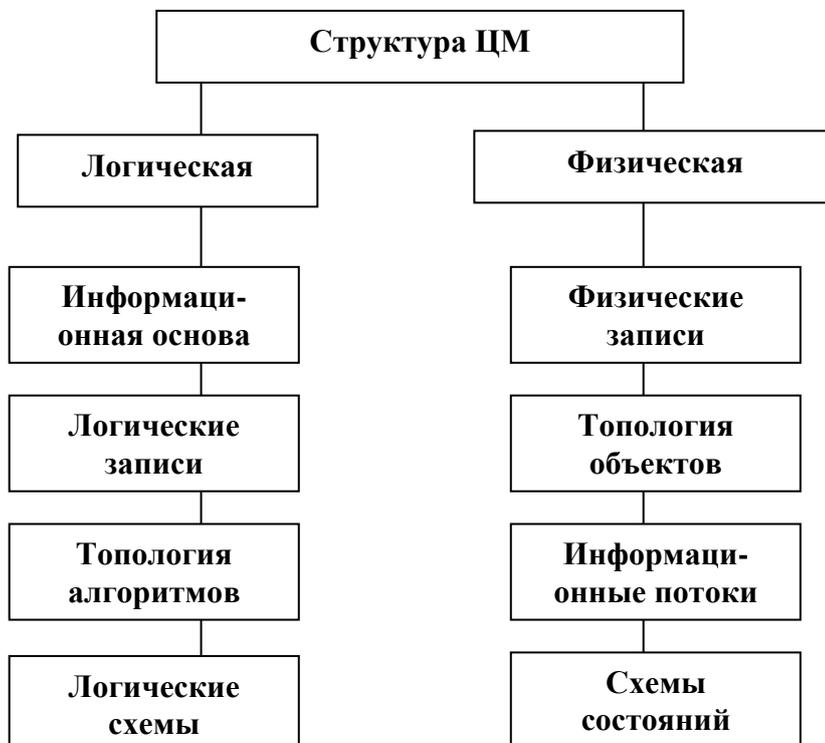


Рис. 2. Логическая и физическая структура ЦМ

Она содержит логические записи, составляющие информационную основу. Элементом логической структуры ЦММ является логическая запись. Физическая структура ЦММ определяется способом реализации логической ЦММ на конкретной технической основе. Она задает формат записи данных, размеры кластеров, слов и т.д. Элементом физической структуры ЦММ является физическая запись.

Эти две части являются соответствием даталогической и физической моделей [16]. Таким образом, цифровая модель это компьютерно - ориентированная модель и модель, объединяющая даталогическую и физическую модели. Кроме того, цифровая модель должна быть стандартизована и отвечать требованиям стандартизации программных средств и продуктов [17].

Цифровая модель местности. Наибольшее применение в науках о Земле находит цифровая модель местности. Цифровая модель местности (ЦММ) (digital terrain model, *DTM*) отображает поверхность (а иногда и объекты местности) и содержит информацию о них, в виде в дискретных наборов данных.

Цифровая модель местности (ЦММ) [11, 12] - информационная дискретная модель местности, предназначенная для хранения и обработки в компьютерных технологиях. Она должна содержать следующую совокупность свойств: свойства модели местности, свойства информационной модели, семиотические свойства, свойства компьютерной модели, свойства моделей данных, свойства модели базы данных, свойства координатной модели, измеримость, потребительские свойства информационной продукции, свойства геоданных. Важным свойством современных цифровых моделей является учет пространственных отношений и геореференций [18]. ЦММ обладает следующими свойствами

1. Как модель местности ЦММ является описанием местности и объектов на ней. Она должна содержать специальную тематическую информацию о моделируемых объектах. Это означает, что ЦММ должна содержать описания и характеристики моделируемых объектов. Она должна выполнять описательную функцию объекта моделирования.

2. Как информационная модель ЦММ должна представлять объект моделирования в информационном поле, виде совокупности информационно определяемых параметров. Причем эти параметры должны описывать не только основные свойства объекта моделирования, но и основные отношения внутри объекта, а также между объектом и внешней средой.

3. Семиотические свойства ЦММ [13] состоят в том, что она должна содержать в своем описании три качественные семиотические характеристики:

- синтаксис - правила построения и использования;
- семантику - содержательную часть об объекте моделирования;
- прагматику - полезность и допускать меру оценки полезности (ценности) от самой модели или от ее применения.

4. Как компьютерная модель ЦММ должна быть организована в виде структуры, позволяющей ее хранить и обрабатывать на компьютере. Это означает, что для полной ее реализации должна быть определена ее даталогическая и физическая составляющая. Она должна быть представлена в цифровом коде на машиночитаемом носителе информации.

5. Как модель данных вообще ЦММ должна быть определена на известном классе моделей. Это означает, что она должна в качестве логической основы содержать одну из базовых моделей данных, а также удовлетворять требованиям и обладать общими свойствами моделей соответствующего класса безотносительно к предметной области ее применения. Например, ее структура может быть сетевой, иерархической, линейной и т.п.

6. Как содержимое базы данных ЦММ должна быть организована не в виде файловой системы, а структурирована в модели базы данных. Это накладывает на нее дополнительные

условия типизации данных и структурирования ее частей. Это определяет аналогичные требования к семействам ЦММ для возможности их совместного хранения в БД.

7. Как координатная модель ЦММ должна обладать функциями метричности и координации. Это означает, что точки ЦММ определены в известной системе координат и выражены в определенных единицах измерений.

8. Как информационная продукция [19] ЦММ должна обладать потребительскими свойствами, делающими ее привлекательным товаром и обуславливающим спрос не нее как на коммерческую продукцию. В частности, должна быть обеспечена возможность ее применения для получения материальных благ. С целью повышения потребительской полезности ЦММ в базе данных должна быть информативно переопределена, чтобы ее можно было использовать для решения не одной, а различных задач.

9. Как форма представления геоданных ЦММ должна отражать и пространственно временные отношения, пространственные отношений и геореференции [18]. Она должна быть пригодна для решения задач картографирования, построения карт, включая цифровые карты.

В геоинформатике [12] процесс цифрования является процессом стратификации, то есть разбиением на уровни в соответствии с выбранными критериями. В этом случае величина уровней для разных объектов различна. На рис. 3 показан процесс получения цифровой модели в геоинформатике.

Исходный объект (рис. 3 а) представляет из себя непрерывное распределение некой величины «Н» от величины «L». Это может быть реальная высота (тогда речь пойдет о модели рельефа), это может быть уровень концентрации (или ПДК) химического вещества распределенного по территории, это может быть концентрация (например, населения) и т.д.

Процесс построения сводится к стратификации исходного объекта, то есть к разбиению непрерывной зависимости на дискретную. Уровни образуют «ступенчатую» модель рис. 3 б, которая по возможности должна соответствовать непрерывной.

Эта «ступенчатая» модель и называется цифровой. В дальнейшем именно она хранится в базе данных и подвергается обработке.

По данной цифровой модели местности, которая представляет набор дискретных точек $Z_i=f(x_i,y_i)$ можно строить непрерывные горизонталы $Y=\varphi(x)$ при $Z=\text{const}$; рис. 3 в

Цифровая модель может являться динамической характеристикой. Например, на ее основе осуществляется имитационное моделирование, позволяющее «проигрывать» упреждающие варианты развития оползневой ситуации при изменении внешних условий (сценарии развития) [20].

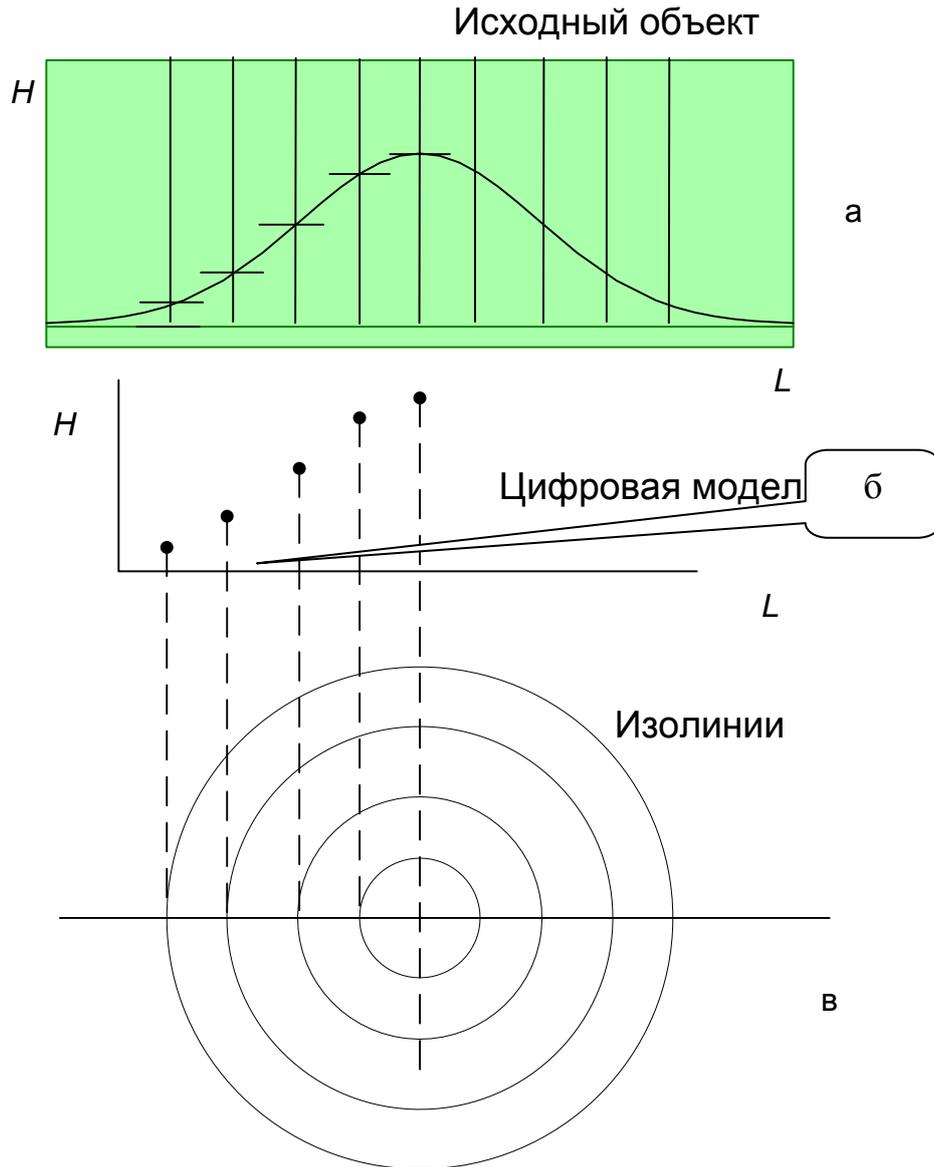


Рис. 3. Процесс построения и представления цифровой модели

Заключение

Цифровое моделирование решает важную когнитивную задачу преодоления семантического разрыва между потребностями и возможностями человека [21]. Цифровое моделирование в области наук о Земле имеет свою специфику. В радиотехнике цифровое моделирование связано с передачей сигналов. В науках о Земле цифровое моделирование связано с моделированием поверхности и пространственных объектов, для последующих расчетов и решения прикладных задач. Цифровое моделирование включает трехмерное моделирование объектов на поверхности земли и проведения разнообразных расчетов и выполнения проектов. Цифровые модели являются информационным ресурсом, имеющим государственное значение.

Примечания:

1. Heanue J. F., Bashaw M. C., Hesselink L. Volume holographic storage and retrieval of digital data // Science. 1994. Т. 265. №. 5173. С. 749-752
2. Schroeder M. Number theory in science and communication: with applications in cryptography, physics, digital information, computing, and self-similarity. Springer, 2008.

3. Toumazou C., Hughes J. B., Battersby N. C. (ed.). Switched-currents: an analogue technique for digital technology. – Iet, 1993. №. 5
4. Lee W. C. Y. Mobile cellular telecommunications: analog and digital systems. – McGraw-Hill Professional, 1995
5. Цветков В.Я. Глобализация и информатизация // Информационные технологии, 2005, №2. С. 2-4.
6. Майоров А.А., Цветков В.Я. Геоинформатика как важнейшее направление развития информатики // Информационные технологии. 2013. № 11. С. 2-7
7. Simavoryan S.Zh., Simonyan A.R., Ulitina E.I., Simonyan R.A. About one Approach to a Question of Classification of Intellectual Systems of Information Security // Modeling of Artificial Intelligence, 2014, Vol.(1), No 1, P. 29-44. DOI: 10.13187/mai.2014.1.29
8. Цветков В.Я. Клод Элвуд Шеннон, как основоположник цифрового моделирования // Перспективы науки и образования. 2014. №1. С. 44-50.
9. Майоров А.А., Цветков В.Я. Хранение и защита информационных ресурсов кадастра. М.: Московский государственный университет геодезии и картографии, 2009. 126 с.
10. Цветков В.Я. О двух концепциях автоматизации // Геодезия и картография. 1986. №5. С. 48-51.
11. Dietrich W. E. et al. Analysis of erosion thresholds, channel networks, and landscape morphology using a digital terrain model //The Journal of Geology. 1993. С. 259-278.
12. Иванников А.Д., Кулагин В.П., Тихонов А.Н. Цветков В.Я. Прикладная геоинформатика. М.: МаксПресс, 2005. 360 с.
13. Цветков В.Я. Семиотический подход к построению моделей данных в автоматизированных информационных системах // Геодезия и аэрофотосъемка, 2000, №5, с. 142-145.
14. Heywood I., Cornelius S., Carver S. An Introduction to Geographical Information Systems, Pearson Education Limited, 2006. 426 p.
15. Tsvetkov V. Ya. Spatial Information Models // European Researcher, 2013, Vol.(60), № 10-1, p. 2386-2392.
16. Поляков А.А., Цветков В.Я. Прикладная информатика М.: Янус-К, 2002. 392 с.
17. Цветков В.Я. Стандартизация информационных программных средств и программных продуктов. М.: МГУТиК, 2000. 116 с.
18. Майоров А.А., Цветков В.Я. Геореференция как применение пространственных отношений в геоинформатике // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2012. №3. С. 87-89.
19. Цветков В.Я. Задачи геомаркетинга // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2000. №5. С. 146-154.
20. Скнарина Н. А. Роль и место физического и имитационного моделирования для оценки условий образования и динамики оползневых процессов // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2011. №. 1. С. 23-27.
21. Tsvetkov, V.Ya. Information Interaction as a Mechanism of Semantic Gap Elimination // European Researcher, 2013, Vol.(45), № 4-1, p. 782-786

References:

1. Heanue J. F., Bashaw M. C., Hesselink L. Volume holographic storage and retrieval of digital data //Science. 1994. Т. 265. №. 5173. P. 749-752
2. Schroeder M. Number theory in science and communication: with applications in cryptography, physics, digital information, computing, and self-similarity. – Springer, 2008.
3. Toumazou C., Hughes J. B., Battersby N. C. (ed.). Switched-currents: an analogue technique for digital technology. Iet, 1993. №. 5
4. Lee W. C. Y. Mobile cellular telecommunications: analog and digital systems. McGraw-Hill Professional, 1995
5. Tsvetkov V.Ya. Globalization and information // Information Technology. 2005. №2. P. 2-4.
6. Maiorov A.A Tsvetkov V.Ya. Geoinformatics as the most important area of computer science // Information Technology. 2013. № 11. P. 2-7.
7. Simavoryan S.Zh., Simonyan A.R., Ulitina E.I., Simonyan R.A. About one Approach to a Question of Classification of Intellectual Systems of Information Security // Modeling of Artificial

Intelligence, 2014, Vol.(1), No 1, P. 29-44. DOI: 10.13187/mai.2014.1.29

8. Tsvetkov V.Ya. Claude Elwood Shannon, as the founder of digital simulation // prospects of science and education. 2014. №1. P. 44-50

9. Maiorov A.A., Tsvetkov V.Y. Storage and protection of information resources inventory. M.: Moscow State University of Geodesy and Cartography, 2009. 126 p.

10. Tsvetkov V.Ya. Two concepts of automation // Geodesy and Cartography. 1986. №5. P. 48-51

11. Dietrich W. E. et al. Analysis of erosion thresholds, channel networks, and landscape morphology using a digital terrain model // The Journal of Geology. 1993. 6. P. 259-278.

12. Ivannikov A.D., Kulagin V.P., Tikhonov A.N., Tsvetkov V.Ya. Applied Geoinformatics. M.: MaksPress, 2005. 360 p.

13. Tsvetkov V.Ya. Semiotic approach to building data models in automated information systems // Geodesy and aerial photography, 2000, №5, p. 142-145

14. Heywood I., Cornelius S., Carver S. An Introduction to Geographical Information Systems, Pearson Education Limited, 2006. 426 p.

15. Tsvetkov V. Ya. Spatial Information Models // European Researcher, 2013, Vol.(60), № 10-1, p. 2386-2392

16. Polyakov A.A., Tsvetkov V.Ya. Applied Informatics. M.: Janus K, 2002. 392 p.

17. Tsvetkov V.Ya. Standardization of information software and software products. M.: MGUGiK. 2000. 116 p.

18. Maiorov A.A., Tsvetkov V.Ya. Georeference of how the use of spatial relations in geoinformatics // News of higher educational institutions. Surveying and aerial photography. 2012. №3. P. 87-89

19. Tsvetkov V.Ya. Tasks geomarketing // News of higher educational institutions. Surveying and aerial photography, 2000, №5, P. 146-154

20. Sknarina N.A. Role of physical modeling and simulation to evaluate the conditions of the formation and dynamics of landslide processes // Herald of Rostov State University of Railway Transport. 2011. №. 1. P. 23-27.

21. Tsvetkov V.Ya. Information Interaction as a Mechanism of Semantic Gap Elimination // European Researcher, 2013, Vol.(45), № 4-1, P. 782- 786.

УДК 528; 004.9

Цифровое моделирование в науках о Земле

Александр Анатольевич Лобанов

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА), Российская Федерация

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: cvj2@mail.ru

Аннотация. Дается анализ методов цифрового моделирования в области наук о Земле. Показано различие цифрового моделирования в радиосвязи и в науках о Земле. Показан интеграционный аспект цифровых моделей. Показаны преимущества цифровых моделей перед аналоговыми моделями. Показано, что цифровые модели являются дискретными. Отмечены свойства цифрового моделирования. Показана логическая структура цифровых моделей.

Ключевые слова: Информация; данные; геоинформатика; модели; моделирование; цифровое моделирование; цифровые модели.

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
 European Researcher
 Has been issued since 2010.
 ISSN 2219-8229
 E-ISSN 2224-0136
 Vol. 82, No. 9-1, pp. 1620-1627, 2014

DOI: 10.13187/er.2014.82.1620
www.erjournal.ru



UDC 528; 004.9

Modern Development of Geoinformatics

Andrei A. Maiorov

Moscow State University of Geodesy and Cartography
 PhD, Professor
 E-mail: miigaiknir@yandex.ru

Abstract

The article analyzes the current development of geoinformatics. It describes the relationship of Geoinformatics and informatics. This article describes the similarity and difference of Geoinformatics and informatics. The article reveals the characteristics and applications of geographic information technologies. It describes the features of geodata, which are the basis of processing and storage in geoinformatics. The article reveals the content of the digital simulation as a special type of modeling. Discloses the use of geoinformatics in management. This article describes the interaction of Geoinformatics and artificial intelligence methods.

Keywords: information; data; geo-informatics; geographic information technology; information technology; modeling; digital simulation.

Введение

Современное развитие общества характеризуется глобальными процессами, которые влияют на информатизацию и развитие наук [1]. Геоинформатика является молодой наукой, которая динамически развивается и взаимодействует с другими науками [2]. Возникнув как технологическое направление, она в дальнейшем стала развиваться на основе интеграции других наук и междисциплинарного переноса знаний [3]. Геоинформатика, имеет три направления развития [4].

1. Теоретическое направление, основанное на интеграции математики, информатики и наук о Земле, изучающее пространственно временные явления (структуру, связи, элементы, динамику) на Земле и применимое для аналогичных исследований других объектов космического происхождения.

2. Прикладное направление, связанное с разработкой технологий и систем для изучения и управления процессами и явлениями окружающего мира.

3. Производственное направление, связанное с созданием информационных продуктов специального и коммерческого назначения, используемых в картографическом производстве и в других сферах как инструмент анализа и поддержки принятия решений. Центральным элементом геоинформатики является исследование и использование пространственных отношений [5, 6]. Согласно международному стандарту ISO OSI/TC 211: Geographic Information/ Geomatics, International Draft Standart геоинформатика направлена

на развитие и приложение методов и концепций информатики для исследования пространственных объектов и явлений.

Как и всякая наука геоинформатика имеет основную область исследований и основной метод исследований. Определение области и метода содержится в названии геоинформатики. Термин "геоинформатика" состоит из двух частей "гео" и "информатика". Первая часть "гео" определяет область исследования науки – объекты и явления, происходящие на земной поверхности и в околоземном пространстве. В геоинформатике используют пространственно-временные геоданные, в которых содержится информация о пространственном положении объектов, их свойствах и времени, для которого эти свойства имели место.

Геоинформатика и информатика. "Информатика" в составе термина "геоинформатика" определяет основной метод исследования: объекты исследования изучаются на основе компьютерных технологий, при этом привлекаются данные математики, картографии, геодезии и других наук [7]. Не случайно одним из синонимов геоинформатики за рубежом является термин *geocomputer science*.

Геоинформатика занимается изучением и развитием систем сбора, передачи, обработки и хранения информации с помощью автоматизированных методов обработки и автоматизированных систем. Геоинформатика ближе к информатике, чем, например, к географии. Подобно биоинформатике, информатике окружающей среды, экономической информатике геоинформатика оперирует с современными концепциями информатики и переносит их в прикладные области.

Геоинформатика основывается на знаниях и функциях геоинформации с ее представлением в форме геоданных и с последующими разнообразными приложениями. При этом полученные знания используются и реализуются в геоинформационных технологиях и геоинформационных системах. Существенное развитие и взаимный перенос знаний геоинформатики инициирует не только за счет методов информатики, но и за счет научных дисциплин, таких как геодезия, фотограмметрия, картография, география. Таким образом, информатика как составная часть геоинформатики дает инструментарий исследования в геоинформатике [2, 7].

Данные. Геоинформатика применяет специфические данные - геоданные. Довольно часто специалисты, далекие от геоинформатики, вводят термин «геопространственные данные» как синоним геоданных. Это некорректно, поскольку геопространственные данные являются подмножеством геоданных и отражают только их пространственную составляющую.

Геоданные — это данные, отражающие пространственные, временные и тематические свойства объектов, процессов и явлений, происходящих на Земле. Геоданные включают данные о предметах, формах территории и инфраструктурах на поверхности Земли, причем как существенный элемент в них должны обязательно присутствовать пространственные отношения [5]. Геоданные могут описывать отдельные объекты ландшафта или процессы проходящие на земной поверхности. На геоданных можно проводить запросы, анализ и оценки для решения практических задач. С коммерческой точки зрения геоданные рассматривают как товар на рынках геоданных (Geodatenmarkt). Геоданные разделяют на две большие группы, а именно базисные геоданные (Geobasisdaten) (координатные геоданные) и специальные или тематические геоданные (Geofachdaten нем., Spatial thematic data англ.) (атрибутивные геоданные).

Геоданные описывают объекты, через их положение в пространстве непосредственно (например, координатами) или косвенно (например, связями). При обработке в информационных технологиях (включая геоинформационные) геоданные делят на следующие категории: геометрические данные (положение и форма объектов), топология (определенные пространственные связи), графически характеристики, такие как сигнатура, цвет, отображение, метаданные (алфавитно-цифровые данные описания семантики). По аспекту происхождения разделяют естественные и искусственные описания геоданных [еииии].

Технологии. Геоинформационные технологии – это набор приемов сбора, хранения, поиска, преобразований и отображения пространственных характеристик реального мира для решения практических задач [8]. В связи с широким развитием сетевых технологий

появилась разновидность геоинформационных технологий - Веб-ГИС технологии. Веб-ГИС технологии – технологии передачи и обработки геоинформации, основанные на интеграции методов и технологий геоинформатики и сетевых технологий. Такие интегрированные информационно-технологические решения называют WebGIS-технологиями. Достоинство подхода в том, что эта технология "связывает" между собой и делает доступной для широкого и совместного использования геоданные, рассредоточенные по различным точкам Земного шара. Основным инструментом работы остаются только Интернет-навигаторы, оснащенные некоторыми стандартными или специализированными программными приложениями. Таким образом, WebGIS-технологии позволяют практически добавить геоинформационные функции широкому спектру приложений, основанных на технологиях и архитектуре "клиент-сервер" в бизнесе, управлении, образовании.

Геоинформационные технологии поддерживают различные виды моделирования и включают различные методы построения моделей за счет набора специализированных пакетов. Это позволяет конечному пользователю, не прибегая к услугам специалиста математика, осуществлять моделирование и проводить различные модельные эксперименты

В геоинформатике существует широкий спектр обрабатываемых данных. Причем он смещен в сторону графической информации, что дает основание считать геоинформационные технологии близкими к технологиям визуальной обработки данных. В настоящее время геоинформационные технологии используют для поддержки принятия решений [9] при мониторинге [10], при геомоделировании [11] и при изучении окружающей среды [12]. При этом всегда используют базы данных для хранения пространственной информации и пространственные информационные модели [13].

Цифровое моделирование. Цифровое моделирование является одной из базовых технологий в геоинформатике. Этот вид моделирования широко опирается на цифровые модели. В геоинформатике термин "цифровые модели" содержит как свойства дискретных моделей (по форме организации данных), так и свойства аналоговых моделей (по принципу подобия).

Цифровая модель это модель объекта (трехмерной реальности). Цифровая модель это трехмерная модель трехмерной реальности. Цифровая модель гомоморфна объекту моделирования, цифровая карта гомеоморфна объекту моделирования [14]. Методология цифровых моделей основана на концепции моделирования аналогов. В них сохраняется трехмерность [15].

Аналогом для построения цифровой модели может быть исходный реальный объект и модель представляет в этом случае пространственную аналогию этого объекта. Аналогом для построения цифровой модели может быть совокупность реального объекта и способ его картографического отображения. В этих случаях цифровая модель может создаваться как цифровая карта или объемная модель. Цифровая модель может быть преобразована в карту, но карта не всегда может быть преобразована в цифровую модель. Поэтому эти понятия не равнозначны.

Цифровая модель, в зависимости от способа ее построения и выбора основы, может в большей степени сохранять геометрические характеристики исходной поверхности Земли или другого небесного тела, пространственным аналогом которого она является. Ряд технологий построения пространственных цифровых моделей создают близкое к реальному расположение точек модели. Цифровые модели применяют в мониторинге.

Управление. Геоинформационные методы и технологии одним из своих основных назначений предполагают проектирование, управление и поддержку принятия решений. Геоинформатику применяют при разных видах управления: муниципальное, региональное, отраслевое и государственное управление, управление транспортными объектами [16] и т.д. Кроме того методы геоинформатики широко применяют при землепользовании и управлении земельными ресурсами [17, 18]

Для решения задач оперативного управления на больших территориях необходим глобальный мониторинг [19] который эффективен только за счет применения навигационных систем [20]. Интеграция различных информационных потоков и систем данных позволило создать интегрированную информационную основу единого

информационного пространства. Эта основа создала возможность нового комплексного анализа информации, что в свою очередь создало возможность повышения качества и планирования перевозочным процессом. Статистика и геостатистика [21] дают основу изучения массовых явлений и обработки статистической информации, которая используется в управлении [22].

Управление с помощью методов геоинформатики на локальном уровне осуществляется через автоматизированное рабочее место, которое создается на базе ГИС. На глобальном уровне для управления используют информационное пространство. Земельные информационные и земельные кадастровые системы являются важным аспектом приложения геоинформатики в управлении. Геомаркетинг является бизнес - приложением геоинформатики [23, 24] в сфере поддержки принятия решений.

Мониторинг. Современный геоинформационный мониторинг является интегрированной технологией, которая объединяет разные технологии: наблюдения, обработки и анализа [10]. Современный геоинформационный мониторинг [16] включает в общем случае четыре основные функции: наблюдение; анализ, прогнозирование, управление. Не всегда эти функции используют в полном объеме, но принципиальная возможность их реализации имеется. Таким образом, первой особенностью геоинформационного мониторинга является интеграция разных технологий в единую технологию. Второй особенностью геоинформационного мониторинга является возможность комплексной обработки данных получаемых из разных источников и от разных технологий.

На практике широко применяют геодезический мониторинг. Необходимо различать геодезический мониторинг и геоинформационный мониторинг. Геодезический мониторинг – это мониторинг, который осуществляют с помощью геодезических средств измерений, используют геодезические технологии и окончательный результат получают в рамках методик обработки геодезической информации.

Геоинформатика интегрирует науки о Земле. Поэтому геоинформационный мониторинг является более широким понятием. Геоинформационный мониторинг включает большее число технологий наблюдения, решает большее число задач и позволяет обрабатывать более разнообразные данные, чем те которые получают в рамках геодезических технологий.

Геоинформационный мониторинг распространяется на более широкий класс задач. Например, мониторинг городских территорий, мониторинг пожароопасных зон, мониторинг чрезвычайных ситуаций, мониторинг подвижных объектов, экологический мониторинг, мониторинг земель, мониторинг транспортных объектов.

Для мониторинга цель – исследование состояния пространственного объекта, измеряемого с помощью геодезических методов, технологий и аппаратуры. Объект мониторинга – пространственный процесс. Поле мониторинга – набор средств измерения, диапазон набор значений геодезических измерений по величинам и точностным характеристикам. Основные данные – геодезические данные. Геоинформатика интегрирует науки о Земле, поэтому геоинформационный мониторинг является широким понятием интегрирующим другие виды мониторинга.

Геоинформационные мониторинг применяют как экологический мониторинг, мониторинг в военной разведке, мониторинг чрезвычайных ситуаций и др.

Искусственный интеллект. Методы искусственного интеллекта применяют в геоинформатике посредством интеллектуальных технологий и интеллектуальных систем [25, 26].

Интеллектуальная система – это техническая или программно-техническая система, способная получать творческие решения задач, принадлежащие конкретной предметной области, знания о которой хранятся в памяти такой системы. Упрощенно структура интеллектуальной системы включает три основных блока – базу знаний, решатель и интеллектуальный интерфейс [26].

Можно сравнить информационные системы и интеллектуальные системы. Информационные системы и представляют собой решатель, основанный на алгоритмах обработки, заранее составленных человеком. Информационные системы (ИС) обрабатывают и в итоге упрощают исходную информационную коллекцию и подготавливают ее для

окончательного использования другой интеллектуальной системой, которая называется «человек». ИС являются помощниками человека в принятии решений

Свойством интеллектуальных систем является возможность выполнения творческих функций, которые традиционно считаются прерогативой человека. Другими словами, интеллектуальная система, в отличие от информационной системы, способна проявлять активность при отсутствии воздействия или прямых указаний человека.

С этих позиций интеллектуальные системы можно рассматривать как средство преодоления информационного барьера, обусловленного в первую очередь сложностью, во вторую объемом информации и неспособностью человека как системы обработки и анализа в заданный период времени ее проанализировать и получить адекватное решение.

Интеллектуальные системы не только обрабатывают и упрощают исходную информационную коллекцию, но в ряде случаев решают сложные задачи и в столь короткое время, которые человек принципиально решить не способен и не способен решить их так оперативно. Интеллектуальные системы также используют алгоритмы обработки, заранее составленные человеком. Но в дополнении к этому и в основном, они используют системы правил, которые формируют новые алгоритмы, неизвестные человеку в ходе появления новых условий задач. Именно появление новых условий, которые не могут быть обработаны системой известных алгоритмов и определяет преимущество ИТС перед ИС. В частности ИТС не только помогают человеку, но и принимают за него решения, включая ту область решений, в которой он не адекватен.

Таким образом, интеллектуальные системы возникли как средство преодоления ряда информационных барьеров и позволяют получать результаты, которые не могут получить информационные системы и многие человеко-машинные системы.

Методы искусственного интеллекта, теория управления дают основу для извлечения знаний и принятия решений с использованием методов геоинформатики [27]. Использование ГИС и ГИС-технологий возможность производить новые знания.

Геоинформационные системы. В геоинформатике геоинформационные системы (ГИС) являются базовой информационной системой, поскольку работают с пространственной информацией. Это обобщенное понятие, поскольку функциональное назначение ГИС может быть различным.

Геоинформационная система (ГИС) - автоматизированная информационная система, предназначенная для обработки пространственно-временных данных, основой интеграции которых служит пространственная информация [4]. Интегрирующим аспектом организации данных в ГИС является использование существующих в реальном мире пространственных отношений между объектами конкретной области приложений. Согласно международному стандарту ISO OSI/TC 211: Geographic Information/ Geomatics, International Draft Standard. геоинформационная система является синонимом географической информационной системы. В Encyclopædia Britannica, Inc. 2002 отмечается, что возможности ГИС и, в частности, реализация оверлейных процедур используется, прежде всего, для проведения исследований и принятия решений, связанных с геологией, экологией, землепользованием, демографией, транспортом и другими областями, большинство которых касаются использования человеком окружающей среды.

Заключение

Геоинформатика является наукой, интегрирующей науки о Земле, аналитические научные направления, прикладные науки и управление. Геоинформатика имеет сходство с синергетикой [23] тем, что обладает обобщенностью по отношению к другим наукам и позволяет осуществлять междисциплинарный перенос знаний. В прикладном плане геоинформатика направлена на решение технологических задач. В плане познания окружающего мира геоинформатика направлена на получение новых знаний.

Примечания:

1. Цветков В.Я. Глобализация и информатизация // Информационные технологии, 2005. №2. С. 2-4.
2. Майоров А.А. Развитие информатики в научном направлении геоинформатика // Вестник МГТУ МИРЭА «MSTU MIREA HERALD» 2014. № 1 (2). С. 42-57

3. Майоров А.А. Современное состояние геоинформатики // Инженерные изыскания.- 2012. № 7. С. 12-15
4. Иванников А.Д., Кулагин В.П., Тихонов А.Н. Цветков В.Я. Прикладная геоинформатика. М.: МаксПресс, 2005. 360 с.
5. Цветков В.Я. Пространственные отношения в геоинформатике// Международный научно-технический и производственный журнал «Науки о Земле». 2012. Выпуск 1. С. 59-61.
6. Goovaerts P. Study of spatial relationships between two sets of variables using multivariate geostatistics //Geoderma. 1994. Т. 62. №. 1. С. 93-107.
7. Майоров А.А., Цветков В.Я. Геоинформатика как важнейшее направление развития информатики // Информационные технологии. 2013. № 11. С. 2-7.
8. Fuhrmann S., MacEachren A., Cai G. Geoinformation technologies to support collaborative emergency management //Digital Government. – Springer US, 2008. С. 395-420.
9. Цветков В.Я. Применение геоинформационных технологий для поддержки принятия решений // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2001. №4. С. 128-138
10. Naydenova V., Roumenina E. Monitoring the mining effect at drainage basin level using geoinformation technologies //Central European Journal of Geosciences. 2009. Т. 1. №. 3. С. 318-339.
11. Sui D.Z. A fuzzy GIS modeling approach for urban land evaluation //Computers, environment and urban systems. 1992. Т. 16. №. 2. С. 101-115.
12. Jerrett M. et al. A GIS-environmental justice analysis of particulate air pollution in Hamilton, Canada //Environment and Planning A. 2001. Т. 33. №. 6. С. 955-974
13. Tsvetkov, V.Ya. Spatial Information Models // European Researcher, 2013, Vol.(60), № 10-1, p. 2386-2392
14. Цветков В.Я. Цифровые карты и цифровые модели // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2000. №2. С. 147-155
15. Майоров А.А., Нгуен Тхе Конг Перспективы развития компьютерных технологий создания цифровых моделей рельефа // Геодезия и аэрофотосъемка. 2011. №5. С. 107-111
16. Майоров А.А., Цветков В.Я., Маркелов В.М. Геоинформационный подход в логистике // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2012. №6. С. 93-97.
17. Turner M.G. et al. Usefulness of spatially explicit population models in land management //Ecological Applications. 1995. С. 12-16.
18. Майоров А.А., Цветков В.Я. Хранение и защита информационных ресурсов кадастра. М.: Московский государственный университет геодезии и картографии, 2009. 126 с.
19. Tsvetkov V.Ya. Global Monitoring // European Researcher, 2012, Vol.(33), № 11-1, p. 1843-1851
20. Савиных В.П. Решение экономических задач с помощью системы ГЛОНАСС // Вестник МГТУ МИРЭА «MSTU MIREA HERALD». 2013. № 1 (1). С. 164-174.
21. Matheron G. Principles of geostatistics //Economic geology. 1963. Т. 58. №. 8. С. 1246-1266.
22. Цветков В.Я. Геостатистика // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2007. №3. С. 174-184.
23. Schüssler F. Geomarketing: Anwendungen Geographischer Informationssysteme im Einzelhandel. – Tectum-Verlag, 2000
24. Цветков В.Я. Задачи геомаркетинга // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. 2000. №5. С. 146-154
25. Савиных В.П., Цветков В.Я. Развитие методов искусственного интеллекта в геоинформатике // Транспорт Российской Федерации. 2010. № 5. С. 41-43.
26. Цветков В.Я., Маркелов В.М. Интеллектуализация логистики с применением геоинформатики // Международный журнал экспериментального образования. 2012. №6. С. 111-112
27. Hill Linda L. Georeferencing: The Geographic Associations of Information – MIT Press Cambridge, Massachusetts, London, England. 2009. 272 p.

References:

1. Tsvetkov V.Ya. Globalizatsiya i informatizatsiya // Informatsionnye tekhnologii, 2005. №2. S. 2-4.
2. Maiorov A.A. Razvitie informatiki v nauchnom napravlenii geoinformatika // Vestnik MGTU MIREA «MSTU MIREA HERALD» 2014. № 1 (2). S. 42-57
3. Maiorov A.A. Sovremennoe sostoyanie geoinformatiki // Inzhenernye izyskaniya. 2012. № 7. S. 12-15
4. Ivannikov A.D., Kulagin V.P., Tikhonov A.N. Tsvetkov V.Ya. Prikladnaya geoinformatika. M.: MaksPress, 2005. 360 s.
5. Tsvetkov V.Ya. Prostranstvennye otnosheniya v geoinformatike // Mezhdunarodnyi nauchno-tekhnicheskii i proizvodstvennyi zhurnal «Nauki o Zemle». 2012. Vypusk 1. S. 59-61.
6. Goovaerts P. Study of spatial relationships between two sets of variables using multivariate geostatistics // Geoderma. 1994. T. 62. №. 1. S. 93-107.
7. Maiorov A.A., Tsvetkov V.Ya. Geoinformatika kak vazhneishee napravlenie razvitiya informatiki // Informatsionnye tekhnologii. 2013. № 11. S. 2-7.
8. Fuhrmann S., MacEachren A., Cai G. Geoinformation technologies to support collaborative emergency management // Digital Government. – Springer US, 2008. S. 395-420.
9. Tsvetkov V.Ya. Primenenie geoinformatsionnykh tekhnologii dlya podderzhki prinyatiya reshenii // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geodeziya i aerofotos"emka. 2001. №4. S. 128-138
10. Naydenova V., Roumenina E. Monitoring the mining effect at drainage basin level using geoinformation technologies // Central European Journal of Geosciences. 2009. T. 1. №. 3. S. 318-339.
11. Sui D.Z. A fuzzy GIS modeling approach for urban land evaluation // Computers, environment and urban systems. 1992. T. 16. №. 2. S. 101-115.
12. Jerrett M. et al. A GIS-environmental justice analysis of particulate air pollution in Hamilton, Canada // Environment and Planning A. 2001. T. 33. №. 6. S. 955-974
13. Tsvetkov, V.Ya. Spatial Information Models // European Researcher, 2013, Vol.(60), № 10-1, p. 2386-2392
14. Tsvetkov V.Ya. Tsifrovye karty i tsifrovye modeli // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geodeziya i aerofotos"emka. 2000. №2. S. 147-155
15. Maiorov A.A., Nguen Tkhe Kong Perspektivy razvitiya komp'yuternykh tekhnologii sozdaniya tsifrovyykh modelei rel'efa // Geodeziya i aerofotos"emka. 2011. №5. S. 107-111
16. Maiorov A.A., Tsvetkov V.Ya., Markelov V.M. Geoinformatsionnyi podkhod v logistike // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geodeziya i aerofotos"emka. 2012. №6. S. 93-97.
17. Turner M.G. et al. Usefulness of spatially explicit population models in land management // Ecological Applications. 1995. S. 12-16.
18. Maiorov A.A., Tsvetkov V.Ya. Khranenie i zashchita informatsionnykh resursov kadastra. M.: Moskovskii gosudarstvennyi universitet geodezii i kartografii, 2009. 126 s.
19. Tsvetkov V.Ya. Global Monitoring // European Researcher, 2012, Vol.(33), № 11-1, p. 1843-1851
20. Savinykh V.P. Reshenie ekonomicheskikh zadach s pomoshch'yu sistemy GLONASS // Vestnik MGTU MIREA «MSTU MIREA HERALD». 2013. № 1 (1). S. 164-174.
21. Matheron G. Principles of geostatistics // Economic geology. 1963. T. 58. №. 8. S. 1246-1266.
22. Tsvetkov V.Ya. Geostatistika // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geodeziya i aerofotos"emka. 2007. №3. S. 174-184.
23. Schüssler F. Geomarketing: Anwendungen Geographischer Informationssysteme im Einzelhandel. – Tectum-Verlag, 2000
24. Tsvetkov V.Ya. Zadachi geomarketinga // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geodeziya i aerofotos"emka. 2000. №5. S. 146-154
25. Savinykh V.P., Tsvetkov V.Ya. Razvitie metodov iskusstvennogo intellekta v geoinformatike // Transport Rossiiskoi Federatsii. 2010. № 5. S. 41-43.
26. Tsvetkov V.Ya., Markelov V.M. Intellektualizatsiya logistiki s primeneniem geoinformatiki // Mezhdunarodnyi zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya. 2012. №6. S. 111-112
27. Hill Linda L. Georeferencing: The Geographic Associations of Information – MIT Press Cambridge, Massachusetts, London, England. 2009. 272 p.

УДК 528; 004.9

Современное развитие геоинформатики

Андрей Александрович Майоров

Московский государственный университет геодезии и картографии, Российская Федерация
Доктор технических наук, профессор
E-mail: miigaiknir@yandex.ru

Аннотация. Дается анализ современного развития геоинформатики. Отражена связь геоинформатики и информатики. Показано сходство и различие геоинформатики и информатики. Описаны геоинформационные технологии. Раскрыты особенности геоданных, которые являются основой обработки и хранения в геоинформатике. Раскрывается содержание цифрового моделирования. Раскрывается применение геоинформатики в управлении. Описано взаимодействие геоинформатики и методов искусственного интеллекта.

Ключевые слова: Информация; данные; геоинформатика; геоинформационные технологии; информационные технологии; моделирование; цифровое моделирование.

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*



Published in the Russian Federation
European Researcher
Has been issued since 2010.
ISSN 2219-8229
E-ISSN 2224-0136
Vol. 82, No. 9-1, pp. 1628-1644, 2014

DOI: 10.13187/er.2014.82.1628
www.erjournal.ru



Economic Sciences

Экономические науки

UDC 330

Economic-Mathematical Modeling of the Impact of the Prime Cost of Products on the Effectiveness of the Activity of Entrepreneurial Establishments

¹Mihail N. Dudin

²Nikolaj V. Ljasnikov

³Aleksandr S. Senin

¹⁻³ Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration, Russian Federation 119571, Moskva city, Prospekt Vernadskogo, 82

¹ Doctor of Economic Sciences, Assistant Professor

E-mail: dudinmn@mail.ru

² Doctor of Economic Sciences, Professor

³ Doctor of Economic Sciences, Professor

Abstract

Subject/topic. One of the key elements in managing the operating activity of organizations is managing expenditure, since expenditure, which is payments that need to be effected to be able to engage and retain economic resources, is one of the major factors that determine the organization's financial results, the cost-effectiveness of capital investments, and, ultimately, the cost of the business.

Aim/objectives. This work aims to investigate into the impact of the structure of the product's prime cost on the indicator of the product's cost-effectiveness.

Methodology. In putting this article together, the author employed such methods of analysis as legal, comparative, economic-statistical, and correlational.

Inferences/significance. The practical significance of this work lies in that the author fine-tunes the concept and composition of the prime cost of products and establishes equations for simple linear regression between the share of costs in the composition of the prime cost and the level of cost-effectiveness of the product across various types of economic activity in the Russian Federation (RF) in 2012. Knowing the share of costs in the structure of the product's self-cost across various types of economic activity in the RF in 2012, we shall be able to use the derived models to assess the average level of the product's cost-effectiveness.

Keywords: prime cost; costs; expenses; cost of sales; cost structure; product profitability.

Введение

Экономика современных развитых и развивающихся стран, а также стран, находящихся в процессе качественного перехода, обладает значительным эволюционным

потенциалом, который требует грамотного и рационального его освоения (Lyasnikov et al, 2014). Не последнюю роль, как в формировании, так и в использовании эволюционного потенциала играет экономико-математическое моделирование развития процессов в предпринимательских структурах. Развитие мирового предпринимательства в промышленности, сельском хозяйстве, сфере торговли и услуг напрямую связано со становлением и формированием экономико-математического моделирования процессов развития и функционирования социально-экономических систем. (Dudin et al, 2014). Как свидетельствуют исторические источники, сформировавшись первоначально как торговое и ремесленное, в дальнейшем мировое предпринимательство, эффективно внедряя результаты научно-технического прогресса, быстро эволюционировало к мануфактурному и промышленному производству. В настоящее время мировое предпринимательство представляет собой сложную экономическую агломерацию, в которой сформированы основные сегменты (малый, средний и крупный бизнес) и взаимозависимые отрасли. Прошедшие пять технологических укладов показали, что экономическое развитие возможно только при условии постоянного продуцирования и внедрения новаций. Современный шестой технологический уклад можно рассматривать как уклад, характеризующий полный переход мировых общественно-экономических отношений от индустриализации к информатизации и экономико-математическому моделированию развития процессов в социально-экономических структурах, в том числе и предпринимательских структурах (Baranenko et al, 2014).

Результаты исследования и их обсуждение

В системе финансового менеджмента особое внимание уделяется так называемым постоянным расходам нефинансового характера (это, прежде всего амортизационные отчисления) и финансового характера (проценты к уплате за пользование долгосрочными заемными средствами); величины этих расходов используются для расчета количественных характеристик соответственно операционного и финансового рисков. (Kovalev and Kovalev Wit, 2011).

Цели эффективного управления расходами следующие:

- увеличение прибыли за счет снижения затрат без роста объема продаж или наряду с этим ростом;
- повышение финансовой устойчивости предприятия;
- повышение конкурентоспособности и, соответственно, снижение цен, увеличение доли рынка и тем самым увеличение объема продаж, так как производимая продукция (работ, услуги) должна быть привлекательной для потребителя.

Себестоимость продукции – экономическая категория, включающая все расходы предприятия, связанные с производством и реализацией определенного вида конкретной продукции, работ, услуг.

Согласно другому определению, себестоимость продукции (работ, услуг) – это затраты предприятия на их производство (производственная себестоимость) и реализацию (полная себестоимость).

Таким образом, появляется еще один термин – «затраты», т.е. отдельные элементы расходов предприятия по основным видам деятельности.

С.А. Сироткин под затратами понимает «денежные средства организации или стоимостное выражение средств (активов) организации, переданных другим юридическим или физическим лицам в счет погашения текущих и будущих обязательств (задолженности) в результате приобретения ресурсов, средств труда и прочих обязательных платежей. При этом такие обязательства могут возникать в связи с приобретением сырья, материалов, оплатой труда работников, социальными отчислениями. (Sirotkin, 2011)

Понятие «расходы», применяемое в «Международных стандартах финансовой отчетности» и в ПБУ 10/99 «Учет расходов», связано с формированием отчета о прибылях и убытках, а затем и выявлением финансового результата. В бухгалтерском учете расходами организации признаётся «уменьшение экономических выгод в результате выбытия активов и (или) возникновения обязательств, приводящее к уменьшению капитала этой

организации, за исключением уменьшения вкладов по решению участников (собственников имущества)». Это определение приводится в ПБУ 10/99, в котором к тому же указывается: «Требования объективности и обоснованности формирования доходов и затрат обуславливают необходимость использования научно-методических подходов к реализации этого процесса».

Недостатком данного определения расходов является то, что оно не отвечает на вопрос, что это такое. ПБУ 10/99 определяет, что к расходам не относятся некоторые выбытия активов. Так, не признаются расходами:

- приобретение или создание вне оборотных активов;
- вклады в уставные (складочные) капиталы других организаций, приобретение акций АО и иных ценных бумаг не с целью перепродажи;
- платежи по договорам комиссии, агентским и иным аналогичным договорам;
- предварительная оплата и авансы в счет оплаты продукции, работ, услуг;
- погашение кредита, займов, полученных организацией.

В учебнике под редакцией А.А. Володина приводится следующее определение расходов предприятия: «Расходы предприятия – это та часть его выплат в виде денежных средств и иного имущества, которая:

- выплачивается на безвозвратной основе;
- перестает быть собственностью предприятия;
- не связана с уменьшением имущества путем уменьшения вкладов по решению участников или собственников предприятия;
- включается в финансовую отчетность предприятия «Отчет о прибылях и убытках» и уменьшает налогооблагаемую прибыль (за исключением чрезвычайных расходов и в соответствии с требованиями налогового учета)».

Л.М. Бурмистрова под расходами предприятия понимает «уменьшение экономических выгод в результате выбытия денежных средств, иного имущества и (или) возникновения обязательств, приводящее к уменьшению капитала. (Burmistrova, 2009).

Расходы предприятия по основным видам деятельности (PAC_{OVD}) состоят из двух частей:

$$PAC_{OVD} = ПЛД + КЗ \quad (1)$$

где ПЛД – платежи предприятия (оплата расходов) в денежной и иной форме; КЗ – кредиторская задолженность предприятия.

При формировании расходов по основным видам деятельности должна быть обеспечена их группировка по следующим элементам: материальные затраты; затраты на оплату труда; отчисления на социальные нужды; амортизация; прочие затраты. Затраты на производство – это совокупность расходов предприятия (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что

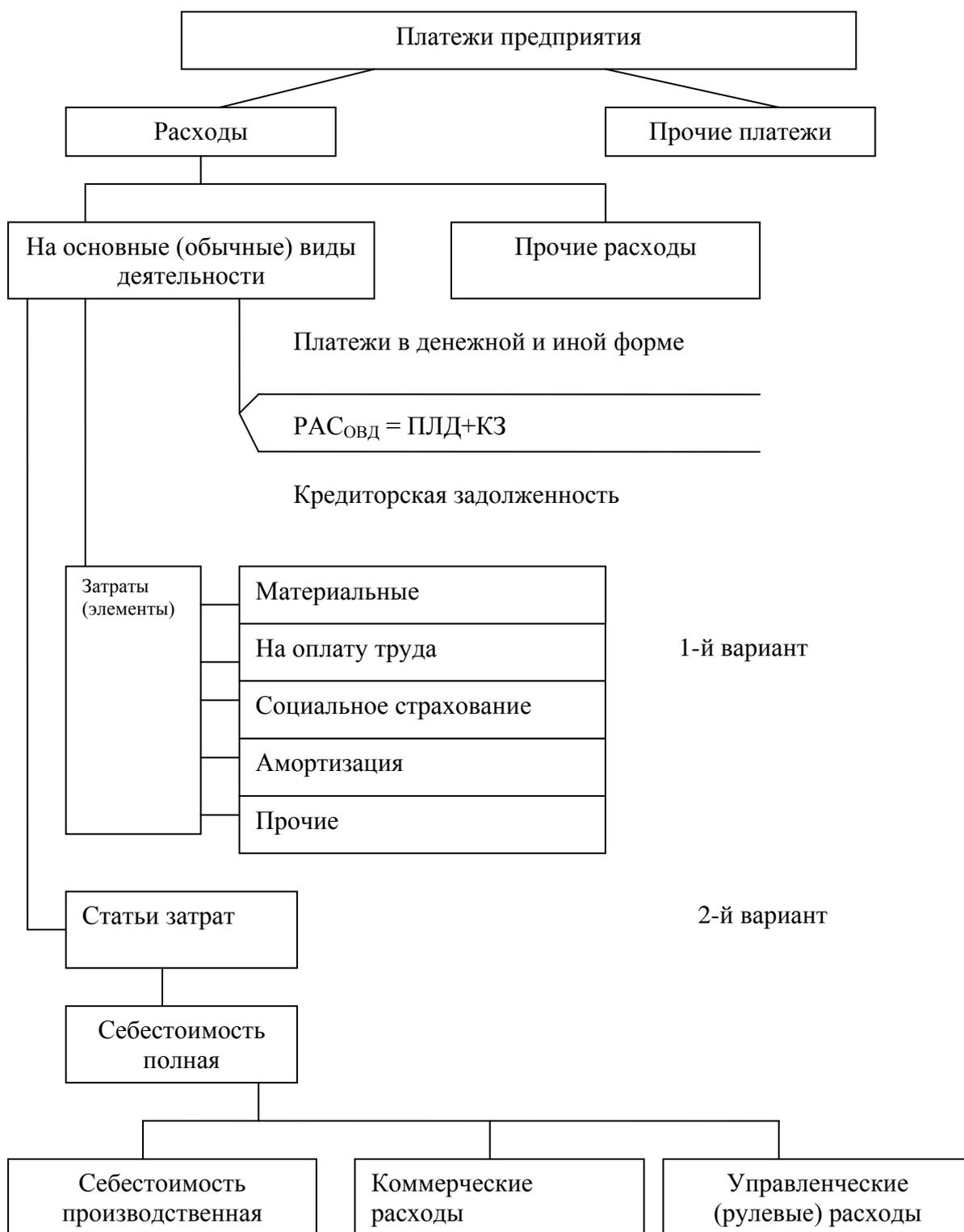


Рис. 1. Расходы предприятия, взаимосвязь терминов.

Источник: составлено по данным (Volodin, 2011)

- расходы предприятия – это часть его платежей;
- расходы предприятия состоят из двух частей – расходы на основные виды деятельности и прочие расходы;
- расходы на основные виды деятельности включают две части – платежи в денежной и иной форме и кредиторскую задолженность;

– расходы на основные виды деятельности образуют себестоимость продукции, работ, услуг;

– в себестоимость включаются затраты предприятия;

– затраты состоят из пяти обязательных элементов; кроме того, затрат могут состоять из ряда статей, определяемых предприятием самостоятельно;

– себестоимость бывает производственная (затрат на производство) и полная, включающая, кроме производственной себестоимости, коммерческие расходы (расходы на реализацию и сбыт) и управленческие расходы (расходы на содержание аппарата управления предприятия).

Разницу между затратами и расходами можно выразить следующим образом: затраты осуществляются в течение определённого периода. Завершение периода накопления затрат приводит к образованию либо активов, либо расходов. (Chernobriva and Gladkova, 2010)

Затраты могут быть расходами только в составе стоимости готовой реализованной продукции. Отсюда вполне оправданы замечания некоторых экономистов по поводу корректности названия бухгалтерских счетов 25 и 26.

Более точными были бы названия счета 25 «Общепроизводственные затраты», а счёта 26 «Общехозяйственные затраты», а не расходы.

«Расходы по обычным видам деятельности формируют:

– расходы, связанные с приобретением сырья, материалов, товаров и иных материально-производственных запасов;

– расходы, возникающие непосредственно в процессе переработки (доработки) материально-производственных запасов для целей производства продукции, выполнения работ и оказания услуг и их продажи, а также продажи (перепродажи) товаров (расходы по содержанию и эксплуатации основных средств, иных внеоборотных активов, а также по поддержанию их в исправном состоянии, коммерческие расходы, управленческие расходы и др.)».

Если следовать определению, что «расходы – это затраты, больше не создающие будущих экономических выгод, не соответствующие или переставшие соответствовать требованиям признания в качестве актива в балансе», то употребление слова «расходы» в начале каждого пункта перечисления ситуаций является неправомерным. На рис. 1 расходы представлены в более широком смысле слова. А в узком смысле есть выражение «прямые и косвенные расходы», «общепроизводственные и общехозяйственные расходы», «расходы на научно-исследовательские работы» и т.д.

Затраты – это денежные средства или стоимостное выражение средств (активов) организации, переданных другим юридическим или физическим лицам в счет погашения текущих и будущих обязательств (задолженности) в результате приобретения ресурсов, средств труда и прочих обязательных платежей. При этом такие обязательства могут возникать в связи с приобретением сырья, материалов, оплатой труда работников, социальными отчислениями и т.д. (Sirotkin, 2011) Затраты организации включают её расходы на производство, обращение, сбыт продукции, а также на нужды управления, не связанные непосредственно с процессом производства продукта, а также обусловленные проведением за определенный период времени производственных, хозяйственных и финансовых операций и др., в частности, возникающих как последствия чрезвычайных обстоятельств деятельности организации (пожары и др.).

В составе затрат можно выделить следующие:

- затраты, связанные непосредственно с производством продукта, включающие материальные затраты (на основное производство), оплату труда производственных рабочих с отчислениями на социальные нужды;

- затраты на обеспечение и обслуживание основного производства – общепроизводственные (на содержание, эксплуатацию оборудования, на освещение, отопление и содержание производственных помещений, оплата труда персонала, связанного с содержанием и обслуживанием производства; амортизационные отчисления, связанные с переносом стоимости основных средств на производимую продукцию, плата за арендуемые машины и помещения производственного назначения и др.);

- общехозяйственные, включающие административно-управленческие расходы;

– расходы на содержание общехозяйственного персонала, не связанного непосредственно с производственным процессом; амортизационные отчисления на воспроизводство основных средств управленческого и общехозяйственного назначения и расходы на их ремонт; расходы по оплате информационных, аудиторских, консультационных и т.п. услуг; арендная плата за помещения общехозяйственного назначения и др.;

- операционные расходы – затраты и платежи на проведение производственных, хозяйственных и финансовых операций за определенный период времени, включающие не прямые затраты на производство, реализацию продукции, административные и финансовые расходы;

- внереализационные расходы – штрафы, пени за нарушение договоренностей с партнерами; убытки прошлых лет, признанные в отчетном периоде, суммы уценки активов, суммы дебиторской и других задолженностей, нереальных для взыскания, в частности, из-за истечения срока исковой давности, отрицательные курсовые разницы и др.;

- чрезвычайные, возникающие как последствия чрезвычайных обстоятельств хозяйственной деятельности (аварии, стихийные бедствия и др.). (VorISOV, 2008).

Затраты можно классифицировать и по другим признакам, что позволяет более обосновано учитывать их величину, принимая во внимание

- зависимость от объемов производства – условно-переменные (зависимые от объемов производства) и условно-постоянные, остающиеся практически неизменными при относительно небольших колебаниях объема выпуска продукции;

- места формирования затрат – статьи калькуляции;

- направления затрат – экономические элементы;

- способ отнесения на себестоимость продукции – прямые, относимые непосредственно на конкретный продукт, и косвенные, относимые через условный измеритель;

- признак однородности затрат – одноэлементные (заработная плата производственных рабочих, амортизационные отчисления и др.) и многоэлементные, включающие более одного вида затрат, например, расходы на содержание и эксплуатацию оборудования включают амортизацию оборудования, используемого в основном производстве; материалы на обслуживание и технический ремонт основного оборудования; заработную плату с отчислениями в социальные фонды рабочих, обслуживающих основное производство; заработную плату работников ОТК с отчислениями в социальные фонды и др. (Efimov and Mel'nik, 2009).

Элементы затрат содержат пять обязательных групп, представленных на рис. 1.1 Статьи затрат определяются предприятием самостоятельно с учетом отраслевой специфики и могут включать следующее:

1. Сырье и материалы.
2. Возвратные отходы (вычитаются).
3. Топливо и энергия на технологические нужды.
4. Основная и заработная плата производственных рабочих.
5. Дополнительная заработная плата производственных рабочих.
6. Отчисления на социальное страхование.
7. Расходы на подготовку и освоение производства (так называемые пусковые расходы).
8. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования (затрат на ремонт и амортизация производственного оборудования и т.п.).
9. Цеховые расходы (заработная плата аппарата управления цехов, содержание цеховых зданий).
10. Цеховая себестоимость – сумма затрат на 1–9 статьям калькуляции.
11. Общезаводские расходы (заработная плата аппарата управления завода, содержание административного здания и т.п.).
12. Прочие производственные расходы.

Производственная себестоимость – сумма затрат по 1-11 статьям калькуляции. Коммерческие расходы (затраты на тару, упаковку на складе готовой продукции, перевозку до пункта отправления и др.).

Полная себестоимость – это сумма затрат по всем вышеперечисленным статьям калькуляции.

На предприятии можно выделить три функциональные сферы его деятельности: производство, администрацию (административно-управленческий аппарат) и сферу реализации и сбыта. В этой связи в каждой сфере можно выделить прямые и косвенные затраты (табл. 1).

Таблица 1

Прямые и косвенные затраты предприятия

Сфера деятельности	Затраты	
	Прямые	Косвенные
1. Производство	Зарботная плата основных рабочих Материальные затраты Отчисления на социальное страхование	Оплата труда вне сферы производства, вспомогательные материалы, электроэнергия, ремонт, амортизация, страхование, аренда, прочие
2. Административно-управленческий аппарат	Зарботная плата работников аппарата Отчисления на социальное страхование	Электроненергия, ремонт, амортизация, аренда, страхование, телефон, прочие
3. Реализация и сбыт	Зарботная плата работников аппарата Материальные затраты Отчисления на социальное страхование Плата транспортным организациям	

Такой подход используется тогда, когда затраты определяются отдельно в каждой сфере. Если рассматривать предприятие, как единое целое, то прямые затраты – это прямые затраты сферы производства, косвенные – все остальные затраты трех сфер.

При этом косвенные затраты включают в себя:

- общепроизводственные расходы – косвенные затраты сферы производства;
- общехозяйственные расходы – прямые и косвенные затраты административно-управленческого аппарата и сферы реализации и сбыта.

Прогнозирование и планирование затрат, связанных с деятельностью организации, – это варианты оптимизационные задачи, предусматривающие минимизацию или приемлемость их уровня либо при максимизации дохода, либо при обеспечении необходимого/достаточного уровня доходности, либо максимально возможного разрыва между полученным доходом и затратами, обусловившими его получение. Последнее положение связано с доходами и затратами, получаемыми от реализации продукции, работ и услуг организации. В этом случае определение величины затрат связано с использованием специальных оптимизационных методов. (Kovalev, 2008).

Учет затрат в различных срезам – задачи прямого счета, поэтому при их решении использоваться также методы прямого счета.

Арсенал инструментальных средств, которые могут использоваться при прогнозировании, планировании, а также при учете и анализе доходов и затрат, достаточно обширный, поэтому при выборе наиболее предпочтительных методов требуется более подробная характеристика, как самих методов, так и специфики складывающихся ситуаций и требований к получаемым результатам.

Использование специальных методов позволяет также грамотно подойти и к формированию себестоимости продукции (выполняемых работ, оказываемых услуг) и

эффективно управлять ее уровнем с целью получения желаемых результатов деятельности организации.

При оптимизации совокупных доходов и совокупных затрат необходимо учитывать специфику формирования каждого из видов дохода и затрат, то есть общая задача оптимизации может рассматриваться как локальная оптимизация каждой из составляющих.

При решении задач формирования совокупных доходов и затрат или составляющих их элементов необходимо учитывать возможность появления рисков, поскольку ситуация, в которой решаются эти задачи в любом случае будет характеризоваться той или иной степенью неопределенности. Необходимость учитывать возможные риски диктует специфический подход к выбору используемых инструментальных средств, процедурам расчета, к закладываемым в технологии управления доходами/затратами возможных или необходимых корректирующих воздействий.

Современная динамичная среда как внутренняя, так и внешняя требует поиска специальных приемов, методов, технологий, информационного, методического, кадрового и организационного обеспечения выполнения работ, связанных с расчетами как самих величин доходов и затрат и их элементов, так и определения затрат, связанных с противодействием возникающим рискам.

Затраты – один из вечных резервов. Их сокращение во многих случаях не требует серьезных финансовых вложений. Поэтому получить рост прибыли за счет снижения затрат, как правило, легче, чем увеличение объема продаж.

Для снижения расходов необходимо осуществлять: оценку, анализ, планирование и контроль за исполнением плановых заданий по местам возникновения и видам расходов (затрат); поиск резервов обоснованного (в т.ч. с использованием научных методов) снижения себестоимости продукции. Обособление центров ответственности (responsibility centers) по расходам, т.е. подразделений компании, руководство которых имеет определенные ресурсы и полномочия в управлении расходами.

В рамках данной статьи на основе статистических данных по реальному сектору экономики проведем исследование влияния структуры себестоимости продукции на показатель рентабельности продукции.

Согласно методологии Федеральной службы государственной статистики, рентабельность проданных товаров, продукции (работ, услуг) рассчитывается как соотношение между величиной сальдированного финансового результата (прибыль минус убыток) от продажи товаров, продукции (работ, услуг) и себестоимостью проданных товаров, продукции (работ, услуг). В том случае, если получен убыток от продажи товаров, продукции (работ, услуг), имеет место убыточность. Исходные данные для проведения анализа влияния структуры себестоимости на показатель рентабельности продукции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Исходные данные для проведения анализа влияния структуры себестоимости на показатель рентабельности продукции по видам экономической деятельности в РФ в 2012 г.

Виды экономической деятельности	Доля материальных затрат, %	Доля затрат на оплату труда, %	Страховые взносы, %	Амортизация, %	Прочие затраты	Рентабельность продукции, %
Сельское хозяйство, охота и лесное хозяйство	61,4	16,9	3,6	9	9,1	10,7
Рыболовство, рыбоводство	53,9	19,6	4,2	4,3	18	16,2
Добыча полезных ископаемых	33,9	8,9	2,1	10,3	44,8	28

Обрабатывающие производства	73,4	9,6	2,6	3,2	11,2	10,7
Производство и распределение электроэнергии, газа и воды	62,7	13,4	3,5	7,9	12,5	3,9
Строительство	55,2	18,8	4,8	2,8	18,4	5
Оптовая и розничная торговля; ремонт автотранспортных средств, мотоциклов, бытовых изделий и предметов личного пользования	45,1	13,3	3,2	9,8	28,6	6,7
Гостиницы и рестораны	36,7	24,6	6,8	3,6	28,3	5,9
Транспорт и связь	39,5	17,7	4,5	8,7	29,6	11,1
из них связь	15,6	18	4,5	14,4	47,5	23,7
Операции с недвижимым имуществом, аренда и предоставление услуг	32	29,3	6,7	4,6	27,4	10,6
Государственное управление и обеспечение военной безопасности; социальное страхование	19,5	46,3	12,3	2,5	19,4	8,3
Образование	13,3	46,8	11,5	2,1	26,3	2,5
Здравоохранение и предоставление социальных услуг	28,6	38,5	10,2	4,4	18,3	6,6
Предоставление прочих коммунальных, социальных и персональных услуг	27,5	29,2	6,5	4	32,8	-5,8

Источник: составлено по данным Федеральной службы государственной статистики. Режим доступа: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/finance/#

На первом этапе проанализируем взаимосвязь между долей материальных затрат и уровнем рентабельности продукции (рис. 2).

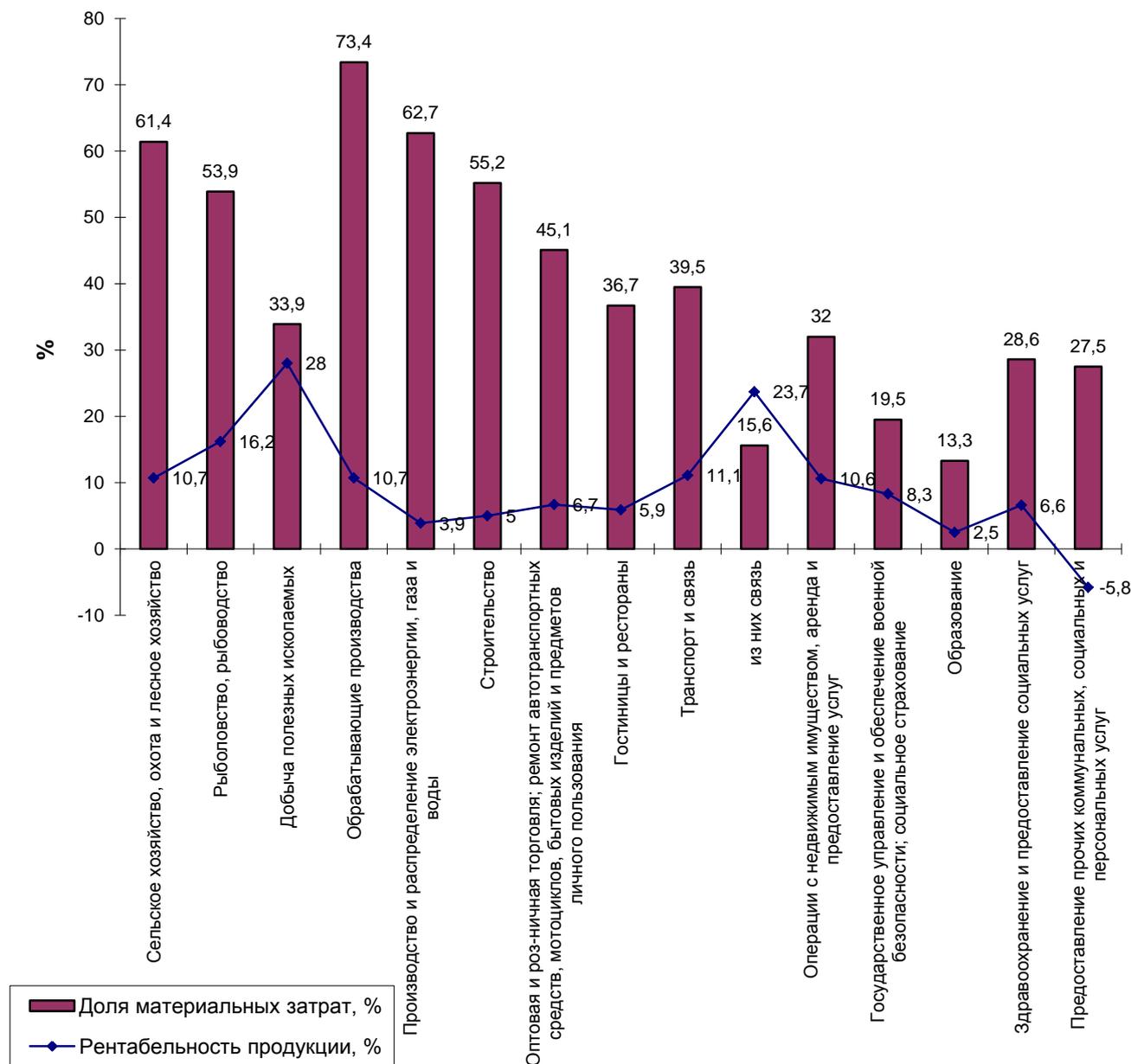


Рис. 2. Взаимосвязь между долей материальных затрат и уровнем рентабельности продукции по видам экономической деятельности в РФ в 2012 г., %

Проведенный корреляционный анализ показал, что коэффициент корреляции (r) равен -0.036 . Связь между исследуемыми признаками - обратная, теснота (сила) связи по шкале Чеддока - слабая.

Число степеней свободы (f) составляет 13.

t -критерий Стьюдента равен -0.129

Критическое значение t -критерия Стьюдента при данном числе степеней свободы составляет 2.16. $t_{набл} < t_{крит}$, зависимость признаков статистически не значима ($p > 0,05$)

Уравнение парной линейной регрессии: $y = 10.38431 - 0.01633 * x$

Коэффициент детерминации r^2 равен 0.001 (факторный признак x определяет 0.1 % дисперсии зависимого признака y). Средняя ошибка аппроксимации (характеризует адекватность регрессионной модели) составляет 74.2 %. Далее было проведено исследование взаимосвязи между долей затрат на оплату труда и уровнем рентабельности продукции (рис. 3).

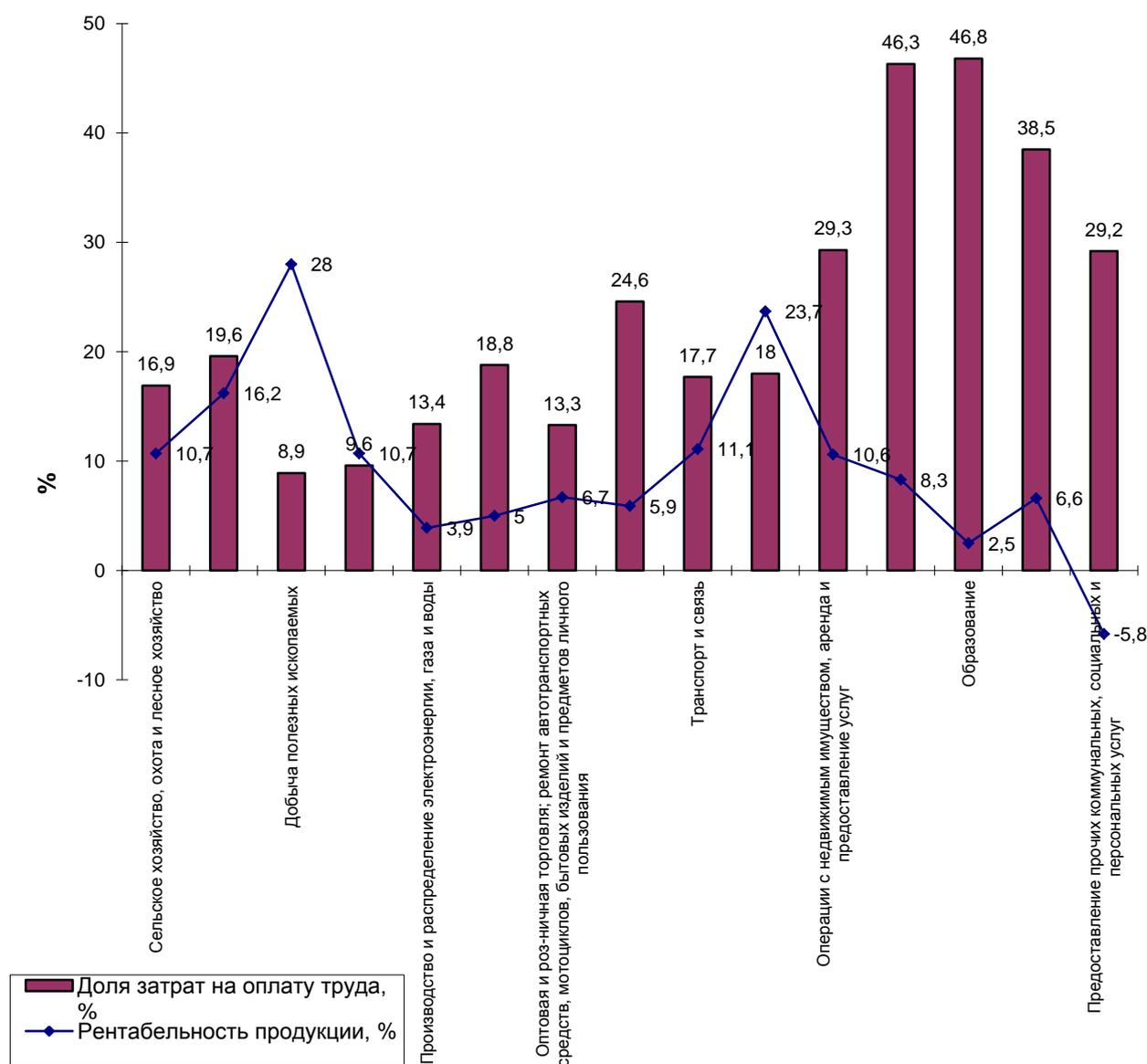


Рис. 3. Взаимосвязь между долей затрат на оплату труда и уровнем рентабельности продукции по видам экономической деятельности в РФ в 2012 г., %

В результате проведенного корреляционного анализа было получено, что коэффициент корреляции (r) равен -0.429 . Связь между исследуемыми признаками – обратная, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – умеренная. Число степеней свободы (f) составляет 13.

t -критерий Стьюдента равен -1.715

Критическое значение t -критерия Стьюдента при данном числе степеней свободы составляет 2.16. $t_{набл} < t_{крит}$, зависимость признаков статистически не значима ($p > 0,05$)

Уравнение парной линейной регрессии: $y = 16.54212 - 0.29015 * x$

Коэффициент детерминации r^2 равен 0.184 (факторный признак x определяет 18.4 % дисперсии зависимого признака y). Средняя ошибка аппроксимации (характеризует адекватность регрессионной модели) составляет 66.4 %. На следующем этапе изучалось влияние доли страховых взносов в себестоимости продукции на уровень рентабельности продукции (рис. 4).

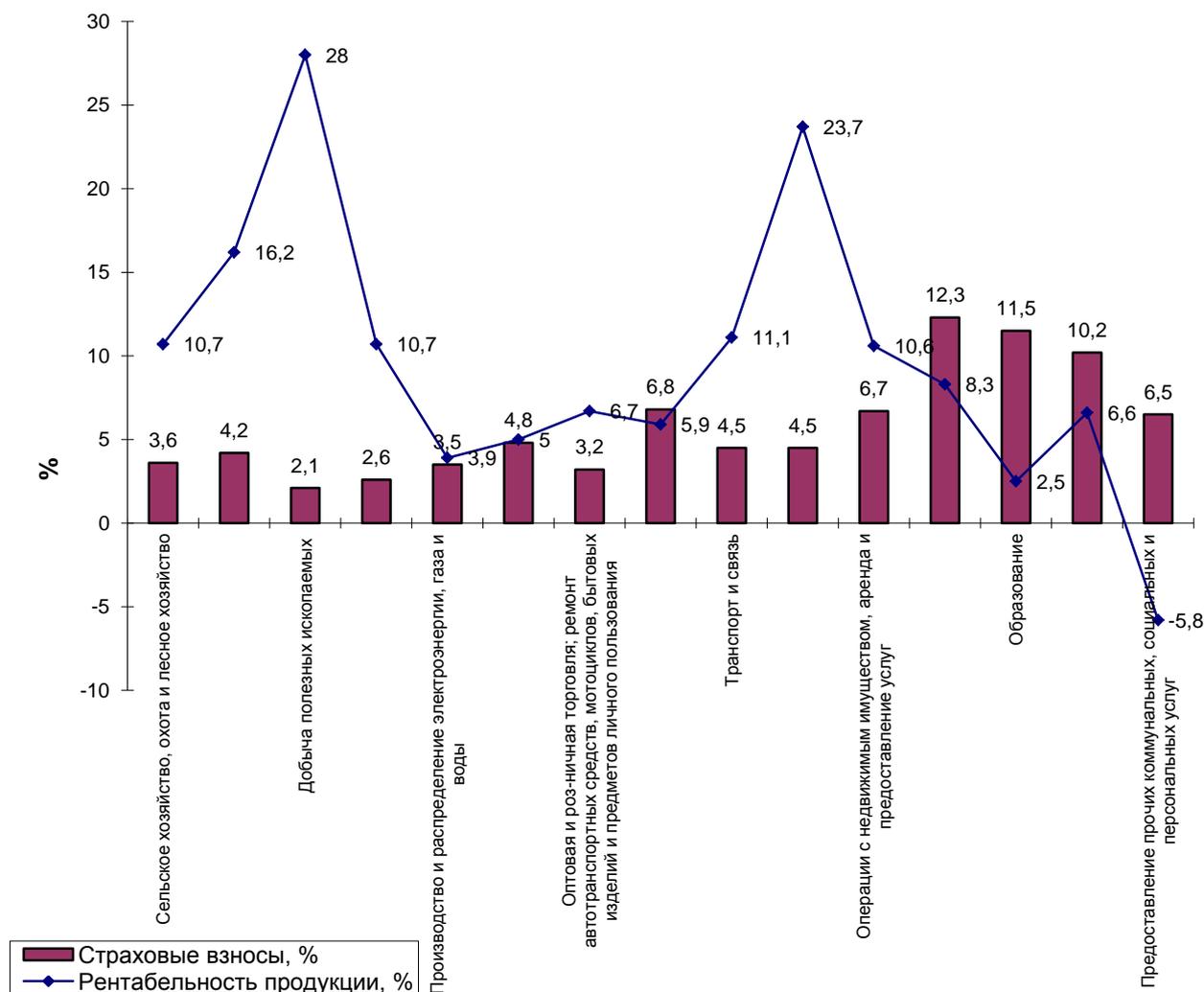


Рис. 4. Взаимосвязь между долей страховых взносов и уровнем рентабельности продукции по видам экономической деятельности в РФ в 2012 г., %

Расчеты показали, что коэффициент корреляции (r) равен -0.444 , связь между исследуемыми признаками - обратная, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – умеренная. Число степеней свободы (f) составляет 13. t -критерий Стьюдента равен -1.786

Критическое значение t -критерия Стьюдента при данном числе степеней свободы составляет 2.16. $t_{набл} < t_{крит}$, зависимость признаков статистически не значима ($p > 0,05$)

Уравнение парной линейной регрессии: $y = 16.71905 - 1.16429 * x$

Коэффициент детерминации r^2 равен 0.197 (факторный признак x определяет 19.7 % дисперсии зависимого признака y). Средняя ошибка аппроксимации (характеризует адекватность регрессионной модели) составляет 65.1%. Далее проведем исследование влияния доли амортизационных отчислений в составе себестоимости на уровень рентабельности продукции (рис. 5).

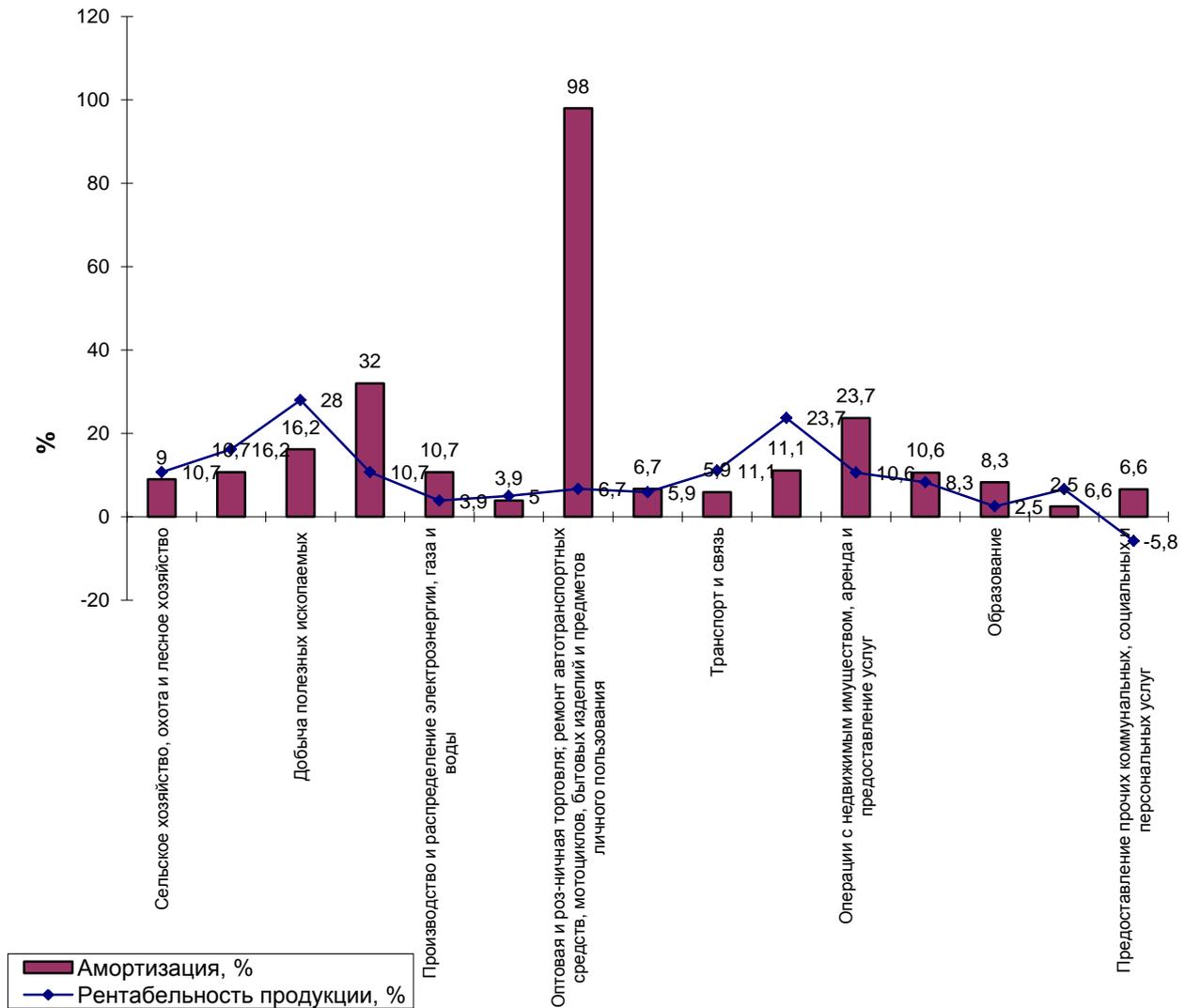


Рис. 5. Взаимосвязь между долей амортизационных отчислений и уровнем рентабельности продукции по видам экономической деятельности в РФ в 2012 г., %

Было установлено, что коэффициент корреляции (r) между признаками равен 0.594. Связь между исследуемыми признаками – прямая, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – заметная. Число степеней свободы (f) составляет 13

t -критерий Стьюдента равен 2.659

Критическое значение t -критерия Стьюдента при данном числе степеней свободы составляет 2.16. $t_{набл} > t_{крит}$, зависимость признаков статистически значима ($p < 0,05$).

Уравнение парной линейной регрессии: $y = 1.26032 + 1.38147 * x$.

Коэффициент детерминации r^2 равен 0.352 (факторный признак x определяет 35.199999999999996 % дисперсии зависимого признака y). Средняя ошибка аппроксимации (характеризует адекватность регрессионной модели) составляет 58.0 %.

На последнем этапе исследования изучалось влияние взаимосвязи доли прочих затрат на уровень рентабельности продукции (рис. 6).

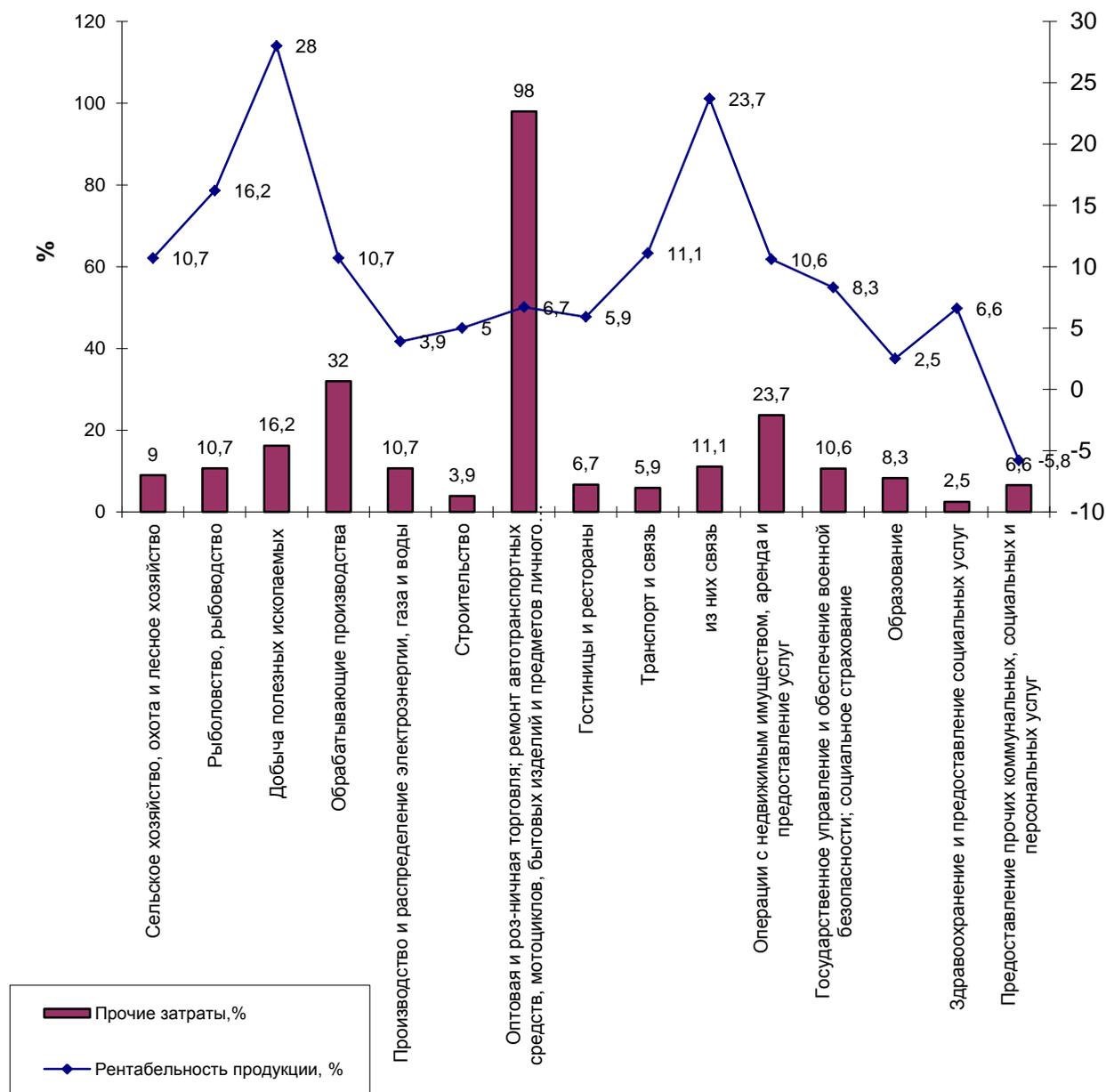


Рис. 6. Взаимосвязь между долей прочих затрат и уровнем рентабельности продукции по видам экономической деятельности в РФ в 2012 г., %

Проведенный анализ показал, что коэффициент корреляции (r) равен 0.451

Связь между исследуемыми признаками - прямая, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – умеренная. Число степеней свободы (f) составляет 13. t -критерий Стьюдента равен 1.820. Критическое значение t -критерия Стьюдента при данном числе степеней свободы составляет 2.16. $t_{набл} < t_{крит}$, зависимость признаков статистически не значима ($p > 0,05$).

Уравнение парной линейной регрессии: $y = 1.62108 + 0.32799 * x$

Коэффициент детерминации r^2 равен 0.203 (факторный признак x определяет 20.3 % дисперсии зависимого признака y). Средняя ошибка аппроксимации (характеризует адекватность регрессионной модели) составляет 68.7 %

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Роль затрат в деятельности предприятия очень велика. С одной стороны, с их помощью обеспечивается нормальная

деятельность предприятия, с другой – затратами нужно управлять. Понятие «затраты» отличается от понятия «расходы» тем, что затраты являются частью себестоимости и включаются в нее в виде элементов или статей затрат.

В результате проведенного исследования было установлено, что между такими признаками, как доля материальные затрат и уровень рентабельности продукции связь обратная, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – слабая. Между такими признаками, как доля затрат на оплату труда и страховые взносы и уровнем рентабельности продукции связь обратная, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – умеренная. Между такими признаками, как доля амортизационных отчислений и уровнем рентабельности продукции связь прямая, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – заметная. Между такими признаками, как доля прочих затрат и уровнем рентабельности продукции связь прямая, теснота (сила) связи по шкале Чеддока – умеренная. Таким образом, лишь амортизационные отчисления оказывают положительное влияние на уровень рентабельности продукции. Все остальные виды затрат снижают уровень рентабельности продукции. Наиболее сильное снижение уровня рентабельности продукции наблюдается под влиянием затрат на оплату труда и страховых взносов, а также прочих затрат.

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что полученные в его результате теоретические выводы и практические рекомендации позволяют рекомендовать применение экономико математического моделирования в качестве эффективного инструмента анализа влияния себестоимости продукта на эффективность деятельности предпринимательских структур, который может быть внедрен в деятельности субъектов хозяйствования и всей экономической системы Российской Федерации в целом.

Примечания:

1. Борисов Е.Ф. Основы экономики. Учебник для ССУЗов. М.: Дрофа. 2008. 320 с.
2. Бурмистрова Л.М. Финансы организаций (предприятий). Учеб. пособие. М.: ИНФРА-М, 2009. 240 с.
3. Ефимова О.В., Мельник М.В. Анализ финансовой отчетности. М.: Омега-Л, 2009. 451 с.
4. Ковалев В.В. Курс финансового менеджмента. М., 2008. С. 186.
5. Ковалев В.В., Ковалев Вит. В. Финансовый менеджмент. Конспект лекций с задачами и тестами. М.: Проспект, 2011. С. 127.
6. Когденко В.Г. Краткосрочная и долгосрочная финансовая политика и др. М., 2011. 471 с.
7. Официальный сайт Федеральной службы государственной статистики. Режим доступа: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/finance/#
8. Приказ Минфина России от 06.05.1999 № 33н (ред. от 27.04.2012) «Об утверждении Положения по бухгалтерскому учету «Расходы организации» ПБУ 10/99» (Зарегистрировано в Минюсте России 31.05.1999 № 1790)
9. Сироткин С.А. Финансовый менеджмент на предприятии. Финансовый менеджмент на предприятии: учебник / С. А. Сироткин, Н. Р. Кельчевская. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2011. С.38.
10. Управление финансами. Финансы предприятий: Учебник / Под ред. А.А. Володина. М.: ИНФРА-М, 2011. С. 277.
11. Чернобровая Н.А., Гладкова Н.В. Методологические основы применения понятий затрат, расходов, издержек в теории и на практике // Балтийский экономический журнал. 2010. № 2. С. 195-206.
12. Lyasnikov N.V., Dudin M.N., Sekerin V.D., Veselovsky M.Y., Aleksakhina V.G. The national innovation system: the conditions of its making and factors in its development // Life Science Journal. 2014. Vol. 11, № 8. P. 549-552.
13. Dudin M.N., Lyasnikov N.V., Yahyaev M.A., Kuznetzov A.V. The organization approaches peculiarities of an industrial enterprises financial management // Life Science Journal. 2014. Vol. 11, No.9, P. 333-336.
14. Baranenko S.P., Dudin M.N., Ljasnikov N.V., Busygin K.D. Using environmental approach to innovation-oriented development of industrial enterprises // American Journal of Applied Sciences. 2013. Vol. 11, No.2, P. 189-194.

References:

1. Borisov E.F. Fundamentals of the economy. A textbook for Colleges. M.: The Houbara Bustard. 2008.
2. Burmistrova L.M. Finance organizations (enterprises). The textbook. the allowance. M.: INFRA-M, 2009.
3. Efimov O., Mel'nik M.V. Analysis of financial statements): Omega-L, 2009.
4. Kovalev V.V. Course in financial management. M., 2008.
5. Kovalev V.V., Kovalev Wit.W. Financial management. Lecture notes with tasks and tests. M.: Prospect, 2011.
6. Kogdenko V.G. Short-term and long-term financial policies and other. M, 2011.
7. Official site of the Federal service of state statistics. Mode of access: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/finance/#
8. The Russian Finance Ministry order dated 06.05.1999 № n (as amended on 27.04.2012) "On approval of Provisions on accounting "expenses of the organization" PBU 10/99" (Registered in Ministry of justice of Russia 31.05.1999 № 1790).
9. Sirotkin S.A. Financial management in the enterprise. - Financial management in the enterprise: textbook / S. A. Sirotkin, N. R. Kielczewska. - 2nd ed., revised and enlarged extra. M. : UNITY-DANA, 2011. №.38.
10. Managing finances. Business Finance: Textbook /Ed. by A. Volodin. M.: INFRA-M, 2011.
11. Chernobryva N.A., Gladkova N.V. Methodological basis for the application of the concepts of costs, expenses, costs in theory and practice // the Baltic economic journal. 2010. № 2.
12. Ljasnikov N.V., Dudin M.N., Sekerin V.D., Veselovsky M.Y., Aleksakhina V.G. The national innovation system: the conditions of its making and factors in its development // Life Science Journal. 2014. Vol. 11, № 8. P. 549-552.
14. Dudin M.N., Ljasnikov N.V., Yahyaev M.A., Kuznetsov A.V. The organization approaches peculiarities of an industrial enterprises financial management // Life Science Journal. 2014. Vol. 11, No.9, P. 333-336.
15. Baranenko S.P., Dudin M.N., Ljasnikov N.V., Busygin K.D. Using environmental approach to innovation-oriented development of industrial enterprises // American Journal of Applied Sciences. 2013. Vol. 11, No.2, P. 189-194.

УДК 330

Экономико-математическое моделирование влияния себестоимости продукта на эффективность деятельности предпринимательских структур

¹ Михаил Николаевич Дудин

² Николай Васильевич Лясников

³ Александр Сергеевич Сенин

¹ Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации (РАНХ и ГС), Российская Федерация
119571, Москва, проспект Вернадского, 82, строение 1

Доктор экономических наук, доцент

E-mail: dudinmn@mail.ru

² Доктор экономических наук, профессор

³ Доктор экономических наук, профессор

Аннотация. Предмет / тема. Один из ключевых элементов управления операционной деятельностью организации – управление расходами, поскольку расходы, представляя собой платежи, которые необходимо осуществить, чтобы привлечь и удержать экономические ресурсы, являются одним из основных факторов, определяющих размер финансовых результатов организации, рентабельность инвестированного капитала, и, в конечном счете, стоимость бизнеса.

Цель / задачи. Целью данной работы является исследование влияния структуры себестоимости продукции на показатель рентабельности продукции.

Методология. Для выполнения данной статьи были использованы такие методы анализа, как правовой, сравнительный, экономико-статистический и корреляционный.

Выводы / значимость. Практическое значение данной работы заключается в том, что в статье уточнено понятие и состав себестоимости продукции, выведены уравнения парной линейной регрессии между долей затрат в составе себестоимости и уровнем рентабельности продукции по видам экономической деятельности в РФ в 2012 г. Полученные модели позволяют, зная долю затрат в структуре себестоимости по различным видам экономической деятельности в РФ в 2012 г. оценить средний уровень рентабельности продукции.

Ключевые слова: себестоимость; затраты; расходы; состав себестоимости; структура себестоимости; рентабельность продукции.