

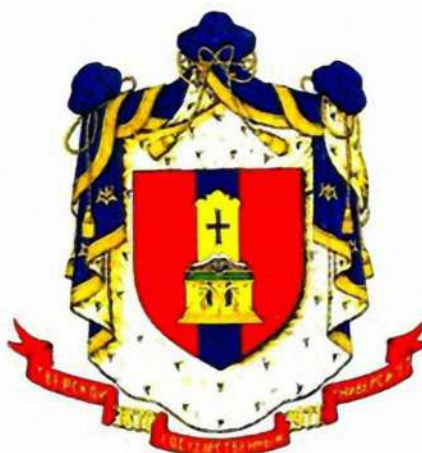
Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет
Тверской государственный университет

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник материалов
Десятой Международной научной конференции*

Великий Новгород, 25–29 мая 2020 г.



Великий Новгород
2020

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет
Тверской государственный университет

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник материалов
Десятой Международной научной конференции*

Великий Новгород, 25–29 мая 2020 г.

Великий Новгород
2020

УДК 544.3(082)+544.4(082)
ББК Г542я431+Г531я431
Х46

Печатается по решению
РИС НовГУ

Химическая термодинамика и кинетика: сборник материалов
Х46 Десятой Международной научной конференции. Великий
Новгород, 25–29 мая 2020 г.; НовГУ им. Ярослава Мудрого. –
Великий Новгород, 2020. – 294 с.
ISBN 978-5-89896-675-1

Сборник содержит материалы докладов, включенных в программу
Десятой Международной научной конференции «Химическая
термодинамика и кинетика», проходившей с 25 по 29 мая 2020 г.
в г. Великий Новгород на базе Новгородского государственного
университета имени Ярослава Мудрого.

УДК 544.3(082)+544.4(082)
ББК Г542я431+Г531я431

ISBN 978-5-89896-675-1

© Новгородский государственный
университет, 2020
© Авторы материалов, 2020

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель – Ефременков Андрей Борисович, д.т.н., проф., проректор по научной и инновационной деятельности ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

Заместитель председателя – Захаров Анатолий Юльевич, д.ф.-м.н., проф. кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

Эминов Стефан Ильич, д.ф.-м.н., проф., директор Института электронных и информационных систем ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

Гаврушко Валерий Владимирович, д.н., проф., заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

Селезнев Борис Иванович, д.т.н., проф., заведующий кафедрой физики твердого тела и микроэлектроники ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

Секретарь конференции – Ананьева Ирина Ивановна, программист кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Ефременков Андрей Борисович, д.т.н., проф., проректор по научной и инновационной деятельности ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого» – **председатель**

Захаров Анатолий Юльевич, д.ф.-м.н., проф. кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого» – **заместитель председателя**

Высоцкий Юрий Борисович, д.х.н., проф., зав. кафедрой физической и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»

Гененко Юрий Анатольевич, д.ф.-м.н., проф. Технического университета в Дармштадте (Technische Universität Darmstadt, Deutschland)

Зайцев Сергей Юрьевич, д.х.н., д.б.н., профессор, зав. кафедрой органической и биологической химии ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К. И. Скрябина»

Михальчук Владимир Михайлович, д.х.н., проф., зав. кафедрой физической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»

Опейда Иосиф Алексеевич, д.х.н., проф., зам. директора по научной работе Института физико-органической химии и углехимии НАН Украины

Орлов Юрий Дмитриевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Самсонов Владимир Михайлович, д.ф.-м.н., проф. кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Туровцев Владимир Владимирович, д.ф.-м.н., зав. кафедрой физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

Эминов Стефан Ильич, д.ф.-м.н., проф., директор Института электронных и информационных систем ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

Ананьева Ирина Ивановна – секретарь

Тематика докладов:

– термодинамические свойства индивидуальных веществ в различных фазовых состояниях, термодинамические свойства (равновесные и неравновесные) растворов, в том числе твердых, сегнетоэлектрических и полупроводниковых кристаллов и керамик, магнитных материалов (теплоты сгорания, теплоты образования, энтропия, теплоемкость, теплоты фазовых переходов, термодинамические характеристики смешения, фазовые диаграммы);

– кинетика химических процессов, катализ, физико-химические превращения композиционных материалов, влияние внешних факторов, изменение функциональных свойств в кинетических процессах;

– расчетное прогнозирование термодинамических и кинетических свойств индивидуальных веществ и композиционных материалов, квантово-химические расчеты, статистическая термодинамика, молекулярная динамика, многомасштабное компьютерное моделирование;

– особенности термодинамического и кинетического описания наноразмерных систем и процессов в них.

СОДЕРЖАНИЕ

РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ В СИНТЕЗЕ ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ И ТИПА ЦЕОЛИТА <i>Абусуек Д. А., Никошвили Л. Ж.</i>	17
РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ <i>Александров В. Д., Фролова С. А., Садомова А. В.</i>	19
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И НУКЛЕОФИЛЬНО-ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ « Vn_xNMe_{3-x} – ЭПИХЛОРИДРИН – УКСУСНАЯ КИСЛОТА» <i>Бахтин С. Г., Швед Е. Н., Беспалько Ю. Н.</i>	21
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ С ЛИПО- И ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПЕРОКСИРАДИКАЛАМИ <i>Белая Н. И., Белый А. В., Осаулец О. О.</i>	23
ДОСТИЖЕНИЕ ВАРИАЦИОННОГО ПРЕДЕЛА ПРИ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА <i>Белов А. Н., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д.</i>	25
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ БАЗИСА ПРИ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА <i>Белов А. Н., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д.</i>	27
ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ 4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА В ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ДИМЕРНЫХ ПАВ <i>Белоусова И. А., Зубарева Т. М., Панченко Б. В., Прокопьева Т. М., Михайлов В. А.</i>	29
РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ИОННОЙ ФОРМ ФЛАВОНОИДОВ В РЕАКЦИИ С СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛОМ КИСЛОРОДА <i>Белый А. В., Белая Н. И., Клецова В. А.</i>	31
КВАНТОВАНИЕ ГАМИЛЬТОНОВЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА НОРМАЛЬНЫХ ФОРМ <i>Беляева И. Н., Чеканов Н. А., Кириченко И. К., Чеканова Н. Н.</i>	33
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ, МЕДИ И ЦИНКА С РАЦЕМАТОМ И ОПТИЧЕСКИМИ ИЗОМЕРАМИ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ <i>Биберина Е. С., Варламова А. А., Никольский В. М., Новоженин Д. Ю.</i>	35
ЛОГНОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАТОРОВ <i>Богатин А. С., Буланова А. Л., Ковригина С. А., Андреев Е. В., Носачев И. О.</i>	37

ВЛИЯНИЕ PH СРЕДЫ НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ГИДРОКСИКИСЛОТ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ <i>Бородин Л. И., Тихонов И. В.</i>	39
ПРОБЛЕМА НАИБОЛЕЕ ПОЛНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИДКИХ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ <i>Бутузова Л. Ф., Сафин В. А., Колбаса В. А., Бутузов Г. Н.</i>	41
ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ DRIFT-СПЕКТРОСКОПИИ <i>Бутузова Л. Ф., Подройко И. В., Шевкопляс В. Н., Маринов С.</i>	43
ПЛАТИНА- И РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АРЕНОВ <i>Быков А. В., Демиденко Г. Н.</i>	45
КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ УПРУГИХ СВОЙСТВ C14 ЛАВЕС ФАЗЫ Fe ₂ Mo <i>Васильев Д. А., Удовский А. Л.</i>	47
ТЕПЛОВОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИК С ПОЛИМОРФНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ <i>Вердиева З. Н., Солтанмурадова З. И., Вердиев Н. Н.</i>	49
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ ПЛАТИНЫ(II), ПАЛЛАДИЯ(II) И РТУТИ(II) <i>Волкова Л. К., Опейда Й. А.</i>	51
РАЗДЕЛЕНИЕ СОРБЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ <i>Волчкова Е. С., Никольский В. М.</i>	53
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕННОГО БРЭГГОВСКОГО ОТРАЖАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs/AlGaAs <i>Воропаев К. О., Прохоров А. Ю., Селезнев Б. И.</i>	54
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПРОВОЛОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ПРЕДПРОБОЙНОГО АНОДИРОВАНИЯ <i>Врублевский И. А., Чернякова К. В., Муратова Е. Н., Мошников В. А.</i>	56
ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ/ВОЗДУХ <i>Высоцкий Ю. Б., Карташинская Е. С.</i>	58
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ <i>Гаджиназарова М. М., Чалов К. В.</i>	59

ВЛИЯНИЕ Е-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ЛИЗИСА КЛЕТОК MICROCOCCUS LUTEUS, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КУРИНЫМ ЯИЧНЫМ ЛИЗОЦИМОМ <i>Гасанова Д. А.</i>	60
РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ As-Te В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ <i>Герасимов Н. В., Захаров М. А.</i>	61
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ (II) С ГЛИЦИНОМ, L-МЕТИОНИНОМ И L-ТРИПТОФАНОМ <i>Голованова О. А., Томашевский И. А.</i>	62
ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ТИТАНА ВТ1-0 С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА <i>Голованова О. А., Киселев В. М.</i>	64
СИНТЕЗ И РАСТВОРЕНИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК <i>Голованова О. А., Правильникова Т. И.</i>	66
СКОРОСТЬ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ХИЗЛЕВУДИТА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ <i>Гончар Д. Д., Пичугина А. И.</i>	68
МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В БИОКАТАЛИЗЕ <i>Гребенникова О. В., Свиридова И. А.</i>	70
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ НА Ru/СПС MN 100: ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА <i>Григорьев М. Е., Манаенков О. В., Бровко Р. В.</i>	71
РАССЛОЕНИЕ НИТРАТА ГРАФИТА, СОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ЭТИЛФОРМИАТОМ, В ЖИДКИХ СРЕДАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ <i>Давыдова А. А., Ракша Е. В., Осолкова О. Н., Гнатовская В. В., Волкова Г. К., Глазунова В. А., Бурховецкий В. В., Берестнева Ю. В., Савоськин М. В., Сухов П. В.</i>	73
ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩАЯ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ АРИЛБРОМИДОВ <i>Демиденко Г. Н., Быков А. В., Уткина А. В.</i>	75
ПОЛУЧЕНИЕ БИОТОПЛИВА В ВИДЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ <i>Дмитриева А. А., Степачёва А. А., Матвеева В. Г.</i>	77
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ОЦЕНКИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД <i>Дремичева Е. С., Мялкин И. В.</i>	78

ПОСТРОЕНИЕ ПОЛЕВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ТРАНСФОРМАЦИИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ <i>Дунаева Г. Г., Ракунов П. А., Карпенков А. Ю.</i>	79
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КРАУН-ЭФИРА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ АНИОН-РАДИКАЛ КИСЛОРОДА, НА ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ <i>Ефимова И. В., Смирнова О. В., Опейда И. А.</i>	80
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКОГО И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО LiNbO_3 <i>Ефремов В. В., Щербина О. Б., Палатников М. Н., Маслбоева С. М.</i>	81
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ <i>Желаннов А. В., Селезнев Б. И.</i>	84
АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ <i>Заворотнев Ю. Д., Метлов Л. С., Захаров А. Ю., Томашевская Е. Ю.</i>	86
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ <i>Завьялова С. Д., Большакова Н. Н., Румянцев В. С.</i>	88
МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА: К ОБОСНОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ И ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ <i>Захаров А. Ю.</i>	90
ВЛИЯНИЕ ПАВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ <i>Зубарева Т. М., Белоусова И. А., Гайдаш Т. С., Разумова Н. Г., Прокопьева Т. М., Михайлов В. А.</i>	92
К ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМЫ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ <i>Зубков В. В., Зубкова А. В.</i>	94
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ <i>Кабиров Ю. В., Сидоренко Е. Н., Белокобыльский М. В., Михейкин А. С., Пруцакова Н. В.</i>	96
О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ НАНОСПЛАВА Au-Si: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ <i>Картошкин А. Ю., Талызин И. В.</i>	98
АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА <i>Кононова И. Е., Кононов П. В.</i>	100
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В МЕЖФАЗНО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ АЦИЛЬНОГО ПЕРЕНОСА <i>Константинова К. Ю., Рябцева М. А., Дорошкевич В. С., Баранова О. В.</i>	102

ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ДИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Ж-Г <i>Котенко А. А., Хилько С. Л., Михайлов В. А.</i>	103
ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ МОСТИКОВОГО ФРАГМЕНТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ДИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Ж-Г <i>Котенко А. А., Хилько С. Л., Михайлов В. А.</i>	105
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫХ РАДИКАЛОВ <i>Котомкин А. В., Русакова Н. П., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д.</i>	107
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТО-АДГЕЗИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР Por-Si/Ag <i>Кошевой В. Л., Тимченко А. В., Плешанов И. М., Денисенко Р. С., Базыло С. С., Белорус А. О.</i>	109
ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ МАГНИТНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Cu-Fe-Cr-Se <i>Конешова Т. И., Кудряшов Н. И., Мерецкий А. М.</i>	111
СЕЛЕКТИВНОЕ КРОСС-ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ В СИСТЕМЕ ДИИОДБУТАДИЕН – МЕТИЛИОДИД – Pt(II) – NaI – АЦЕТОН <i>Краснякова Т. В., Никитенко Д. В., Мерзликина М. А., Митченко С. А.</i>	113
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФЕНОЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ <i>Кравченко Е. М., Одарюк И. Д.</i>	115
ПРОФЕССОР В. В. СЛЕЗОВ – ОДИН ИЗ ОСНОВОПОЛОЖНИКОВ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА <i>Кукушкин С. А.</i>	118
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ РЕАКЦИЙ $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ ПО АССОЦИАТИВНОМУ И СТАДИЙНОМУ МЕХАНИЗМАМ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ <i>Кулишова Т. П.</i>	119
КИНЕТИКА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ <i>Куриленко Д. Т., Михальчук В. М., Лыга Р. И.</i>	121
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ФЕРМЕНТОВ <i>Лакина Н. В., Сальникова К. С., Кисакова Д., Бровко Р. В.</i>	123
ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С НАТРИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ <i>Линник Д. С., Михальчук В. М., Арзуманян Г. М., Могила Т. Н., Турченко В. А., Глазунова В. А., Полищук Т. Б.</i>	125

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ (IV) И СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА <i>Лозинский Н. С., Мороз Я. А.</i>	127
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА С/Х ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ <i>Луговой Ю. В., Чалов К. В., Косивцов Ю. Ю., Сульман М. Г., Сульман Э. М.</i>	129
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ И ДИОКСИДОМ ТИТАНА <i>Лыга Р. И., Михальчук В. М., Мальцева Н. А., Сайфутдинова М. В.</i>	131
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКИСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА <i>Любимова А. К., Лобачев В. Л., Безбожная Т. В.</i>	133
LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM IN QUATERNARY SYSTEMS WITH DEEP EUTECTIC SOLVENTS BASED ON CHOLINE CHLORIDE <i>Liubichev D. A., Shishaeva L. M., Samarov A. A., Prikhodko I. V.</i>	135
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ В СИСТЕМЕ МЕТИЛЕНОВЫЙ СИНИЙ – ОКСИГЕНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II) <i>Магомедбеков У. Г., Омаров Г. М., Исмаилова Ф. О.</i>	136
О КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ <i>Магомедов М. Н.</i>	139
ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ <i>Магомедов М. Н.</i>	141
НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В СОСТАРЕННЫХ СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ <i>Малашенко В. В., Малашенко Т. И.</i>	144
ПИРО- И ФОТО ОТКЛИК ПЛЕНОК $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ <i>Малышкина О. В., Гиптенко О., Киселев Д. А.</i>	146
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ <i>Маркова А. И., Ярусов М. В., Хижняк С. Д., Пахомов П. М.</i>	148
РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА <i>Маркова М. Е., Гавриленко А. В., Степачёва А. А., Манаенков О. В., Сидоров А. И.</i>	149

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛАСТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА	
<i>Метлов Л. С., Коледов В. В., Шавров В. Г., Морозов Е. В., Техтелев Ю. В. ...</i>	151
ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКТОГЕНА	
<i>Милёхин Ю. М., Коптелов А. А., Коптелов И. А.</i>	153
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>Монжаренко М. А., Симанова А. Ю., Степачёва А. А., Матвеева В. Г.</i>	155
КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X100	
<i>Москаленко И. В.</i>	156
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ	
<i>Муратова Е. Н., Налимова С. С.</i>	159
РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА	
<i>Мялкин И. В.</i>	161
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА	
<i>Налимова С. С., Кондратьев В. М., Мошников В. А.</i>	162
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДНО-СПИРТОВОГО РАСТВОРА В ОБЛАСТИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ	
<i>Наумкин А. С., Малышев Д. Ю., Борисов Б. В.</i>	164
КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $PbSb_2Te_4$	
<i>Немов С. А., Улашкевич Ю. В., Андреева В. Д., Ломова Л. С.</i>	166
РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ НИТРО-НИТРИТНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК В ПРОЦЕССАХ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМОРАСПАДА НИТРОАРЕНОВ	
<i>Николаева Е. В., Чачков Д. В., Шамов А. Г., Храпковский Г. М.</i>	168
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ - «КОМПАНИОНЫ» И ПРОГНОЗ НА ИХ ОСНОВЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ	
<i>Петрик Г. Г.</i>	170
ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОБАВОК АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ПОЛУКОКСОВОЙ СМОЛЫ ИЗ ГАЗОВОГО УГЛЯ	
<i>Печень В. А., Бутузова Л. Ф., Купич В. А., Бутузов Г. Н.</i>	172
ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Fe^{3+} НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ХИЗЛЕВУДИТА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ	
<i>Пичугина А. И.</i>	174

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ КВАНТОВОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ МЕТАНА В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	
<i>Прохоров А. Ю., Леонтьева А. В., Дмитриев Ю. А.</i>	176
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОУПРУГИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ DyCo ₂ В УСЛОВИЯХ АДИАБАТИЧЕСКОГО И ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ	
<i>Ракунов П. А., Дунаева Г. Г., Карпенков А. Ю.</i>	179
КИНЕТИКА ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ	
<i>Рудь Д. В., Яблокова Н. С., Степачёва А. А.</i>	181
ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ В КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПИРИДИНАМИ РЕАКЦИИ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-БЕНЗОИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДОМ	
<i>Садовая И. В., Шпанько И. В.</i>	183
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
<i>Сальникова К. Е., Матвеева В. Г., Сульман М. Г., Сульман Э. М.</i>	185
О ФЛУКТУАЦИЯХ И ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА АНСАМБЛЕЙ ГИББСА К НАНОРАЗМЕРНЫМ ОБЪЕКТАМ	
<i>Самсонов В. М., Талызин И. В.</i>	187
РАЗНООБРАЗИЕ ПРОЦЕССОВ КОАЛЕСЦЕНЦИИ И СПЕКАНИЯ	
<i>Самсонов В. М., Талызин И. В., Васильев С. А., Алымов М. И.</i>	189
О ПРОБЛЕМЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСИСТЕМ	
<i>Самсонов В. М., Дж. Каптай</i>	191
DFT ИССЛЕДОВАНИЕ <i>cis</i> -ИНТЕРМЕДИАТОРОВ ВТОРОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ БРОММЕТИЛКЕТОНА К ФУЛЛЕРЕНУ	
<i>Саттарова А. Ф., Биглова Ю. Н.</i>	193
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ КОРРОЗИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ Cu-Pt	
<i>Сдобняков Н. Ю., Самсонов В. М., Мясниченко В. С., Савина К. Г., Колосов А. Ю., Соколов Д. Н., Васильев С. А., Григорьев Р. Е., Ершов П. М.</i>	195
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ СТРУКТУР НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ	
<i>Селезнёв Б. И., Драгутъ М. В., Васильев П. С.</i>	197
МЕЗОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИО-НЕФТИ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	
<i>Семенова А. М., Дмитриева А. А., Степачёва А. А., Гавриленко А. В., Луговой Ю. В., Сульман Э. М.</i>	200

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ РАСКРЫТИЕ ЦИКЛА ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНА БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ КАК КЛЮЧЕВАЯ СТАДИЯ СИНТЕЗА ЭПОКСИДОВ: КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ	
<i>Синельникова М. А., Швед Е. Н., Беспалько Ю. Н.</i>	202
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$	
<i>Синкевич А. И., Карпенков А. Ю., Семенова Е. М., Ляхова М. Б., Пастушенков Ю. Г., Ракунов П. А., Дунаева Г. Г.</i>	204
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАММЫ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ, КАК ИНФОРМАЦИОННЫЙ ИСТОЧНИК ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	
<i>Соболь О. В., Корвякова Н. П.</i>	205
ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА: МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА	
<i>Соколов Д. Н., Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Самсонов В. М., Савина К. Г., Мясниченко В. С., Васильев С. А., Богданов С. С., Вересов С. А., Веселов А. Д.</i>	207
КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ИЗОМЕРНЫХ НИТРООКИСЕЙ СТИРОЛА	
<i>Сохина С. И., Шевченко О. Н., Селютин Ю. В.</i>	209
МИКРОСТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ В ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОМ СОСТОЯНИИ	
<i>Стречень А. С., Семенова Е. М., Ляхова М. Б., Пастушенков Ю. Г., Иванова А. И., Карпенков А. Ю.</i>	212
РАЗЛИЧНЫЕ СЦЕНАРИИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОКАПЕЛЬ И СПЕКАНИЯ НАНОЧАСТИЦ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	
<i>Талызин И. В., Самсонов В. М.</i>	213
ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ОБУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ СТУДЕНТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО ВУЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ EDUCATIONAL VISUAL DATA MINING	
<i>Ташкинов Ю. А., Шевченко О. Н., Сохина С. И., Малинина З. З.</i>	215
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИГОНОВ ТКО С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКЛ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА	
<i>Тимченко А. В., Плешанов И. М., Белорус А. О., Шеримов Д., Кошевой В. Л., Агафонова Д. С.</i>	217
КИНЕТИКА АВТООКИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРОГАЛЛОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ	
<i>Тихонов И. В., Бородин Л. И.</i>	219

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА БИОПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕРАХ ГЛЮКОЗООКСИДАЗОЙ	
<i>Тихонов Б. Б., Стадольникова П. Ю., Сидоров А. И.</i>	222
ПОВЕХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ПРОТИВОИОНОМ В ПРОЦЕССАХ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС	
<i>Туровская М. К., Прокопьева Т. М., Михайлов В. А.</i>	224
ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ <i>трет</i> -БУТИЛПЕРОКСИЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>Туровский Н. А., Туровская М. К., Баикова М. В.</i>	226
КИНЕТИКА АМИДИРОВАНИЯ ЯНТАРНОГО АНГИДРИДА АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	
<i>Тюрина Т. Г., Крюк Т. В., Кудрявцева Т. А., Лаврова А. И.</i>	227
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИТАМИНА В ₆ С ГУМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ	
<i>Тюрина Т. Г., Шевчук Н. О.</i>	229
ВЛИЯНИЕ МЕХАНООБРАБОТКИ СМЕСЕЙ ПОЛИ(N)ВИЛПИРРОЛИДОНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ГИДРОГЕЛЕЙ	
<i>Тюрина Т. Г., Завязкина Т. И., Романенко Н. А.</i>	232
О СТРУКТУРНОЙ СТРАТИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА	
<i>Удовский А. Л.</i>	234
УТОЧНЕНИЕ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ SIGMA-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Fe-V ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ	
<i>Удовский А. Л., Кунавцев М. В.</i>	236
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КОБАЛЬТ- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА	
<i>Усачева В. Д., Большакова Н. Н., Дружинина Н. Ю.</i>	238
СОЗДАНИЕ МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В АЭРОЗОЛЬНОМ ИСПОЛНЕНИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫСОКОТОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗЕРКАЛ	
<i>Филин С. А., Рогалин В. Е., Каплунов И. А., Токаев М. И.</i>	240
О КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ, БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ И ТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИЯХ	
<i>Хасанов И. И., Хасанова Р. И.</i>	242
К ВОПРОСУ О СОВМЕСТИМОСТИ ПРИНЦИПА ЛЕ ШАТЕЛЬЕ И ЗАКОНА РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА ДЛЯ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<i>Хасанов И. И., Хасанова Р. И.</i>	245

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. КОНСТАНТА ИОННОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ВОДЫ	
<i>Хасанова Р. И., Хасанов И. И.</i>	247
О НЕОБХОДИМОСТИ РАЗГРАНИЧЕНИЯ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС (ЗДМ) И ЗАКОНА КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ (ЗХР)	
<i>Хасанова Р. И., Хасанов И. И.</i>	249
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СОЛЕЙ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>Хилько С. Л., Рогатко М. И.</i>	251
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>Хилько С. Л., Рогатко М. И., Макарова Р. А., Семенова Р. Г., Невечера О. И., Хилько А. С.</i>	253
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМАТОВ НАТРИЯ С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<i>Хилько С. Л., Таперко Г. В., Рогатко М. И.</i>	255
ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>Хилько С. Л., Рогатко М. И.</i>	257
ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛИДА ТИТАНА В ЗОНЕ СВАРКИ	
<i>Хлопков Е. А., Бурховецкий В. В., Курушкин Д. В., Остроупко Е. С., Чернявская Н. В., Шкуратов Б. Е., Любомудров С. А., Вьюненко Ю. Н.</i>	259
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭНЕРГИЮ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ O–NO ₂ И ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА НИТРАТОВ ЦЕЛЛОТРИОЗЫ	
<i>Храповский Г. М., Гарифзянова Г. Г., Егоров Д. Л., Чачков Д. В.</i>	260
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПОЛИСАХАРИДОВ	
<i>Цыганова А. А., Еловский А. Н.</i>	262
ОКСИДАЗНАЯ И ПЕРОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ МИЦЕЛИЯ ВЁШЕНКИ ОБЫКНОВЕННОЙ	
<i>Чабак И. Е., Кравченко Е. М., Одарюк И. Д.</i>	264
ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ	
<i>Чалов К. В., Луговой Ю. В., Косивцов Ю. Ю., Сульман Э. М.</i>	266
МЕХАНИЗМ РАСПАДА 1,1,2-ТАТРАНИТРОКСИЭТАНА ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА	
<i>Чачков Д. В., Егоров Д. Л., Николаева Е. В., Шамов А. Г., Храповский Г. М.</i>	268

О КОНКУРЕНЦИИ РАДИКАЛЬНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА АЛКОКСИ-NNO-АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ <i>Шамов А. Г., Магсумов Т. И., Николаева Е. В.</i>	270
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБЪЕДИНЕНИЯ В ОДНУ КОРРЕЛЯЦИЮ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ПОЛИМЕРНЫМИ И МОНОМЕРНЫМИ АМИНАМИ <i>Шевченко О. Н., Малинина З. З.</i>	273
СВОЙСТВА РЕШЕНИЙ НАЧАЛЬНО-КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ И ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ <i>Шеретов Ю. В.</i>	275
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ KNN, МОДИФИЦИРОВАННОЙ TiO_2 <i>Шишкин Н. Н., Барабанова Е. В., Иванова А. И.</i>	277
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ <i>Шкерина К. Н., Пономарчук Е. Е., Бахвалова Е. С., Никошвили Л. Ж.</i>	278
ИЗМЕНЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ СВОЙСТВ ЛИЗОЦИМА В ПРИСУТСТВИИ ПЛЮРОНИКОВ <i>Шнитко А. В., Чернышева М. Г., Бадун Г. А., Смирнов С. А., Левашов П. А.</i>	280
АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <i>Шомахов З. В., Налимова С. С.</i>	283
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ КУМАРИН-НАФТАЛИН <i>Щебетовская Н. В., Муконина Е. В.</i>	285
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШЕННЫХ ТАНТАЛО-НИОБАТОВ ИТТРИЯ <i>Щербина О. Б., Маслобоева С. М., Палатников М. Н.</i>	286
ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТЫХ ФЛЮИДОВ С ПАРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ <i>Яшкин К. Ю., Зубков В. В.</i>	289
ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИФфуЗИОННОЙ СЕГРЕГАЦИИ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ <i>Мясниченко В.С., Михов Р., Кирилов Л., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н.</i>	290
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	293

РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ В СИНТЕЗЕ ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ И ТИПА ЦЕОЛИТА

Абусук Д. А., Никошвили Л. Ж.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: nlinda@science.tver.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008)

Сокращение природных топливных ресурсов и рост экологических проблем способствуют поискам и разработкам в области конверсии лигноцеллюлозной биомассы в качестве возобновляемого сырья для производства топлива и химических веществ [1, 2]. Универсальное соединение-платформа, гамма-валеролактон (ГВЛ), как возобновляемый и стабильный компонент жидких топлив, потенциальный «зеленый» растворитель, полупродукт тонкого органического синтеза, является одним из ценных продуктов переработки лигноцеллюлозной биомассы. ГВЛ синтезируют из леволиновой кислоты (ЛК), получаемой путем кислотного гидролиза лигноцеллюлозы [3, 4]. В процессе получения ГВЛ часто используются рутениевые катализаторы на основе органических и неорганических носителей [5–7].

В рамках данного исследования методом пропитки по влагоемкости был синтезирован катализатор на основе цеолита HZSM-5 (с кремнеземным модулем 40) с расчетным содержанием Ru 3 мас. %, содержащий в качестве активной фазы наночастицы RuO₂ с различной степенью гидратации поверхности.

Образец Ru/HZSM-5 тестировался в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде в периодическом режиме при варьировании следующих условий: температуры (от 40 °С до 100 °С) и парциального давления водорода (от 0.5 Мпа до 2 Мпа).

Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

В ходе варьирования условий реакции, за 60 мин и скорости перемешивания 1000 об./мин при соотношении ЛК/катализатор 50 г/г, было отмечено, что с повышением температуры от 40 °С до 100 °С (при парциальном давлении водорода 1 Мпа) значение выхода ГВЛ увеличивается (рис. 1) почти в 10 раз (с 9 до 98%). При повышении давления от 0.5 Мпа до 1 Мпа при температуре 100 °С наблюдается увеличение конверсии ЛК с 90% до 98%, и эти данные остаются

постоянными вплоть до тестирования при 2 Мпа, где выход ГВЛ достигает 99.8%.

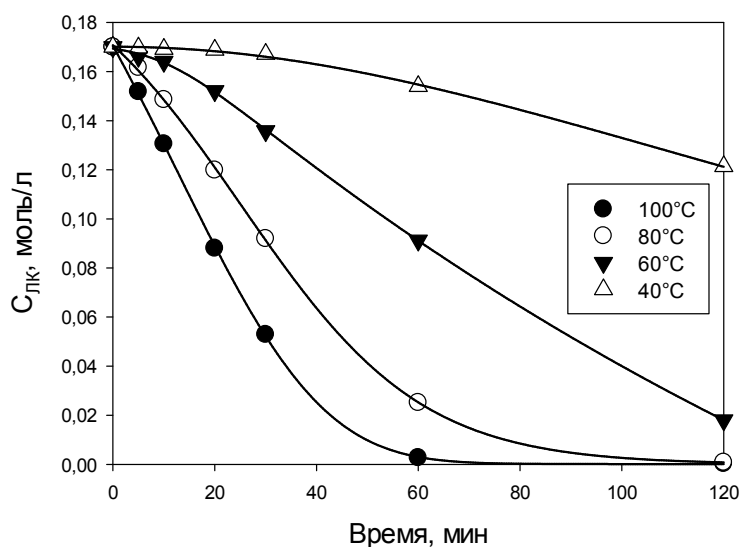


Рис. 1. Влияния температуры на зависимость концентрации ЛК от времени с использованием катализатора Ru/HZSM-5 (с кремнеземным модулем цеолита 40)

Были выбраны оптимальные условия реакции для катализатора на основе цеолита с кремнеземным модулем 40: ЛК/катализатор 50 г/г, 1000 об./мин, 100 °С, 1 Мпа, продолжительность реакции 60 мин. В выбранных условиях дополнительно были протестированы еще два катализатора, при приготовлении которых в качестве носителей использовались цеолиты HZSM-5 с кремнеземными модулями 80 и 400.

В результате тестирования каталитических систем за 60 мин реакции конверсия ЛК составила: при кремнеземном модуле 400 – 76%; при кремнеземном модуле 80 – 92%. Наиболее высокое значение конверсии ЛК наблюдалось для цеолита с кремнеземным модулем 40 (98%), а по мере увеличения у цеолитов мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдалось снижение активности каталитических систем, что связано с уменьшением концентрации льюисовских и повышением доли бренstedовских кислотных центров в составе цеолита.

1. Yan K., Yang Y., Chai J., Lu Y. Appl. Catal. B: Environ. 179 (2015) 292.
2. Piskun A. S. [et al.]. ACS Sustain Chem. Eng., 4, 6 (2016) 2939.
3. Zhang L. [et al.]. Appl. Catal. B: Environ. 232 (2018) 1.
4. Wu Z. [et al.]. Catal. Today. 302 (2018) 217.
5. Cao J., Monnier S. R., Regalbuto J. R. J. Catal. 347 (2017) 72.
6. Losch P. [et al.]. J. Catal. 345 (2017) 11.
7. Filiz B. C. [et al.]. Catal. Lett. 147 (2017) 1744.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Александров В. Д., Фролова С. А., Садомова А. В.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

г. Макеевка, Украина

E-mail: primew65@mail.ru

В данной работе на примере висмута установлено, что в зависимости от величины прогрева ΔT_C^+ расплава и при дальнейшем охлаждении меняется характер кристаллизации от квазиравновесной (КРК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной НРВК из переохлаждённого состояния, а также ставилась задача вычисления параметров обоих видов кристаллизации по термограммам плавкости висмута (рис. 1). Для этого были выбраны две последовательно записанные термограммы на одном и том же образце массой 4 г.

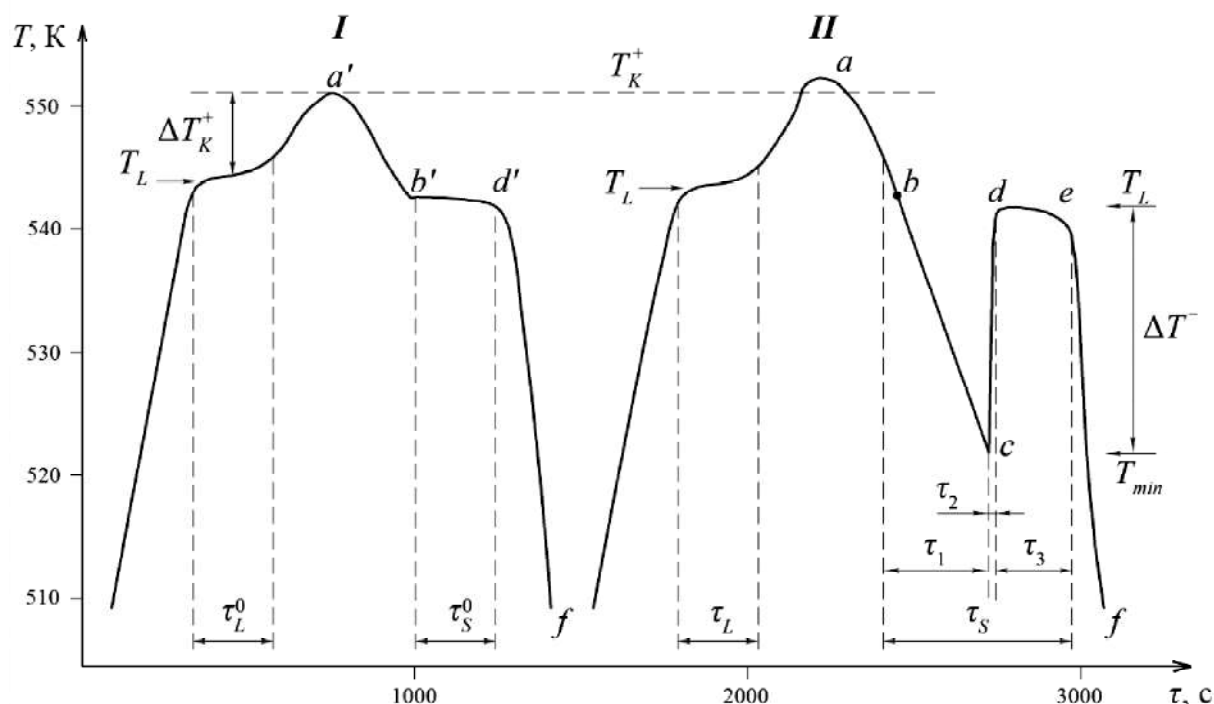


Рис. 1. Термограммы плавкости, характеризующие квазиравновесную (I) и неравновесно-взрывную (II) кристаллизацию

По термограммам определялись такие параметры, как время τ_L плавления, скорость плавления v_L , общее время τ_S при неравновесной кристаллизации, инкубационный период τ_1 зародышеобразования, время τ_2 коагуляции зародышей, время τ_3 изотермической докристаллизации, время

затвердевания τ'_s при равновесной кристаллизации, температура плавления T_L , минимальная температура T_m начала взрывной кристаллизации, физическое переохлаждение ΔT^- . Из термограмм I и II на рис. 1 видно, что при неравновесной кристаллизации $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, а также $\tau_s > \tau_L$. При равновесной кристаллизации $\tau_L = \tau_s^0$.

Используя эти данные и физические характеристики висмута, вычислялись кинетические и термодинамические параметры кристаллизации. Измеренные и вычисленные значения параметров кристаллизации приведены в таблице.

Из таблицы видна существенная разница в параметрах кристаллизации типа РК и НРВК. Это связано с тем, что для РК практически выпадает этап зародышеобразования. Тогда как для НРВК этот этап позволяет вводить целый спектр новых характеристик, необходимых для анализа кристаллизации переохлажденных расплавов и развития кластерно-коагуляционной модели.

Таблица – Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации висмута

Параметры		РК	НРВК
Время зародышеобразования	τ_1 , с	—	203,0
Время коагуляции	τ_2 , с	—	1,0
Время докристаллизации	τ_3 , с	—	146,0
Степень переохлаждения при НРВК	ΔT_ϕ^- , К	0	20,0
Температурная скорость взрывной кристаллизации	ϖ , К/с	—	20,0
Незатвердевшая часть образца за время τ_3	γ	—	0,42
Затвердевшая часть образца	$1-\gamma$	—	0,58
Доля зародышей, не задействованных в коагуляции	δ	—	0,53
Скорость изотермической докристаллизации при НРВК	ν_3 , кг/с	—	$11,51 \cdot 10^{-6}$
Константа скорости кристаллизации	Z , с ⁻¹	$-0,18 \cdot 10^{-3}$	$-0,21 \cdot 10^{-3}$
Критический размер зародыша	l_k , нм	—	0,391
Работа образования зародыша	A_k , эВ	—	0,268
Скорость зародышеобразования во всем объеме при НРВК	I , м ⁻³ с ⁻¹	—	$2,08 \cdot 10^{-21}$
Теплота зародышеобразования	Q_1 , Дж	—	4,6
Теплота коагуляции	Q_2 , Дж	—	13,84
Теплота докристаллизации	Q_3 , Дж	—	205,32
Скорость теплоотвода при зародышеобразования	u_1 , Дж/с	—	0,023
Скорость теплоотвода при коагуляции	u_2 , Дж/с	—	13,84
Скорость теплоотвода при докристаллизации	u_3 , Дж/с	—	1,406

1. Глазов В. М. Основы физической химии: учеб. Пособие для ВТУЗов. М.: Высшая школа, 1981. 456 с.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И НУКЛЕОФИЛЬНО-ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ « $\text{Bn}_x\text{Nme}_{3-x}$ – ЭПИХЛОРИДРИН – УКСУСНАЯ КИСЛОТА»

Бахтин С. Г.^a, Швед Е. Н.^b, Беспалько Ю. Н.^c

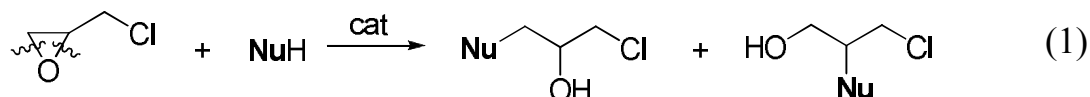
^a Донецкий национальный университет, Украина

^b Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, Украина

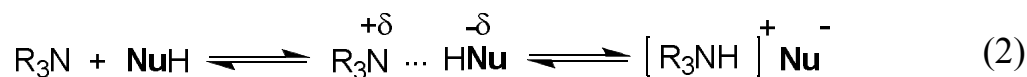
^c Лёвенский католический университет, Бельгия

E-mail: s.bahtin@donnu.ru

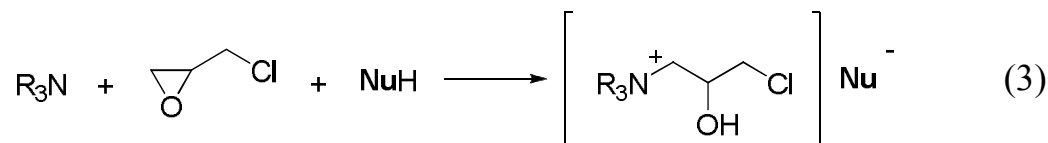
Реакции оксиалкилирования нуклеофильных протонодонорных реагентов (NuH) эпихлоргидрином (ЭХГ) позволяют получать разнообразные гомо- и гетерофункциональные производные за счет одновременного наращивания цепи и введения функциональных заместителей:



В роли катализаторов данных реакций часто используются третичные амины ($\text{cat} = \text{R}_3\text{N}$), пиридины, соли тетраалкиламмония. При этом каталитическое действие R_3N объясняют в ряде случаев их основными свойствами (механизм общесосновного катализа), когда амин активирует протонодонорный реагент за счет переноса протона (уравнение 2):



В других случаях каталитическое действие аминов объясняют их нуклеофильными свойствами (нуклеофильный механизм), когда амин в тримолекулярном процессе взаимодействует с субстратом (оксираном), образуя интермедиат – тетраалкиламмониевую соль (уравнение 3):



Результаты наших предыдущих работ, проведенных с помощью комплекса кинетических исследований, методов математического и компьютерного моделирования, позволили предложить механизм переноса аниона нуклеофильного реагента NuH ионной парой, объясняющий установленные закономерности реакции (1). В частности нами было показано, что в реакции раскрытия оксиранового цикла ЭХГ протонодонорами NuH в присутствии органических оснований R_3X ($\text{X} = \text{N}, \text{P}$) каталитическая активность последних определяется в большей степени их нуклеофильностью, а не основностью.

Вместе с тем, отмеченные исследования базировались на мониторинге поведения или только протонодонорного реагента, или исходного основания. В связи с этим для подтверждения предложенного механизма важным представляется проведение одновременного мониторинга поведения всех компонентов в реакционной системе «R₃X – оксиран – протонодонорный реагент», удобным методом для осуществления которого является ЯМР-спектроскопия на ядрах ¹H и ¹³C.

Объектами исследования выступали трехкомпонентные системы «Bn_xNme_{3-x} (бензилметиламины) – эпихлоргидрин – уксусная кислота (AcOH)». Выбор аминов обусловлен подходящими особенностями их ЯМР-спектров (рис. 1 – лишь два синглета в алифатической области от протонов групп CH₃ и CH₂; наличие бензольного кольца как удобного репера в спектрах как ЯМР ¹H (δ ≈ 7 м. Д.), так и ЯМР ¹³C (δ > 100 м. Д.)) и широким диапазоном основных и нуклеофильных свойств в зависимости от соотношения бензильных и метильных групп у атома азота. Реакцию проводили при 60 °С. Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker (400 МГц) в растворе CDCl₃.

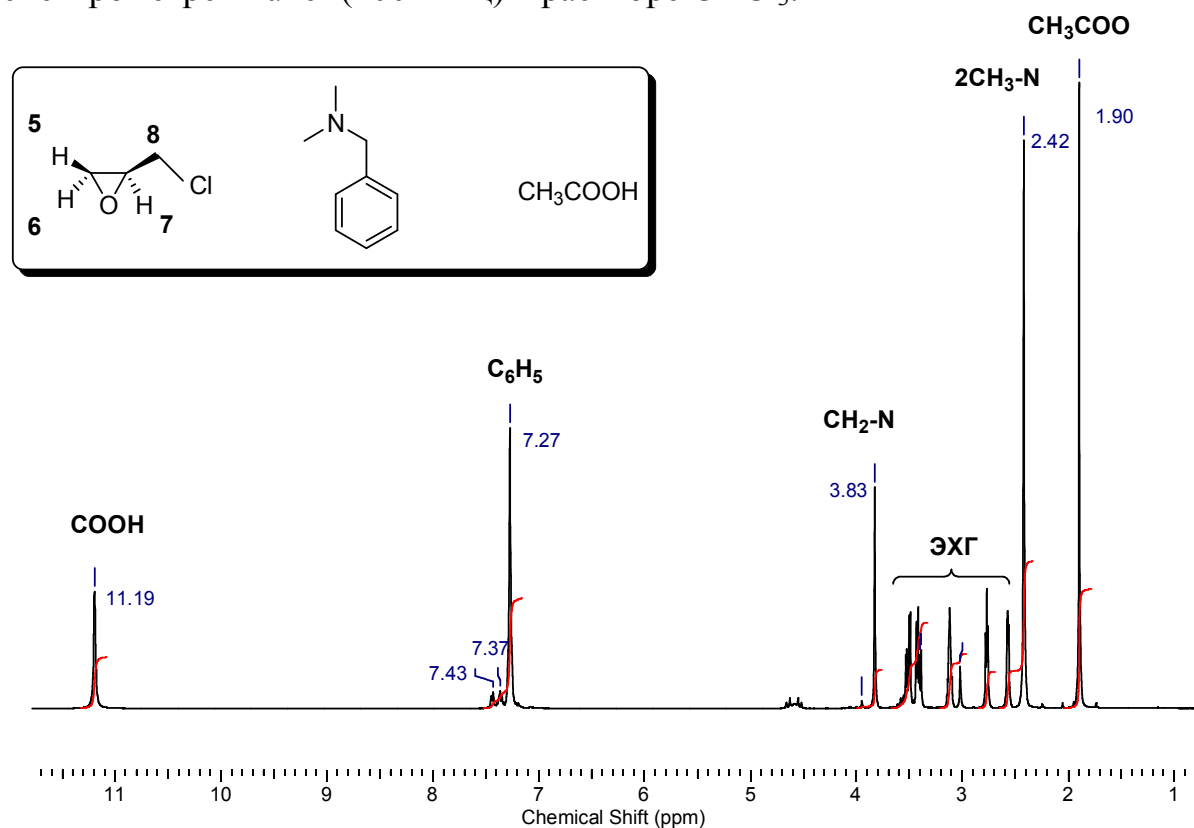


Рис. 1. ЯМР ¹H спектр реакционной системы «BnNMe₂ – эпихлоргидрин – AcOH» в начальный момент времени

В ходе исследований обнаружено, что при нагревании указанных систем при 60 °С имеет место необратимое одновременное расходование Bn_xNme_{3-x} и оксирана с образованием соли тетраалкиламмония. Установлена решающая роль реагента NuH в активации нуклеофильного

раскрытия оксиранового цикла ЭХГ. Показано, что увеличение количества бензильных групп в амине приводит к снижению скорости расходования Bn_xNme_{3-x} , оксирана и протонодонорного реагента.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ С ЛИПО- И ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПЕРОКСИРАДИКАЛАМИ

Белая Н. И., Белый А. В., Осаулец О. О.
Донецкий национальный университет, Украина
E-mail: nat.iv.belaya@gmail.com

Фенилпропаноиды относятся к классу растительных органических соединений, обладающих адаптогенными, иммуностимулирующими, антиоксидантными и гепатопротекторными свойствами. Они широко распространены в растительном мире, однако лишь в последнее время интенсивно изучаются в качестве перспективных биологически активных веществ. Особого внимания заслуживает их участие в дезактивации активных форм кислорода, способных повреждать клеточные структуры в организме человека.

Целью данной работы является хемилюминесцентное исследование реакции взаимодействия фенилпропаноидов с пероксирадикалами, моделирующими активные формы кислорода в жировой и водной фазах.

В качестве акцепторов свободных радикалов использовались моно- и дигидроксикоричные кислоты (Cinnam-OH), которые относятся к группе простых фенилпропаноидов и являются генетическими предшественниками сложных фенилпропаноидов и родственных им групп флавоноидов. Генераторы свободных радикалов – липофильное азосоединение 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN) и гидрофильное – 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорид (AAPH). Константы скорости (k_7) реакции взаимодействия Cinnam-OH с 2-цианопропан-2-пероксилами ($NPOO^\bullet$) и 2-амидинопропан-2-пероксилами ($APOO^\bullet$), образующимися при распаде AIBN и AAPH, определялись методом хемилюминесценции (ХЛ) при $T=323\pm 2$ К. В качестве физических активаторов свечения применялись 9,10-дибромантрацен в бензоле и родамин 6Ж в фосфатном буфере с $pH=7,35$. Кинетические данные обрабатывались нелинейным методом обобщенного приведенного градиента, реализованного в надстройке Solver MS Excel.

Если считать, что ХЛ возбуждается лишь в реакции рекомбинации $NPOO^\bullet$, то ее интенсивность пропорциональна квадрату концентраций

перекисных радикалов. При добавлении в систему Cinnam-ОН как акцепторов пероксирадикалов NPOO^\bullet в бензоле наблюдается снижение интенсивности ХЛ-свечения по реакции:



Эта реакция является лимитирующей, так как с ростом концентрации Cinnam-ОН величина ХЛ (а значит, и количество пероксидов) убывает. Значения констант скорости реакции (1) малы по сравнению с реперным антиоксидантом – тролоксом, что может быть связано с антирадикальным действием фенольных соединений в неполярных средах по механизму отрыва атома водорода (таблица).

Таблица – Экспериментальные значения констант (k_7) реакции Cinnam-ОН с NPOO^\bullet в бензоле и с APOO^\bullet в фосфатном буфере с $\text{pH}=7,34$. $T=323\pm 2\text{K}$, $v_i=3,5\cdot 10^{-7}\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

Соединение	$k_7, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	
	NPOO^\bullet	APOO^\bullet
о-Кумаровая кислота	$5,2\pm 0,21$	$82\pm 2,6$
м-Кумаровая кислота	$9,3\pm 0,3$	$93\pm 2,7$
п-Кумаровая кислота	$7,5\pm 0,25$	$102\pm 2,9$
Кофейная кислота	273 ± 8	$(1,22\pm 0,04)\cdot 10^3$
Феруловая кислота	$82\pm 2,7$	$(8,2\pm 0,3)\cdot 10^3$
Синаповая кислота	95 ± 3	$(9,4\pm 0,3)\cdot 10^3$
Тролокс	830 ± 26	$(6,3\pm 0,3)\cdot 10^3$

В фосфатном буфере с $\text{pH}=7,35$ все изученные гидроксикоричные кислоты реагируют с APOO^\bullet на 1–2 порядка выше по сравнению с NPOO^\bullet . Это объясняется реализацией в водных средах быстрого механизма переноса электрона от фенолят-ионов ($\text{Cinnam} - \text{O}^{2-}$), образующихся при диссоциации гидроксикоричных кислот:



Подтвердить этот механизм можно путём изменения pH реакционной смеси. Показано, что введение антиоксиданта в солянокислый буфер с $\text{pH}=1,5$ не приводит к падению интенсивности ХЛ, а значит, концентрация пероксирадикалов не изменяется. По сравнению с $\text{pH}=7,35$ в кислых средах реакция (2) подавляется вследствие снижения концентрации ионных форм $\text{Cinnam} - \text{O}^{2-}$, более активных в реакции с пероксирадикалом, чем нейтральные молекулы. Напротив, замена кислого буфера на борно-щелочной ($\text{pH}=9$) приводит к резкому увеличению скорости расходования радикалов в присутствии кислот. Зависимость интенсивности ХЛ исследуемой реакции от pH среды подтверждает, что

в нейтральных средах преобладает механизм переноса электрона от фенолят-иона к радикалу.

Таким образом, антирадикальное действие гидроксикоричных кислот в бензоле реализуется по медленному механизму переноса атома водорода, а в буфере – путем быстрого переноса электрона. Вследствие чего в воде кислоты проявляют себя как более эффективные акцепторы радикалов по сравнению с органической фазой. Указанные отличия свидетельствуют о необходимости разработки разных подходов к оценке антирадикальной активности Cinnam-ОН в зависимости от природы стабилизируемого субстрата.

ДОСТИЖЕНИЕ ВАРИАЦИОННОГО ПРЕДЕЛА ПРИ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

Белов А. Н.¹, Туровцев В. В.^{1,2}, Орлов Ю. Д.¹

¹Тверской государственный университет, Россия

²Тверской государственный медицинский университет, Россия

E-mail: Belov.AN@tversu.ru

Матричный формализм представления торсионного уравнения Шрёдингера (1)

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \hat{V}(\varphi) \right] \Psi(\varphi) = E \Psi(\varphi) \quad (1)$$

предполагает формирование матрицы гамильтониана

$$H_{MM} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2)$$

состоящей из $M=2N+1$ строк и столбцов, где N определяет размер базиса (3), в котором ищутся неизвестные коэффициенты Ψ_n разложения амплитуды вероятности

$$\Psi = \sum_{n=-N}^{n=N} \psi_n U_n. \quad (3)$$

При этом N задается таким, чтобы обеспечить необходимую достоверность требуемого уровня энергии E_m . Очевидно, что $m < M$. Тогда возникает ряд вопросов, которые указывают направления дальнейших исследований:

- Какова величина M , необходимая для вычисления энергии E_m уровня m с заявленной точностью?
- Как зависит скорость сходимости E_m к вариационному пределу от особенностей строения молекулы?

- Как будет достигаться сходимость энергий переходов и прежде всего основного перехода?

- Каково число $p = m_{\max}$, для которых достигнут вариационный предел у всех $E_m \leq E_p$ при заданном M ?

По сути все эти вопросы посвящены исследованию достижения вариационного предела для E_m при численном решении торсионного уравнения (1) в различных (по размеру M и примитивам U_n) базисах (3). На примере модельного потенциала $\hat{V}(\varphi)$ (1) и (4) рассмотрим сходимость первого уровня и основного перехода в базисе плоских волн [1, 2].

Пусть потенциал имеет вид

$$V = 150 + 50\cos\varphi - 100\cos2\varphi, \quad F = 1 \quad [3]. \quad (4)$$

Зависимость энергии уровней E_0 , E_1 и основного перехода $0 \rightarrow 1$ от M показана на рис. 1. Видно, что для получения достоверного значения $E_0 = 14.8 \text{ см}^{-1}$ требуется 19 базисных функций и 25 функций для $E_1 = 43.8 \text{ см}^{-1}$. Похожие монотонно убывающие последовательности были получены и для других уровней. Понятно, что чем меньше размер базиса, тем меньше размер матрицы гамильтониана, а наиболее эффективные базисы будут показывать большую скорость сходимости (когда заданная точность E_m достигается при меньшем M). Следовательно, M и m_{\max} суть количественные меры эффективности базиса (3).

Отметим, что для низко лежащих уровней реальных молекул в ряде случаев вид таких зависимостей может незначительно меняться из-за расщепления в *gauche*-конформациях.

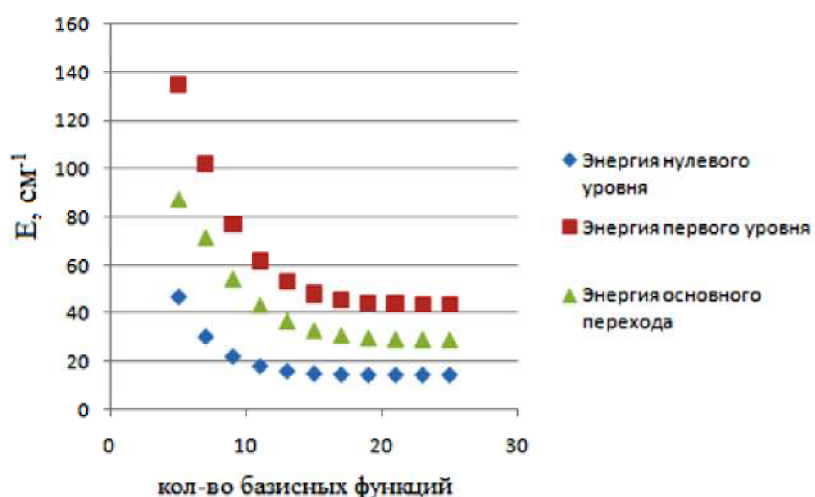


Рис. 1. Сходимость энергий первых уровней и основного перехода к вариационному пределу

Обозначенные здесь задачи требуют отдельного многостороннего внимательного изучения и будут рассмотрены в ближайших работах.

1. Туровцев В. В., Орлов М. Ю., Орлов Ю. Д. Решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида. Амплитуда вероятности и плотность вероятности // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123, № 2. С. 207–215.

2. Туровцев В. В., Белоцерковский А. В., Орлов Ю. Д. Решение одномерного торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида // Оптика и Спектроскопия. 2014. Т. 117, № 5. С. 731–733.

3. Lewis J. D., Thomas B. Mallo, J. R., Taina H. Chao, J. Laane. Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation // Journal of Molecular Structure. 12 (1972). P. 427–449.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ БАЗИСА ПРИ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

Белов А. Н.¹, Туровцев В. В.^{1,2}, Орлов Ю. Д.¹

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Тверской государственный медицинский университет, Россия

E-mail: Belov.AN@tversu.ru

При определении эффективности расчетных методов квантовой механики, как правило, используют традиционные методы оценки сложности алгоритмов. Однако вопросы поиска оптимального способа решения, подбора эффективных параметров разложения по различным базисам, оценки скорости сходимости решений остаются открытыми. Рассмотрим пример, в рамках которого может была получена количественная характеристика эффективности численного решения в матричном виде одномерного торсионного уравнения Шрёдингера

$$\left(-\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi) \right) \Psi = E \Psi \quad (1)$$

в базисе плоских волн

$$\Psi = \sum_{n=-N}^{n=N} \psi_n e^{in\varphi} . \quad (2)$$

Пусть в качестве потенциала в (1) задана модельная функция из [1]

$$V = 150 + 50 \cos \varphi - 100 \cos 2\varphi , \quad F = 1 . \quad (3)$$

Понятно, что матрица размером $M=2N+1$ в случае реальной молекулы не обеспечивает (кроме ряда идеализированных редких случаев) достоверное вычисление уровня энергии E_M . Возникает вопрос –

вычисление какого максимального количества уровней обеспечивает базис размером M . Для потенциалов (3) был поставлен численный вычислительный эксперимент, результаты которого приведены на рис. 1. По оси абсцисс откладывалось количество базисных функций M , что соответствует количеству строк (столбцов) матрицы гамильтониана, а по оси ординат – максимальный индекс K достоверно рассчитанного торсионного уровня.

Из рисунка видно, что полученная зависимость близка к линейной. Для приведенного примера линейная аппроксимация дает уравнение прямой

$$K = 1.026M - 14.98. \quad (4)$$

Угловой коэффициент и будет являться мерой эффективности применения того или иного базиса при численном решении (1). Представляется также интересным, как будет меняться такая зависимость в случае реальных потенциалов, в том числе для молекул со сложным внутренним строением.

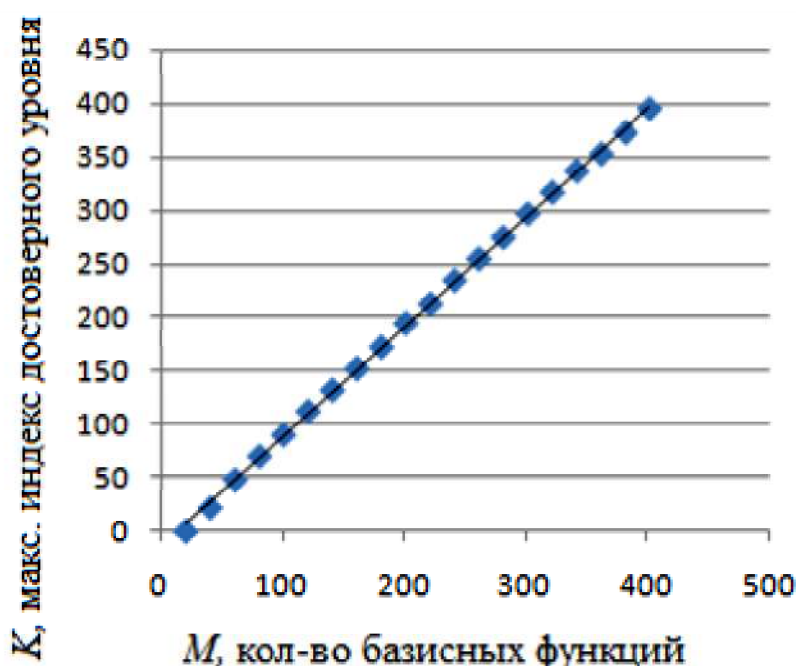


Рис. 1. Зависимость максимальных индексов достоверных вычисленных торсионных уровней от размеров базиса

Также очевидно, что подобные оценки эффективности можно провести и для других базисов, используемых в численном решении (1).

1. Lewis J. D., Thomas B. Malloy, J. R., Taina H. Chao, J. Laane. Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation // Journal of Molecular Structure. 12 (1972). P. 427–449.

ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ 4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА В ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ДИМЕРНЫХ ПАВ

*Белоусова И. А., Зубарева Т. М., Панченко Б. В.,
Прокопьева Т. М., Михайлов В. А.*

Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, Украина
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Разложение высокотоксичных фосфорорганических соединений (ФОС) в растворе в рамках «Green chemistry» требует выбора безопасного и дешевого растворителя. Несмотря на существующие ограничения, связанные с растворимостью, наиболее приемлемой для этой цели является вода. Поскольку зачастую ФОС (как и другие модельные аналоги экотоксикантов) практически нерастворимы в воде, в качестве реакционной среды для разложения таких субстратов обычно используют водные растворы ПАВ. В этом случае реагенты распределены между мицеллярной псевдофазой и объемной водной фазой за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий, а наблюдаемое увеличение скорости, в основном, обусловлено эффектами концентрирования реагентов и особенностями физико-химических свойств мицеллярного окружения. Среди новых синтетических ПАВ особый интерес в качестве молекул-хозяев представляют Gemini детергенты.

В настоящем исследовании рассмотрен мицеллярный «катализ» щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (НФДЭФС) в организованных наноразмерных системах на основе тетраалкил-аммониевых ПАВ (**1**, **2**). Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ сопоставлены с таковыми для мономерного аналога – бромиды цетилтриметиламмония, что дает возможность оценить преимущества (или их отсутствие) проведения реакции в присутствии ПАВ **1**, **2**.



M = —(CH₂)₂—; Alk = C₁₆H₃₃ (**1a**), C₁₄H₂₉ (**1b**), C₁₂H₂₅ (**1c**), C₁₀H₂₁ (**1d**)

M = —(CH₂)₃—, Alk = C₁₆H₃₃ (**2**)

Мицеллярные эффекты ПАВ, несомненно, коррелируют с их гидрофобными свойствами. Действительно, с ростом длины алкильного «хвоста» увеличиваются и наблюдаемые константы скорости (см. рис.). При этом реализуется следующий порядок изменения $k_{\text{набл.}}$, с⁻¹

в присутствии детергентов **1**, **2** и ЦТАБ: $2 > 1a \geq 1b \approx 1c \approx \text{ЦТАБ} > 1d$. Величина мицеллярного эффекта может быть охарактеризована отношением $k_{\text{набл.}}(\text{ПАВ})/k_{\text{набл.}}^{\text{в.}}$ или $k_{\text{м.}}/k_{\text{набл.}}^{\text{в.}}$. С учетом значения $k_{\text{набл.}}^{\text{в.}} \approx 1.5 \cdot 10^{-5}, \text{с}^{-1}$ при $\text{pH} = 10.0$, отношение $k_{\text{м.}}/k_{\text{набл.}}^{\text{в.}}$ изменяется от $\approx 10^2$ (**1a** и **2**) до ≈ 10 (**1d**).

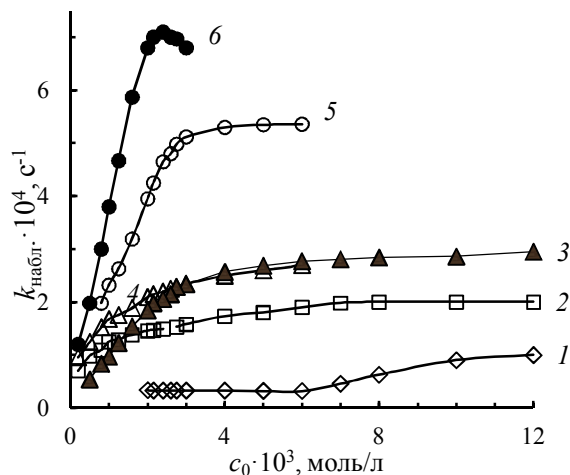


Рис. Зависимость наблюдаемых констант ($k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$) от суммарной концентрации ПАВ для реакции НФДЭФС гидроксид-ионом в мицеллах: **1d** (кривая – 1), ЦТАБ (2), **1c** (3), **1b** (4), **1a** (5), **1d** и **2** (6); $\text{pH} 10.0$; 25°C .

В случае щелочного гидролиза НФДЭФС основными факторами, приводящими к увеличению наблюдаемых скоростей реакции в присутствии детергентов, выступают эффекты концентрирования реагентов и изменение микроокружения при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу. Величины констант связывания K_S , характеризующие эффективность солубилизации субстрата, возрастают с уменьшением длины алкильной цепи [например, K_S (**1a**) = 107 л/моль, а K_S (**1d**) = 470 л/моль]. Такой порядок изменения значений K_S является неожиданным. По-видимому, необходим более анализ строения мицелл с различной длиной алкильного «хвоста». Второй фактор, который следует учитывать при анализе мицеллярных эффектов – влияние микроокружения на скорость щелочного гидролиза. Для всех изученных ПАВ константа скорости второго порядка в мицеллярной псевдофазе существенно ниже относительно значения $k_2^{\text{в.}}$ в воде ($k_2^{\text{в.}} >$ в $10\text{--}10^2$ раз $k_2^{\text{м.}}$). Такая закономерность имеет место для большинства реакций щелочного гидролиза. Тем не менее, как уже было указано выше, мицеллярные эффекты составляют $\sim 10\text{--}10^2$ раз. В такой ситуации нет ничего необычного. Суммарная скорость реакции будет увеличиваться даже в том случае, когда константы скорости второго порядка в мицеллах ниже, чем в воде, если реагенты сконцентрированы в малом объеме мицеллы.

В заключение отметим следующее. Во-первых, димерные ПАВ **1a**, **2** с длинноцепочечным алкильным «хвостом», характеризуемые аномально низкими ККМ, позволяют достичь одних и тех же скоростей реакции щелочного гидролиза при концентрациях детергента на порядок меньших, чем для соединений **1b–1d**. Во-вторых, несомненно, на величину

мицеллярных эффектов существенно влияет морфология мицеллярных агрегатов, связанная напрямую с числом метиленовых звеньев в спейсере. Варьирование структуры метиленового фрагмента – один из возможных путей модификации димерных ПАВ с целью получения супернуклеофильных систем на основе «нормального» нуклеофила – гидроксид-иона.

РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ИОННОЙ ФОРМ ФЛАВОНОИДОВ В РЕАКЦИИ С СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛОМ КИСЛОРОДА

Белый А. В., Белая Н. И., Клецова В. А.
Донецкий национальный университет, Украина
E-mail: a.v.belyj@gmail.com

Флавоноиды (FlavOH) являются одной из наиболее многочисленных групп вторичных метаболитов растений, способных проявлять антиоксидантную, капилляроукрепляющую, противовоспалительную, противоопухолевую и детоксикационную активности. Многочисленные исследования, проведенные *in vitro*, показывают, что FlavOH могут быть отнесены к неферментным антиоксидантам, способным прямо или косвенно ослаблять, или предупреждать клеточное повреждение, вызываемое свободными радикалами. Особенно актуальным является изучение антирадикальной активности (АРА) флавоноидов с активными формами кислорода (АФК), такими как $O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , HO^{\cdot} и т.д.

Целью данной работы является вольтамперометрическое исследование акцепторной способности молекулярной и ионной форм флавоноидов в реакции с HO_2^{\cdot} и $O_2^{\cdot-}$ в кислых и щелочных средах.

Генерирование супероксид анион радикала кислорода $O_2^{\cdot-}$ и его протонированной формы HO_2^{\cdot} проводилось в процессе электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) в цитратно-фосфатном буфере с $pH=2-8$ при 293 ± 2 К на полярографе ПУ-1. Электродом сравнения служила донная ртуть, рабочим электродом – ртутный пленочный электрод (РПЭ). Кинетика и механизм реакции взаимодействия электрогенерированных HO_2^{\cdot} и $O_2^{\cdot-}$ с флавоноидами исследовалась методом хроновольтамперометрии. При определении кинетических параметров концентрация кислорода в реакционной смеси составляла $(5-7)\cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$, флавоноидов от $4\cdot 10^{-3}$ до $5\cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

С использованием хроновольтамперометрического метода показано, что на ртутном пленочном электроде в кислой и щелочной средах восстановление кислорода до пероксида водорода в присутствии флавоноидов реализуется как обратимый электродный процесс

с последующей лимитирующей химической реакцией первого порядка с участием первичных продуктов электродной реакции – HOO^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Константы скорости взаимодействия флавоноидов с электрогенерированными радикалами впервые рассчитаны в рамках теории электродного процесса с последующей химической реакцией. Восстановление кислорода в присутствии флавоноидов проводилось при разных скоростях развертки напряжения ($\nu=0,02-0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$). Из линейной зависимости потенциала пика тока от логарифма скорости развертки напряжения вычислялись число электронов, участвующих в лимитирующей стадии (по величине углового параметра регрессии) и величина константы скорости последующей химической реакции (по свободному параметру):

$$E_p^k = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} 0,78 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln k,$$

$$E_p^k - E_{1/2} = \left(\frac{RT}{2nF} \ln k - \frac{RT}{nF} 0,78 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF} \right) - \frac{RT}{2nF} \ln ,$$

где $E_{1/2}$ – потенциал обратимой полувольты ЭВ O_2 до H_2O_2 , определенный при $\text{pH}=9$ без FlavOH, В; E_p^k – потенциал пика ЭВ O_2 в присутствии FlavOH при заданном pH среды, В; k – константа скорости последующей необратимой химической реакции FlavOH с $\text{HOO}^\bullet(\text{O}_2^{\bullet-})$, с^{-1} .

Определение констант возможно (таблица), если известно значение обратимого потенциала полувольты катодного восстановления кислорода до пероксида водорода. Его величина определялась в отдельном эксперименте без добавки флавоноида при $\text{pH}=9$ и $\nu=0,002 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, когда процесс становится обратимым, и не изменялась в диапазоне $\text{pH}=1-9$.

Таблица – Константы скорости (k) реакции FlavOH с HOO^\bullet ($\text{pH}=8$) и $\text{O}_2^{\bullet-}$ ($\text{pH}=2$) при $T=293\text{K}$.

Соединение	$k, \text{с}^{-1}$	
	HOO^\bullet	$\text{O}_2^{\bullet-}$
Катехин	$(1,87 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$(3,24 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$
Галлокатехин	$(2,74 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(5,64 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
Кемпферол	$(5,67 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	$(8,38 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$
Рутин	$(10,60 \pm 0,21) \cdot 10^{-4}$	$(1,46 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
Кверцитрин	$(10,69 \pm 0,21) \cdot 10^{-4}$	$(1,45 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
Мирицетин	$(1,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(1,70 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
Изорамнетин	$(1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(2,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
Кверцетин	$(1,34 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(2,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
Морин	$(2,01 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(2,98 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$

По величинам констант скорости реакции флавоноидов с АФК установлено, что среди исследуемых веществ наибольшую антирадикальную

активность проявили флавононы – морин и кверцетин, на порядок ниже реакционная способность у флаванов – катехин и галлокатехин. Значения констант скоростей реакций FlavOH с $O_2^{\bullet-}$ больше, чем с HO_2^{\bullet} . Резкое увеличение АРА флавоноидов при переходе от кислых к щелочным средам (таблица) связано с появлением в системе фенолят-ионов, более активных, чем соответствующие молекулы флавоноидов.

Применимость указанного способа расчета констант скоростей к реакциям с участием активных форм кислорода подтверждена наличием высокой корреляционной зависимости полученных данных с константами скорости реакции изученных флавоноидов с модельным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом.

КВАНТОВАНИЕ ГАМИЛЬТОНОВЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА НОРМАЛЬНЫХ ФОРМ

Беляева И. Н.¹, Чеканов Н. А.¹, Кириченко И. К.², Чеканова Н. Н.³

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, e-mail: ibelayeva@bsu.edu.ru, chekanov@bsu.edu.ru

² Национальный университет гражданской защиты Украины, e-mail: 61023, 61023, г. Харьков, Украина, e-mail: ikir238@rambler.ru

³ Харьковский учебно-научный институт государственного высшего учебного заведения «Университет банковского дела», Украина, e-mail: natchek1976@gmail.com

Многие физические системы, в том числе и химические, удобно описывать с использованием гамильтонового формализма. Пусть, к примеру, дана классическая система с двумя степенями свободы с функцией Гамильтона

$$H = H^{(2)}(q, p) + V(q, p) \quad (1a)$$

$$H^{(2)}(q, p) = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2) \quad (1б)$$

$$V(q, p) = b(q_1^2 q_2 + 1/3 q_2^3) + c q_1^2 q_2^2 + d(q_1^2 + q_2^2)^2 \quad (1в)$$

b, c, d – параметры, (q, p) – канонически сопряженные двумерные координата и импульс.

Квантование классической системы (1a)-(1в) можно эффективно выполнить, если функцию Гамильтона представить в нормальной форме. Нормализацию удобно провести в следующих канонически сопряженных переменных (Q, P) [1]:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{2}(q_2 - ip_2) + \frac{i}{2}(q_1 - ip_1), Q_2 = \frac{1}{2}(q_2 - ip_2) - \frac{i}{2}(q_1 - ip_1), \\ P_1 &= \frac{1}{2}(q_2 + ip_2) - \frac{i}{2}(q_1 + ip_1), P_2 = -\frac{1}{2}(q_2 + ip_2) + \frac{i}{2}(q_1 + ip_1), \end{aligned} \quad (2)$$

Нормализация выполняется каноническим преобразованием при помощи производящей функции

$$\begin{aligned} F(Q, P) &= Q_1 P_1 + Q_2 P_2 + \sum_{s \geq 2}^{S_{\max}} W^{(s)}(Q, P) \\ W^{(s)}(Q, P) &= Q_1^{l_1} Q_2^{l_2} P_1^{m_1} P_2^{m_2}, \quad s = l_1 + l_2 + m_1 + m_2 \end{aligned} \quad (3)$$

Нормальная форма $G(Q, P)$ также ищется в виде суммы однородных мономов по переменным (Q, P) .

Из-за трудоемкости вычислений процедура нормализации была выполнена при помощи компьютерной программы [2] и до степени $S_{\max} = 6$ получена нормальная форма $G_6^{(s)} = G^{(s)}(b, c, d; Q, P)$.

Для получения квантового аналога \hat{G}_6 классической нормальной формы $G_6^{(s)} = G^{(s)}(b, c, d; Q, P)$ нужно величинам $Q = \{Q_1, Q_2\}, P = \{P_1, P_2\}$ сопоставить квантовые операторы \hat{Q}, \hat{P} , которые построим согласно соотношениям (2), в которых классические величины заменены их квантовыми операторами, для которых $[\hat{Q}_\mu, \hat{P}_\nu] = \delta_{\mu\nu}$. Так как классическая нормальная форма содержит произведения типа $Q^m \cdot P^n$, то для получения квантового аналога воспользуемся двумя известными правилами сопоставления классическим переменным их квантовых операторов [3, 4]: правило квантования Борна-Йордана [3] и правило квантования Вейля-Маккоя [4]. Согласно этим правилам были вычислены квантовые аналоги классической нормальной формы \hat{G}_6^{BJ} и \hat{G}^{WMc} .

Введем следующий базис векторов $|N, L\rangle$, где $N = 0, 1, 2, K$ – главное квантовое число, L – орбитальное квантовое число, которое для данного N принимает значения $L = \pm N, \pm(N-2), \pm(N-4), K$, для которых имеются соотношения

$$\hat{Q}_1 \hat{P}_1 |N, L\rangle = (N + L)/2 |N, L\rangle, \quad \hat{Q}_2 \hat{P}_2 |N, L\rangle = (N - L)/2 |N, L\rangle. \quad (4)$$

Эти соотношения позволяют найти собственные значения квантовых аналогов нормальных форм \hat{G}_6^{BJ} и \hat{G}^{WMc} , тем самым получить формулы для энергетических спектров $E_{NL}^{BJ}, E_{NL}^{WMc}$ заданного гамильтониана (1).

Для трех наборов параметров b, c, d , для которых другими авторами и разными методами были проведены расчеты энергетических спектров, проведено сравнение с нашими результатами $E_{NL}^{BJ}, E_{NL}^{WMc}$ и обнаружено

очень хорошее согласие. Использование правил квантования Борна-Йордана и Вейля-Маккоя приводят к практически одинаковым результатам при расчете энергетических спектров.

1. Чеканов Н. А. // Ядерная физика. 1989. Т. 50. Вып. 8. С. 344–346.
2. Basios V., Chekanov N. A., Markovski B. L., Rostovtsev V. A., Vinitsky S. I. // Comp. Phys. Commun. 1995. Vol. 90. P. 355–368.
3. Born M., Jordan P. // Zeit fur Phys. 1925. V. 34. P. 858.
4. McCoy N. H. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1932. V. 18. P. 674.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ, МЕДИ И ЦИНКА С РАЦЕМАТОМ И ОПТИЧЕСКИМИ ИЗОМЕРАМИ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Биберина Е. С., Варламова А. А., Никольский В. М., Новоженин Д. Ю.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: jeniatver@inbox.ru

Взаимодействием хлоруксусной кислоты с дикарбоновыми аминокислотами осуществлен синтез рацемата N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (КМАК) [1] и её оптических изомеров: L-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (на основе L-аспарагиновой кислоты, L-КМАК) [2], D-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (на основе D-аспарагиновой кислоты, D-КМАК) и изучены их кислотнo-основные характеристики [3].

Для исследования устойчивости комплексов 3d-металлов с синтезированными комплексонами проводили рН-потенциометрическое титрование водных растворов смеси каждого из комплексонов $C=0,001$ моль/л и соли соответствующего металла $C=0,001$ моль/л при обеспечении ионной силы раствора $I=0,1$, создаваемой раствором нитрата калия.

Логарифмы констант устойчивости различных комплексных форм комплексонов металлов были рассчитаны с помощью программы «New DALSFЕK», результаты представлены в таблице.

Таблица – Логарифмы констант устойчивости комплексов 3d-элементов с L-КМАК (X), D-КМАК (Y) и L, D-КМАК (L)

Комплекс*	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
MeX	10,49±0,03	12,63±0,04	9,09±0,08
MeY	9,96±0,05	11,09±0,02	8,52±0,09
MeL	10,25 [4]	10,98 [5] 12,80 [6]	8,60 [7]

*Заряды анионов опущены

Стабильный рост устойчивости комплексов изученных металлов с L-КМАК по сравнению с D-КМАК на порядок и более однозначно свидетельствует об увеличении дентатности L-изомеров в этих комплексах. Устойчивость комплексов рацемических смесей КМАК с металлами определяется промежуточной величиной, что может соответствовать пропорциональному составу L- и D-изомеров. Обнаруженная более высокая устойчивость комплексов L-изомеров по сравнению с D-изомерами позволяет предположить, что существенное отличие в устойчивости одинаковых комплексов меди с КМАК (CuL) в работах [5] и [6] объясняется тем, что синтезированные для каждого из этих исследований комплексоны содержали в своём составе диаметрально противоположное соотношение оптических изомеров.

1. Loginova E. S., Nikol'skii V. M., Tolkacheva L. N., Luk'yanova N. I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin, 2016. Vol. 65, No. 9, P. 2206–2210. DOI: 10.1007/S11172-016-1569-7.

2. Loginova E. S., Nikol'skii V. M. Biodegradable Chelating Agents. Effect of Optical Isomerism on the Physicochemical Characteristics // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017. Vol. 11, No. 4. P. 708–713. DOI: 10.1134/S1990793117040200.

3. Биберина Е. С., Никольский В. М., Варламова А. А. Экологически безопасные стереоизомеры комплексонов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2019. Вып. 4 (38). С. 105–116. DOI: 10.26456/vtchem2019.4.12.

4. Горелов И. П., Князева Н. Е. Никольский В. М. Потенциометрическое исследование комплексообразования Co^{2+} и Ni^{2+} с N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 5. С. 878–880.

5. Никольский В. М., Князева Н. Е., Горелов И. П. Потенциометрическое исследование комплексообразования Mn^{2+} и Cu^{2+} с N-(кар-боксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 5. С. 874–877.

6. Горелов И. П., Никольский В. М., Капустников А. И. Синтез и комплексообразующие свойства комплексонов, производных дикарбоновых кислот. III. N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота и N, N-бис(кар-боксиметил)аспарагиновая кислота // Журнал общей химии. 1978. Т. 48, № 11. С. 2596–2600.

7. Князева Н. Е. Комплексообразование Zn^{2+} с N- (карбоксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии. 2002. Т. 47, № 5. С. 822–824.

ЛОГНОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАТОРОВ

*Богатин А. С., Буланова А. Л., Ковригина С. А., Андреев Е. В.,
Носачев И. О.*

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: asbbogatin@sfedu.ru

Решая обратную задачу диэлектрической спектроскопии, экспериментаторы для теоретического описания симметричных спектров чаще всего используют распределение Коула–Коула, которое было получено его авторами эмпирическим подбором формул для частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ε' .

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta \varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

Здесь i – мнимая единица, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{st} - \varepsilon_{\infty}$ вклад релаксационного процесса в диэлектрическую проницаемость вещества, ε_{st} – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω – круговая частота электрического поля, α – параметр распределения, τ – время релаксации процесса. Подбирая $\Delta\varepsilon$, τ , α , можно для широкого круга экспериментально наблюдаемых спектров получить хорошее соответствие между экспериментом и теоретическим описанием для частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε' . Как правило, для частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости такое соответствие наблюдается только в центральной частотной части спектра. В высокочастотной части частотной зависимости действительной части комплексной электропроводности σ' при использовании распределения Коула –Коула наблюдается увеличение σ' при увеличении частоты ω . В экспериментальных спектрах такое увеличение не наблюдается, если в веществе отсутствует второй релаксационный процесс. Да и с физической точки зрения такое увеличение σ' не должно иметь место. Физический смысл σ' – удельная электропроводность диэлектрических потерь. Трудно ожидать, чтобы за пределами частотной области релаксационного процесса удельная электропроводность диэлектрических потерь зависела бы от частоты.

Выражению для плотности вероятности времен релаксации при распределении Коула–Коула не удалось приписать никакого физического смысла. В то же время можно предположить, что более общим по отношению к распределению Дебая должно быть так называемое логнормальное распределение релаксаторов. Вероятность распределения времен релаксации в этом случае следует записать в виде

$$G(\tau) = \frac{b}{\tau \cdot \sqrt{\pi}} \exp \left(- \left(b \cdot \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right)^2 \right)$$

b – ширина распределения.

Использование записанного выражения позволяет из выражения найти частотную зависимость ε^* . После этого разделить комплексную диэлектрическую проницаемость на действительную ε' и мнимую ε'' части

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{G(\tau) d\tau}{1 + j\omega\tau}$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = \int_0^\infty \frac{b \exp \left(- \left(b \cdot \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right)^2 \right) d\tau}{\tau \cdot \sqrt{\pi} (1 + (\omega\tau)^2)}$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau) \omega\tau d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = \int_0^\infty \frac{b \exp \left(- \left(b \cdot \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right)^2 \right) \omega\tau d\tau}{\tau \cdot \sqrt{\pi} (1 + (\omega\tau)^2)}$$

Интегралы, стоящие в правых частях этих уравнений, не берутся в элементарных функциях, поэтому приходится прибегать к численному интегрированию. Аппроксимация подынтегральных выражений проводилась путем разложения их в ряды Тейлора.

Проведенные расчеты позволили сравнить частотные зависимости ε' и ε'' , рассчитанные для логнормального распределения релаксаторов и распределения Коула–Коула. В центральных частях спектров частотные зависимости ε' и ε'' совпадают. Для ε' наблюдаются небольшие расхождения в высокочастотной, а для ε'' в высокочастотной и низкочастотной частях спектра. Результаты расчетов σ' для логнормального распределения показывают постоянство σ' в ее частотных зависимостях за пределами частотных областей релаксационных процессов. Все экспериментальные спектры, хорошо описываемые с помощью распределения Коула–Коула, не менее хорошо описываются и логнормальным распределением. Однако использование логнормального распределения позволяет уточнить физику релаксационного процесса, сопоставив ширину распределения с моделью развития релаксационной поляризации.

Удалось рассчитать взаимосвязь параметра распределения Коула–Коула α с шириной логнормального распределения b , что позволяет без длительных расчетов определять ширины логнормального распределения по ранее установленным аппроксимациям экспериментальных спектров с помощью распределения Коула–Коула.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ГИДРОКСИКИСЛОТ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ

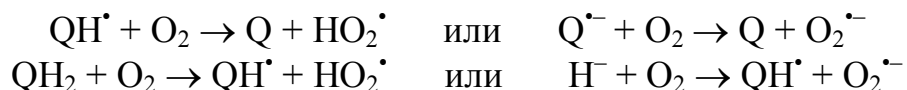
Бородин Л. И., Тихонов И. В.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, Россия

E-mail: leonid-borodin@yandex.ru

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00644

Ароматические гидроксикислоты являются одним из важнейших классов биоантиоксидантов. Одним из подходов к определению антиоксидантной активности (АОА) является исследование кинетики ингибированного окисления в модельных системах, в частности при окислении метиллинолеата (ЛН) мицеллах. Ранее нами была исследована АОА ряда ароматических гидроксикислот в данной системе при pH 7,4 [1]. Установлено, что АОА гидроксикислот увеличивается в ряду: монофенолы < *o*-метоксифенолы < производные пирокатехина. В то же время галловая кислота (производное пирогаллола), как и сам пирогаллол, не тормозят окисление ЛН в исследованных условиях. Причиной этого являются побочные реакции фенолов (или феноксильных радикалов) с кислородом с образованием радикалов $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$:



Здесь QH_2 – молекула антиоксиданта, содержащая минимум две OH-группы (три в случае производных пирогаллола). При снижении pH среды уменьшается доля ионизированных форм антиоксиданта и, как следствие, вклад побочных реакций, протекающих по ион-радикальному механизму. Поэтому в настоящей работе исследовано влияние pH на АОА ряда гидроксикислот при окислении ЛН в мицеллах Triton X-100 (310 К).

При уменьшении pH происходит снижение скорости ингибированного окисления при фиксированной концентрации галловой кислоты (рис. 1, а), т.е. наблюдается увеличение АОА. Из кинетических кривых ингибированного окисления были определены параметры АОА (k_7 и f), представленные в табл. 1. При снижении pH увеличиваются как значения f , так и эффективные значения k_7 , т.е. эффективность ингибирования возрастает вследствие снижения доли побочных реакций. Увеличение эффективности антиоксидантного действия при снижении pH свидетельствует, что галловая кислота (или ее феноксильные радикалы) вступает в побочные реакции преимущественно в ионизированной форме (реакции в правом столбце на схеме).

Таблица 1 – Зависимость k_7 и f для галловой кислоты от pH среды

pH	$k_7 \cdot 10^{-2}$, л/(моль·с)	f
4,0	6,5	1,91
5,0	5,0	1,64
6,0	1,0	0,33

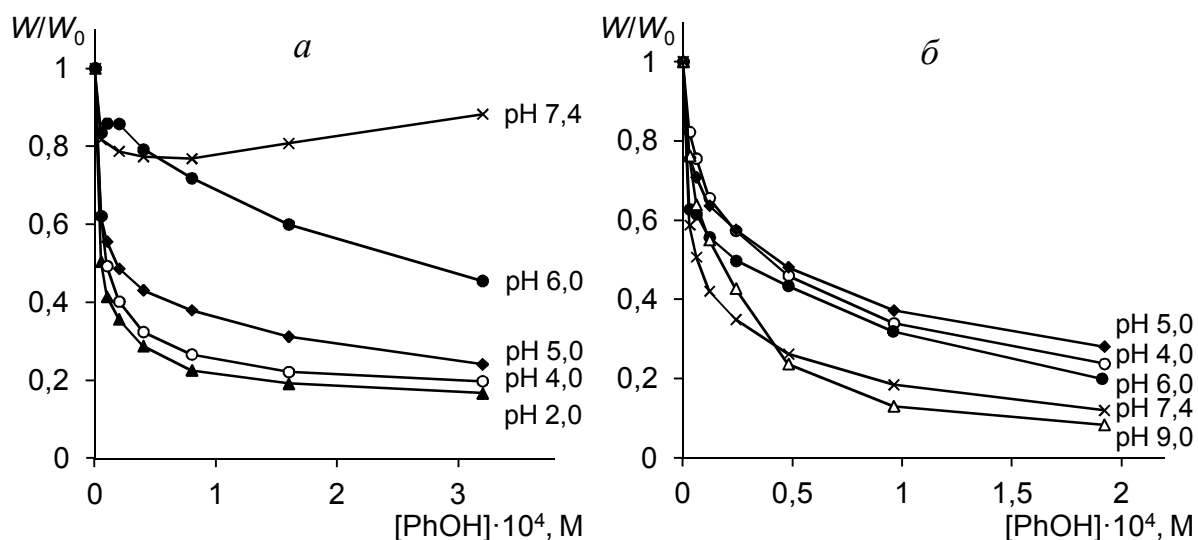
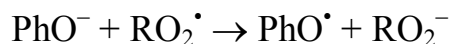


Рис. 1. Зависимость скорости окисления ЛН в мицеллах от концентрации галловой кислоты (а) и ванильной кислоты (б) при различных pH; [ЛН] = 0,01 М, [ААРН] = 0,004 М (инициатор), воздух, 310 К

Для некоторых гидроксикислот (метоксифенолов и производных пирокатехина) ранее было обнаружено, что значения k_7 в мицеллах оказались близки к значениям при окислении ЛН в гомогенной среде или превышали их [1]. Вероятной причиной является изменение механизма действия антиоксиданта: он может реагировать с радикалами не только в мицелле, но и в водной среде, в том числе и по ион-радикальному пути:



Скорость данного пути зависит от доли ионизированного антиоксиданта и, следовательно, от pH раствора. Установлено, что для ванильной кислоты (рис. 1б) с уменьшением pH происходит увеличение скорости ингибированного окисления (снижение АОА). При уменьшении pH от 7,4 до 4 степень торможения при $[\text{PhOH}] \sim 10^{-4}$ М падает в 2,5 раза. Подобные результаты получены и для протокатеховой и феруловой кислот. Уменьшение АОА данных фенолов при снижении pH согласуется с гипотезой о вкладе представленной реакции в механизм ингибирования.

Полученные результаты показывают сильное и неоднозначное влияние pH на АОА. Для галловой кислоты при снижении pH уменьшается вклад побочных реакций, вследствие чего АОА возрастает. Для некоторых

производных пирокатехина и метоксифенолов при снижении pH уменьшается вклад ион-радикального механизма в общее ингибирование, что приводит к снижению АОО. Таким образом, изменение pH среды является эффективным инструментом для изучения деталей механизма ингибированного полифенолами окисления ЛН в мицеллах.

1. Бородин Л. И., Тихонов И. В., Плисс Е. М. // Химическая термодинамика и кинетика: сборник научных трудов. Тверь, 2019. С. 81–82.

ПРОБЛЕМА НАИБОЛЕЕ ПОЛНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИДКИХ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ

Бутузова Л. Ф.¹, Сафин В. А.², Колбаса В. А.¹, Бутузов Г. Н.¹

¹ ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», Украина
E-mail: ludmila.lfb@yandex.ua

² Институт нефти и газа, Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия
E-mail: vsafin@sfu-kras.ru

Одним из возможных путей увеличения степени конверсии угля в жидкие и газообразные продукты, т.е. путей предотвращения реакций конденсации при пиролизе, является целенаправленное разрушение межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей. Это приводит к улучшению термопластичных свойств углей, увеличению выхода жидких продуктов и др. Высокую эффективность в этом направлении показывает способ алкилирования углей, при котором водород гидроксильных групп удаётся заменить на алкил.

В конце прошлого века был предложен новый метод метилирования углей – термохимоллиз, который предполагает обработку образца гидроксидом тераметиламмония в условиях быстрого нагрева (400–500 °С). Метод использовали для исследования биополимеров, лигнинов, гуминовых веществ, асфальтенов и бурых углей. Показано, что указанная обработка позволяет увеличить выход жидких продуктов пиролиза, препятствует разрушению кислородсодержащих групп, образует с продуктами деструкции простые и сложные эфиры.

Целью настоящей работы является изучение влияния алкилирования каменного угля гидроксидом тераметиламмония в условиях стандартного полукоксования на выход продуктов полукоксования и структурно-групповой состав полукоксов.

Для реализации поставленной задачи использовали следующие методы: алкилирование с последующим полукоксованием по ГОСТ 3168-93,

ИСО 647-74, элементный и технический анализы образцов (ГОСТ 12113-94, ГОСТ 27314-91, ГОСТ 11022-95); ИК-спектроскопия полукоксов.

В качестве объекта исследования использовали уголь шахты «Россия», характеристики которого приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика угля шахты «Россия»

Шахта	Технический анализ, %			Элементный анализ, % daf			
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	S _o	(N + O)
Россия	3,48	6,48	39,77	78,9	5,3	3,41	12,5

Исследуемый уголь подвергали предварительной обработке путем алкилирования 25%-ным раствором гидроксида тетраметиламмония (ТМА) в метаноле в соотношении 1:1 (на 10 г угля 10 мл раствора). Полученную смесь выдерживали 3–4 суток до полной пропитки раствором при комнатной температуре.

ТМА – четвертичное аммонийное соединение, которое используется как растворитель, поверхностно-активное вещество при синтезе ферромагнитных жидкостей, чтобы препятствовать слипанию её частиц.

ИК-спектры регистрировались в таблетке с бромидом калия (5%), использовали накопление сигнала и Фурье-преобразование.

Результаты, полученные при проведении лабораторного полукоксования исходного и алкилированного угля показали, что при введении тетраметиламмония интенсифицируются реакции деструкции ОМУ, наблюдается снижение выхода полукокса (с 69,19 до 57,85); значительное увеличение выхода смолы (с 16,00 до 29,68%) и газа (с 5,76 до 8,33). Это может свидетельствовать об уменьшении прочности межмолекулярных взаимодействий при замещении водорода кислых групп угля на группу (CH₃)₄NO- тетраметиламмония.

Результаты анализа ИК-спектров полукоксов показали, что предварительное алкилирование приводит к резкому увеличению (\approx в 2 раза) в них содержания алифатического водорода (2850–2955 см⁻¹) – результат замены водорода гидроксильных групп на алкил; уменьшается содержание ароматического водорода (\approx 3030 см⁻¹). В результате алкилирования появляется новая, не характерная для полукокса необработанного угля полоса в области 1232 см⁻¹, которая совместно с полосой 1054 см⁻¹ свидетельствует об образовании простых ароматических эфиров, а появление полосы при частоте 1744 см⁻¹ характерно для сложных эфиров. Следовательно, реакции этерификации и переэтерификации оказывают основное влияние на выход продуктов пиролиза.

В полукоксах практически отсутствуют карбоксильные группы, которые разлагаются в результате реакций декарбоксилирования.

Таким образом, в работе впервые показана эффективность предварительной обработки углей низкой стадии метаморфизма методом алкилирования для увеличения степени конверсии их органической массы в парогазовые продукты в условиях стандартного полукоксования.

ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ DRIFT-СПЕКТРОСКОПИИ

Бутузова Л. Ф.¹, Подройко И. В.¹, Шевкопляс В. Н.², Маринов С.³

¹ Донецкий национальный технический университет

² ГУ «ИНФОУ», Украина

³ Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Organic Chemistry,
Sofia 1113, Bulgaria

Существующие в настоящее время системы классификации углей основаны на данных технического, элементного, петрографического анализов, а также методах оценки спекаемости и коксуемости (которые характеризуются определенным субъективизмом), что явно недостаточно для характеристики структурных особенностей конкретного образца, прежде всего, для углей с высоким содержанием кислорода. Эти угли обладают высокой способностью образовывать ценные химические продукты. В современных условиях напряженного снабжения углеперерабатывающих предприятий сырьем и в связи с необходимостью оптимально использовать «химический потенциал» топлива, исключительную актуальность приобретает разработка структурно-химической классификации углей.

Цель работы: оценка структурно-группового состава изометаморфных пар углей Донецкого бассейна разных генетических типов по восстановленности марок Д, Г и Ж по их DRIFT-спектрам; выявление наиболее значимого параметра, отражающего изменения органической массы углей (ОМУ) разных типов при углефикации и сравнение его с общепринятыми критериями степени метаморфизма – показателем отражения витринита (R_o) и выходом летучих веществ (V^{daf}).

ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье и техникой диффузного отражения (DRIFT) дает возможность получать высокочувствительные спектры, несущие непосредственную информацию об отдельных структурных фрагментах ОМУ, которые отличаются большим разнообразием. DRIFT-спектры углей регистрировали на спектрометре “Bruker” FTS-7. Коррекцию базовой линии проводили с использованием компьютерной программы “Origin”.

Используя корреляционный анализ, был выявлен параметр – отношение интенсивностей полос поглощения I_{3300}/I_{1600} , который показывает относительное содержание $-\text{OH}/\text{C}=\text{C}$ групп в исследуемых пробах и наилучшим образом коррелирует с вышеупомянутыми критериями степени метаморфизма (рис. 1). Следовательно, среди функциональных групп наиболее значимые изменения происходят в отношении фенольных гидроксильных, связанных водородной связью, и их количественного соотношения с ненасыщенными фрагментами.

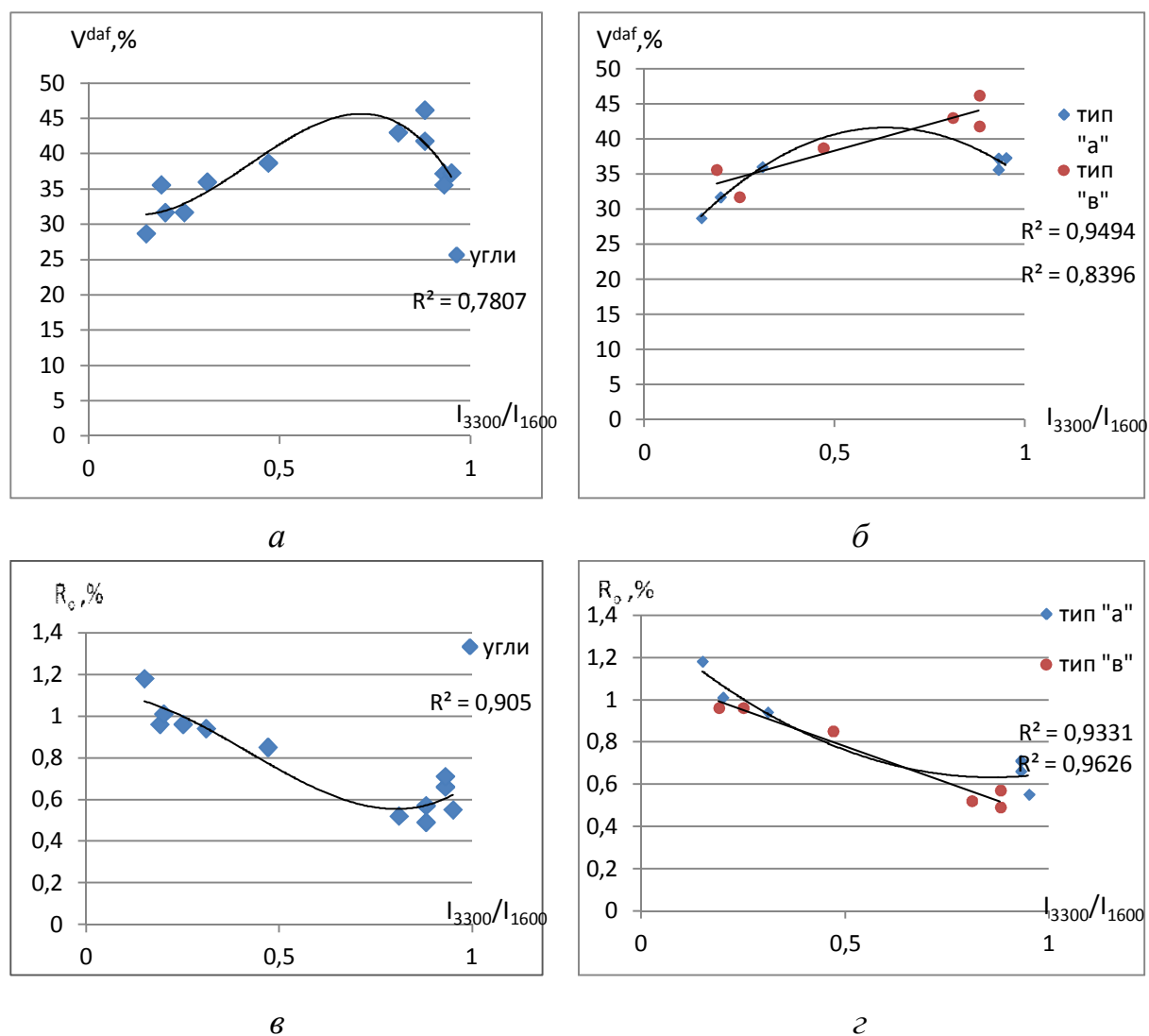


Рис. 1. Корреляционные зависимости между структурным параметром I_{3300}/I_{1600} и технологическими параметрами: а, б) выходом летучих веществ – V_{daf} ; в, г) показателем отражения витринита – R_c ; б, г) отдельно для углей типов «а» и «в»; а, в) – при совместной обработке

При раздельной обработке данных для углей типов «а» и «в» обнаруживаем более высокие значения коэффициента корреляции, чем при совместной обработке. Как видно из рис. 1, данные по восстановленным углям показывают более тесную корреляционную взаимосвязь с показателем

отражения витринита (R_o) в сравнении с маловосстановленными ($r=0,969$).
 $Y = -0,686x + 1,122$.

Аналогичным образом соотносятся рассчитанные статистические параметры для зависимости $V^{daf}=f(I_{3300}/I_{1600})$. В данном случае максимальное значение коэффициента корреляции $r=0,949$ относится к углям типа «а». $Y = -53,69x^2 + 68,19x + 19,94$.

Полученные уравнения свидетельствуют о наличии тесной зависимости функционального состава и классификационных параметров твердого топлива. Ценность нового показателя в том, что он отражает долю определенных структурных групп, входящих в состав макромолекулы угля, в то время как все показатели качества углей, используемые в Международной системе кодификации, являются эффективными (суммарными) величинами.

ПЛАТИНА- И РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АРЕНОВ

Быков А. В., Демиденко Г. Н.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: bykovav@yandex.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-08-00435)

Процессы гидрирования ароматических соединений широко используются в современной промышленности, являясь основой технологии облагораживания моторных топлив, гидрирования бензола до циклогексана в синтезе нейлона, гидрировании ароматических компонент в тонком органическом синтезе [1–3]. Типичными каталитическими системами гидрирования ароматических веществ являются катализаторы на основе никеля или платины на неорганической подложке. В качестве продуктов таких процессов обычно получают как продукты насыщения ароматического кольца, так и продукты раскрытия цикла.

Настоящая работа посвящена изучению каталитической системы на основе платины и рутения, стабилизированных в ароматической полимерной матрице, в процессе жидкофазного гидрирования бензола, нафталина и анилина.

Каталитические системы Pt/MN100 и Ru/MN100 были получены пропиткой по влагоемкости последовательно промытого ацетоном и дистиллированной водой сухого порошка MN100 (Purolite Inc.) или MN270 (Purolite Inc.) раствором гексахлороплатиновой кислоты или основного

хлорида рутения (IV). После пропитки полимер был высушен на воздухе при 70 °С. Восстановление систем проводили в токе газообразного водорода при 300 °С.

Гидрирование ароматического соединения производилось в изобарическом режиме в периодическом стальном реакторе-автоклаве производства Parr Instruments, снабженном магнитной мешалкой. В реактор засыпался катализатор $0,1000 \pm 0,0001$ г. После чего в него вносили расчетное количество бензола, нафталина или анилина и $40 \pm 0,1$ мл растворителя (гексан, додекан или пропанол-2). Реактор герметизировался, продувался азотом для удаления воздуха, после чего устанавливалось давление азота 5 Мпа. Задавалась скорость перемешивания 1500 об/мин, и реактор разогревался до выбранной температуры. После достижения выбранной температуры отбиралась нулевая проба реакционной смеси, реактор продувался водородом, и устанавливалось необходимое давление (1,5–7 Мпа). В ходе каталитического эксперимента в установленное время из реактора отбирали пробы катализата.

Катализаторы, протестированные в гидрировании бензола в гексане, можно расположить по активности в следующий ряд: Pt/MN270 \approx Pt/MN100 \gg Ru/MN100.

Гидрирование бензола протекает с 100% селективностью, оптимальные условия ведения процесса: температура 230 °С, давление водорода 50 атм, мольное соотношение бензол:платина 52650; наиболее активно процесс протекает в присутствии каталитической системы 2% Pt/MN100 в гексане.

Исследование каталитической активности систем в реакции жидкофазного гидрирования нафталина показало, что каталитическая активность уменьшается в ряду Pt/MN270 \approx Pt/MN100 \gg Ru/MN100.

Было установлено, что скорость расходования нафталина в среде гексана от температуры зависит не линейно: отмечен рост скорости реакции от 240 до 250 °С. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается уменьшение скорости превращения нафталина. Максимальная приведенная скорость наблюдалась при температуре 250 °С: 13,72 моль(нафталин)/(моль(Pt)*мин). Селективность по тетралину в выбранном диапазоне температур от 240 до 270 °С при 70% конверсии находится в пределах от 94 до 99% и имеет максимум также при 250 °С.

В случае жидкофазного гидрирования анилина, в ряду активностей металлов наблюдается обратная зависимость Ru \gg Pt, вне зависимости от типа исследованного растворителя. Наиболее активно процесс протекает в среде додекана, позволяя достичь интегральной селективности 94% по циклогексиламину при 50% конверсии субстрата в следующих условиях: давлении водорода 3 Мпа и температуре реакционной массы 150 °С.

Физико-химические исследования катализаторов 2%Pt/MN100 и 2%Ru/MN100 показали, что полимерная матрица каталитической системы остается стабильной и в ходе синтеза катализатора, и в ходе его

восстановления. При восстановлении платиносодержащей каталитической системы оксидно-гидроксидные формы платины частично восстанавливаются в металлическую платину, а обработка рутенийсодержащего катализатора газообразным водородом при 300 °С приводит к формированию фазы RuO₂.

1. Garba M. D., Galadima A. (2018). Catalytic hydrogenation of hydrocarbons for gasoline production. *J. Phys. Sci.*, 29 (2), 153–176. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.2.10>

2. Erofeev V. I., Khomyakov I. S., Egorova L. A. (2014). Production of high-octane gasoline from straightrun gasoline on ZSM-5 modified zeolites. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 48(1), 71–76. <https://doi.org/10.1134/S0040579514010023>.

3. Agarwal A. K., Gupta T., Bothra P., Shukla P. C. (2015). Emission profiling of diesel and gasoline cars at a city traffic junction. *Particuol.*, 18, 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.06.008>.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ УПРУГИХ СВОЙСТВ C14 ЛАВЕС ФАЗЫ Fe₂Mo

Васильев Д. А., Удовский А. Л.

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Москва, Россия

E-mail: vasilyev-d@yandex.ru audovskiy@imet.ac.ru

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530

Наличие C14 Лавес-фазы Fe₂Mo в системе Fe – Mo существенно ограничивает область стабильности оцк-растворов, богатых Fe. Экспериментальное получение термодинамических свойств (ТДС) в зависимости от температуры этой фазы представляет значительные трудности. Поэтому знание ТДС для C14 Лавес-фазы Fe₂Mo является важным для построения фазовых диаграмм бинарной и тройных (например, Fe-Cr-Mo), в частности, для создания ферритных сталей. Применение квантово-механических расчетов для C14 Лавес-фазы Fe₂Mo важно не только для энергии (и энтальпии) образования основного состояния, но и температурной зависимости ТД потенциала Гиббса в зависимости от температуры. Для ее получения хотя бы в гармоническом приближении нужно рассчитать температуру Дебая этой фазы, чему будет способствовать знание объемного модуля упругости этой фазы. В [1–2] был предложен метод расчета полной энергии и объемного модуля упругости в зависимости от параметров кристаллической решетки тетрагональной структуры C14 фазы Fe₂Mo.

Матрица деформации, сохраняющая объем, для расчета модуля упругости C44 была взята из работы [3]:

$$D_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix},$$

Таблица 1 – Квантово-механические расчеты упругих свойств Лавес-фазы C14 типа

Лавес-фаза, C14	B, Гра эта работа	B, Гра лит	C44 эта работа	C44 лит
Fe	149.63		69.75	
Fe ₂ Mo	236.4		62.4	
Mo	232.5		46.344	
Al ₂ Hf	117	124 [1]	94.14	94.1 [4]
Al ₂ Zr	112.5	115 [1]	94.3	87 [4]
Mg ₂ Ca	29.22	29.43 [2]	15.89	14.32 [5]

В качестве теста использованной в нашей работе методики расчета проведено сопоставление рассчитанных результатов сдвиговых модулей упругости C44 для монокристаллов со структурой C14 химических соединений Al₂Hf, Al₂Zr и Mg₂Ca, проведенного в нашей работе (2 и 4 столбики в таблице) и результатов расчетов этих же соединений, проведенных в работах [4–5] – (столбики 3 и 5 таблицы). Видно хорошее согласие рассчитанных объемных модулей упругости (B), а также и сдвиговых модулей упругости C44. Новыми результатами являются рассчитанные в нашей работе значения объемных и сдвиговых модулей упругости для метастабильных C14 фаз чистых компонентов Fe и Mo, а также стабильной C14 фазы интерметаллического соединения Fe₂Mo.

1. Удовский А. Л. Восьмая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”. Тверь, 2018. С. 384–385.
2. Udovsky A. Abstracts XVIth IUPAC, HTMC, July 2–6, 2018, Yekaterinburg, Russia. P. 46.
3. Ravindran P., Lars Fast P. A. Korzhavyi and B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson. J. Appl. Phys., 84, 9 (1998) 4891–4904.
4. Wen-Cheng Hu et al. Computation Materials Science 83 (2014) 27–34.
5. Pingli Mao. Journal of Magnesium and Alloys 1 (2013) 256–262.

ТЕПЛОВОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИК С ПОЛИМОРФНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Вердиева З. Н.¹, Солтанмурадова З. И.², Вердиев Н. Н.^{1,2}

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
Объединённого института высоких температур РАН, г. Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

E-mail: verdieva.z@mail.ru

Солевые эвтектические смеси из галогенидов, сульфатов и хроматов щелочных металлов обладают рядом ценных свойств: высокие значения величин энтальпий фазовых переходов; хорошая тепло- и электропроводность; малая вязкость; низкая летучесть; широкий диапазон кристаллизации. В связи с этим эвтектические смеси применяются во многих отраслях промышленности, в частности, используются в устройствах, запаасающих тепловую энергию. Теплоаккумулирующие устройства востребованы в гелио- и ветроэнергетике для сглаживания пиков поступления и потребления электроэнергии. Требованиям, предъявляемым к рабочим телам теплоаккумулирующих устройств, соответствуют эвтектические смеси на основе фторидов, хлоридов, бромидов и сульфатов лития и натрия (табл.). Исходя из термодинамических характеристик и обзора граничных элементов системы $\text{Li,Na//F,Cl,Br,SO}_4\text{,CrO}_4$, с целью поиска энергоёмких невариантных составов, способных запасать тепловую энергию, следует, что эвтектические смеси на их основе способны аккумулировать тепловую энергию в диапазоне 550–996 °C [1, 2].

Таблица – Термодинамические и термические свойства исходных реактивов

Исходные реактивы	Плавление		Полиморфные превращения		Литература
	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta mH, \text{кДж/моль}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta fпH, \text{кДж/моль}$	
LiF	848,9±1	27,070±0,209	–	–	3, 4
LiCl	610±2	19,748±0,209	–	–	
Li ₂ SO ₄	858±3	9,330±0,627	575±3	25,522±0,627	
NaF	996±1	33,472±0,209	–	–	
NaCl	801±1	28,200±0,209	–	–	
Na ₂ SO ₄	884±1	23,430±0,418	241±2	10,920±0,627	
Na ₂ CrO ₄	794±2	24,685±0,418	423±2	9,623±0,209	
NaBr	747±2	26,233±0,209			

Следует отметить, что функциональные материалы для теплового аккумулирования целесообразнее подбирать из ингредиентов с

полиморфными переходами (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CrO_4), так как к эффекту фазового перехода (твердое тело – жидкость) добавляется и эффект полиморфного превращения. На рисунке представлена термограмма ДСК невариантного состава исследованной нами системы NaCl – NaBr – Na_2CrO_4 , кристаллизующейся при 555°C , с энтальпией плавления $81,18 \text{ Дж/г}$ и полиморфного превращения при 423°C , соответствует $37,29 \text{ Дж/г}$.

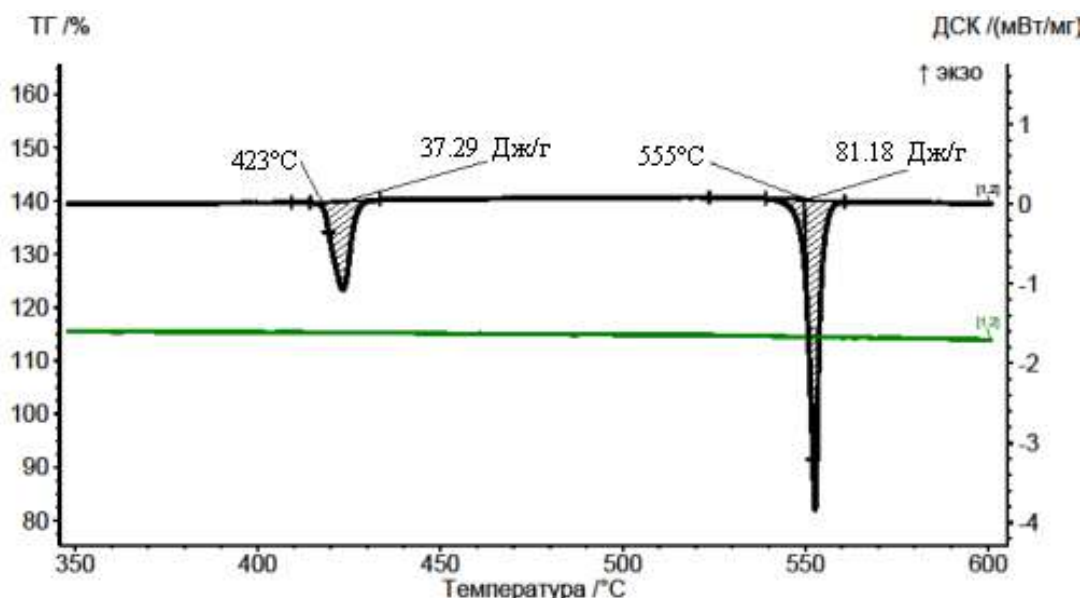


Рис. Термограмма ДСК невариантного состава системы NaCl – NaBr – Na_2CrO_4

Выявление эвтектических смесей с ингредиентами, обладающими полиморфными превращениями, расширяет интервал аккумулирования и увеличивает количество запасаемой тепловой энергии.

1. Вердиев Н. Н., Алхасов А. Б., Вердиева З. Н., Мусаева П. А., Егорова Е. М., Кондратюк И. М. Стабильный тетраэдр LiF – Li_2SO_4 – NaCl – Na_3FSO_4 четырехкомпонентной взаимной системы Na,Li//F,Cl,SO_4 // Вестник Тверского государственного университета. 2019. № 3. С. 31–45.

2. Вердиева З. Н., Алхасов А. Б., Вердиев Н. Н., Рабаданов Г. А., Арбуханова П. А., Искендеров Э. Г. Фазовые равновесия в системе $(\text{LiF})_2$ – Li_2CO_3 – Li_2SO_4 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, вып. 1. С. 20–25.

3. Быковская А. С., Светлов Д. В. Химические реактивы и высокочистые химические вещества: каталог. 4-е изд., пер. М.: Росхимреактив, 2005. 576 с.

4. База данных. Термические константы веществ. Ин-т теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl.show=welcome.html> (дата обращения: 08.01.2020).

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ ПЛАТИНЫ(II), ПАЛЛАДИЯ(II) И РТУТИ(II)

Волкова Л. К.¹, Онейда Й. А.^{2,3}

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, г. Киев, e-mail: volkovalk@gmail.com

² Отделение физико-химии горючих ископаемых ИнФОРУ НАН Украины

³ Донецкий национальный университет им. В. Стуса, г. Винница, Украина

Активация связи С–Н алканов берет свое начало от системы Шилова, $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, основанной на комплексах платины(II) и платины(IV). В лаборатории Рудакова [1] изучены кинетика и механизм превращений насыщенных углеводородов (RH) в системе Pt(II)–Pt(IV)– H_2O , а также в сернокислотных растворах окислителей и металлокомплексов при температуре до 100 °С. Периана [2], Сен и другие исследовали активацию связи С–Н при более высокой температуре, (160–250) °С.

В данной работе проанализировано влияние кислотности среды на константы скорости реакций RH с комплексами платины, палладия и ртути в растворах (80–98)% H_2SO_4 при температуре (T) 75, 90, 160, 180 °С, для описания которого применили уравнение:

$$\lg k = C_0 - m_0 \times H_0, \quad (1)$$

где k – константа скорости; H_0 – функция кислотности Гаммета, характеризующая способность растворов протонировать комплексы.

Оказалось, что комплексы переходных элементов ($\text{L}_n\text{M}-\text{X}$, где $\text{M} = \text{Pt(II)}, \text{Hg(II)}, \text{Pd(II)}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, $\text{L}_n = \text{HSO}_4^-$) в растворах $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 80\%$ с заметной скоростью окисляют при 90 °С n -алканы не ниже $n\text{-C}_3\text{H}_8$, метан не активируется; при $T \geq 160$ °С все алканы, в том числе и CH_4 .

В таблице представлены системы, условия проведения в них реакций и величины наклона m_0 , рассчитанные из уравнения (1) при использовании значений H_0 как для реакций при 90 °С, так и при 160, 180 °С.

Известно, что при нагревании соединений Pt(IV) с H_2SO_4 до 100 °С образуется димерный анион $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, в котором ионы Pt(III) связаны друг с другом лигандами SO_4^{2-} . В системе Pt(III)–(86–93)% H_2SO_4 в реакции изобутана ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) при 90 °С найдена величина наклона $m_0=1$, которая согласуется с тем, что «непосредственный окислитель» или активная частица есть однократно протонированная платина(III).

В системе “Periana-Catalytica”, $(\text{bpyr})\text{Pt(II)Cl}_2\text{--H}_2\text{SO}_4$, предложенной для активации CH_4 , дипиримидиновый (bpyr) лиганд позволяет сохранять окисленное состояние Pt и, за счет своего протонирования, увеличивать ее электрофильность. При 75 °С наблюдаемая константа скорости обмена

H/D метана в Pt(брум)(SO₄)–(84% D₂SO₄–6% олеум) возрастает в ~20 раз [2]. При 160 °С начальная скорость окисления этана растет от 0,06·10^{–6} до 9,7·10^{–6} М·с^{–1} с ростом [H₂SO₄] от 84 до 98% [3], что отвечает $m_0 \sim 1$.

Таблица – Влияние кислотности среды на реакции алканов и циклоалканов в сернокислотных растворах Pt(II), Hg(II), Pd(II) при 75, 90, 160 и 180 °С

Комплексы	T, °С	[H ₂ SO ₄], мас. %	RH	m_0
Pt(III); Pt(II); [3] Konnick M.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. 136. №28. P. 10085.				
Сульфаты Pt(III)	90	86–93	2-метилпропан [1]	1,0
Pt(брум)(SO ₄)–D ₂ SO ₄	75	84–6 % олеум	обмен H/D метана [2]	
(брум)Pt(II)Cl ₂	160	84–98	этан [3]	~1
Hg (II)				
HgSO ₄	90	87–93	метилциклопентан [1]	~3
Hg(II)	180	96	Нет данных	–
Pd(II); [4] Zerella M., Kahros A., Bell A.T. // J. Catalysis. 2006. 237. P. 111.				
PdSO ₄	90	86,7–96	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , 2-метилбутан [1]	0,9–1,0
		80–95	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ , 2,2,4-ТМП [1]	1,2–1,4
Pd(OSO ₃ H) ₂	180	80–96	CH ₄ :O ₂ =(13-27):(0-10) [4]	0,9

Для HgSO₄ при 90 °С на примере реакции метилциклопентана получено значение $m_0 \sim 3$, что согласуется с представлениями о катализе ртутью(II) в серной кислоте при участии не менее 2-х молекул H₂SO₄ [5].

В палладиевой системе при 90 °С для изобутана и изопентана $m_0 \sim 1$, для циклогексана и 2,2,4-триметилпентана (2,2,4-ТМП) m_0 несколько выше.

При 180 °С в реакции метана с Pd(II) образуются метилбисульфат CH₃OSO₃H, оксид углерода CO и уксусная кислота CH₃COOH. С помощью добавок O₂ к CH₄ соотношение [Pd²⁺]/[CO] было таким, при котором удалось катализировать окислительное присоединение CO и получить уксусную кислоту из двух молекул CH₄ без добавок CO [4]:



Из зависимости выхода CH₃COOH с ростом кислотности получено $m_0 \sim 0,9$.

Для превращений CH₄ предложено [2–4] образование метанового комплекса за счет координации М с HSO₄[–] и последующих внутрисферной замене HSO₄[–] на метан (Pt и Hg), либо межмолекулярной реакции М с CH₄ (Pd). Взаимодействие связи С–Н метана с центром М по механизму электрофильного замещения и «нуклеофильная атака» частицами серной кислоты ведут к отщеплению H⁺ и образованию комплекса [CH₃MHSO₄], гетеролиз которого по связи [CH₃–М]⁺, при отсутствии свободных радикалов или карбокатионов, дает продукт CH₃OSO₃H. В отличие от Pt(II) и Hg(II), взаимодействие Pd(OSO₃H)₂ с CH₃OSO₃H ведет к CO, который в реакции с [CH₃PdHSO₄] присоединяется по связи PdCH₃, образуя

комплекс $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Pd}(\text{OSO}_3\text{H})$. Последний, реагируя с H_2SO_4 , дает уксусную кислоту.

Близкие величины m_0 в реакциях RH с платиной и палладием могут свидетельствовать о близкой природе их активных частиц при разных T .

1. Гончарук Г. А., Камалов Г. Л., Ковтун В. В., Рудаков Е. С., Яцимирский В. К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. К.: Наукова думка, 2002.

2. Periana R. A. et al. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. 220. P. 7.

3. Konnick M.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. 136. №28. P. 10085.

4. Zerella M., Kahros A., Bell A.T. // J. Catalysis. 2006. 237. P. 111.

5. Kazansky V. B., Senchenya I. N. // J. Mol. Catal. 1992. 74. P. 257.

РАЗДЕЛЕНИЕ СОРБЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Волчкова Е. С., Никольский В. М.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: lenacucurbita@mail.ru

Эффективность расщепления рацематов органических соединений в значительной мере определяется структурой и дентатностью лигандной части сорбента, например, состоящего из сополимеров стирола с иммобилизованной иминодиуксусной кислотой или с подобными аминокарбоксильными лигандами [1].

Сорбционная емкость полученного нами комплексообразующего сорбента [2] в 2 раза выше сорбционной емкости упомянутого выше сорбента. У созданного сорбента активный слой представляет собой иммобилизованный комплексон иминодиянтарная кислота (ИДЯК).

Закрепленный лиганд ИДЯК, благодаря высокой гидролитической и окислительно-восстановительной устойчивости, образует прочные комплексы с металлами в нейтральной и кислой средах благодаря высокой дентатности (четыре карбоксильных и одна аминная группировки).

В связи с расширением применения оптических изомеров проблема разделения сорбентов становится одной из важнейших. При создании сорбентов важны два фактора: чистота химического вещества и структура хирального изомера. Одним из распространенных и перспективных методов, включающих в себя количественное разделение в ходе анализа изомеров, является хроматографический метод анализа (хиральная хроматография).

Изменение пространственного расположения одних и тех же групп атомов в молекуле биологически активного вещества имеет такие же значительные последствия, как и изменение химической природы этих групп. Изучение взаимосвязи таких стерических изменений с физиологической активностью молекулы позволяет с помощью стереоспецифичных методик синтеза получать лекарственные препараты, которые обладают наименьшей токсичностью и наибольшей эффективностью.

1. *Рогожин С. В., Ямсков И. А., Пушкин А. С. и др. // Известия АН СССР. Серия химическая. 1976, № 10. С. 2378.*

2. *Волчкова Е. С., Никольский В. М., Логинова Е. С., Толкачева Л. Н. // № 2585020, опубл. 27.05.2016 г. «Способ получения комплексообразующего сорбента».*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕННОГО БРЭГГОВСКОГО ОТРАЖАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs/AlGaAs

Воропаев К. О.^{1,2}, Прохоров А. Ю.¹, Селезнев Б. И.²*

¹ АО «ОКБ-Планета»

² Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Россия

E-mail: kirill.voropaev@novsu.ru

Распределенный брэгговский отражатель (РБО) представляет собой набор ультратонких (от десятков до сотен нанометров) слоев из прозрачных на заданной длине волны материалов с периодически меняющимся показателем преломления n . Оптические толщины слоев подбираются таким образом, чтобы при падении света на такую структуру возникающая интерференция для отраженных от границ раздела сред лучей приводила бы к их взаимному усилению. В результате в определенном диапазоне длин волн такая многослойная структура начинает очень эффективно отражать свет, несмотря на то, что каждый ее слой в отдельности прозрачен. Принцип такого распределенного отражателя используется в вертикально-излучающих лазерах (ВИЛ) [1].

Для ВИЛ широко используется РБО, состоящий из последовательности двух чередующихся слоев с различными показателями преломления $n_1(\text{GaAs})$ и $n_2(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As})$ [2]. Важным этапом в технологии ВИЛ является микропрофилирование структуры РБО при помощи процессов травления.

Для травления полупроводниковых соединений на основе GaAs широко используется метод плазмохимического травления в хлорсодержащей среде [3].

Экспериментальные процессы травления проводились на подложках GaAs, содержащих эпитаксиальную гетероструктуру РБО, включающую в себя 20 пар чередующихся слоев GaAs/ $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$. Предварительно на поверхности пластин формировалось маскирующее покрытие на основе пленки SiO_2 , полученной методом химического осаждения из газовой фазы. Для проведения операции травления использовалась установка плазмохимического травления в индуктивно-связанной плазме Sentech SI 500. Рабочими газами являлись BCl_3 , Cl_2 , Ar. Возбуждение плазменного разряда осуществлялось емкостным источником (RF) и источником индуктивно-связанной плазмы (ICP). Процессы травления проводились при различных мощностях источников, а также были опробованы различные газовые смеси. Режим травления РБО должен обеспечивать вертикальность боковых стенок мезы, а также не должно наблюдаться переосаждение продуктов реакции на поверхность образца.

На рис. 1 приведены фотографии некоторых экспериментальных образцов, полученные при помощи метода растровой электронной микроскопии (РЭМ).

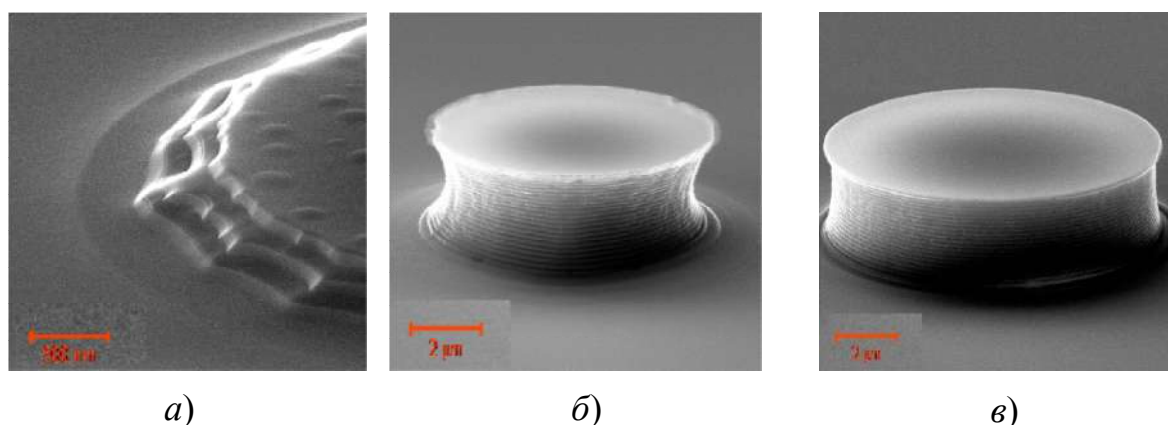


Рис. 1. РЭМ фотографии вытравленного в РБО микрорельефа:

- а) BCl_3 -20 sccm, RF=50 Вт, ICP=300 Вт, $P=0,5$ Па;
- б) Ar-18 sccm, Cl_2 -5 sccm, RF=50 Вт, ICP=100 Вт, $P=0,5$ Па;
- в) BCl_3 -10 sccm, Cl_2 -3, RF=50 Вт, $P=0,25$ Па.

При травлении в плазме чистого BCl_3 (рис. 1, а), ввиду сильной бомбардировки образца тяжелыми ионами BCl_3 , BCl_2 и BCl , образующимися в плазме при диссоциации молекул BCl_3 [4], стравливается не только маска SiO_2 , но и ряд отражающих слоев РБО. Режим травления в хлоре с аргоном (рис. 1, б) характеризуется высокой химической составляющей, что приводит к изотропному характеру травления и, как результат, искажению стенок мезы за счет бокового

подтрав. Наилучший результат обеспечивает режим, соответствующий рис. 1, в. Удачное сочетание умеренного анизотропного реактивно-ионного травления частицами BCl_n ($n=1, 2, 3$) с небольшой долей химического травления атомами хлора обуславливает хорошую форму мезы РБО с практически вертикальными стенками и сохранившейся маской.

Таким образом, использование газовой смеси $10\text{BCl}_3/3\text{Cl}_2$ при плазмохимическом травлении РБО на основе $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ является наиболее перспективным для получения микрорельефа хорошего качества при производстве ВИЛ.

1. *Michalzik R.* Fundamentals Technology and Applications of Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers // Springer Series in Optical Sciences. 2013. Vol. 166. P. 24–27.

2. *Sirbu A., Iakovlev V., Mereuta A., Caliman A., Kapon E.* Wafer-fused heterostructures: application to vertical cavity surface-emitting laseremitting in the 1310 nm band // Semicond. Sci. Technol. 2011. Vol. 26. P. 2.

3. *Lima W. T., Baeka I. G., Junga P. G.* Investigation of GaAs Dry Etching in a Planar Inductively Coupled BCl_3 // Plasma Journal of The Electrochemical Society. 2004. Vol. 151 (3). P. 163–166.

4. *Ефремов А. М., Шабадаров С. С.* Кинетические характеристики процессов под действием электронного удара в BCl_3 // Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, вып. 3. С. 32.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПРОВОЛОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ПРЕДПРОБОЙНОГО АНОДИРОВАНИЯ

Врублевский И. А.¹, Чернякова К. В.², Муратова Е. Н.³, Мошников В. А.³

¹ Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

² Государственный научный институт Центр физических наук
и технологий, LT-02300, Литва, Вильнюс, пр. Саванорю 231

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), Россия
E-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020

При проведении многих реакций и особенно гетерогенных важно обеспечить как можно большую площадь контактной поверхности реагирующих веществ. Это относится как к химической технологии, так и

к сенсорике, а также требуется во многих других областях науки и техники [1, 2]. Так, например, при оценке каталитической активности катализатора скорость реакции и константу скорости относят к единице площади поверхности катализатора. Основным типом материалов, которые используются в качестве носителя катализатора, являются пористые материалы из-за их высокой удельной площади поверхности. Но поскольку химические технологии постоянно совершенствуются, чаще ставятся задачи по увеличению площади поверхности материала и по получению пористых материалов с особыми свойствами.

Пленки пористого анодного оксида алюминия благодаря уникальной самоорганизованной упорядоченной структуре пор и своим электронным, оптическим и химико-физическим свойствам находят широкое применение в нанотехнологии для создания мембран, нановолокон, композитных материалов и оптических структур [3–6].

В данной работе представлен новый подход по использованию процессов анодирования алюминия для решения задач нанотехнологий, нацеленных на формирование нанопроволок из оксида алюминия [7, 8].

Пористое анодирование осуществлялось в электролитах на основе различных кислот: серной, щавелевой и фосфорной, в двухэлектродной ячейке с Pt катодом. При использовании 1.8М водного раствора серной кислоты синтез нанопроволок проводился при напряжении 22 В и температуре 18 °С в течение 20 с. Во втором случае при использовании 0,3 М водного раствора щавелевой кислоты напряжение анодирования линейно увеличивалось от 0 до 100 В со скоростью 0,5 В с⁻¹ при (15,0 ± ± 1). 0,1) °С. Затем процесс анодирования проводили в потенциостатическом режиме в условиях больших токов и локального нагрева. При анодировании в 0,2 М водном растворе фосфорной кислоты напряжение составляло 120 В, а температура процесса была не выше 5 °С.

Полученные результаты показывают, что в процессе анодирования алюминия одновременно с ростом пористого анодного оксида имеет место формирование нанонитей оксида алюминия на его поверхности.

Анодные пленки, полученные в щавелевой кислоте, характеризовались диаметром пор 86 ± 1 нм, диаметром ячейки и межпористым расстоянием $212 \pm 8,5$ и 184 ± 8 нм, соответственно. В свою очередь, пленки, полученные в электролите на основе ортофосфорной кислоты, имели диаметр пор 220 ± 5 нм, диаметр ячейки 250 ± 10 нм и межпористое расстояние 50 ± 7 нм. Параметры пористой структуры в электролите на основе серной кислоты были следующие: диаметр пор $16 \pm 0,5$ нм, диаметр ячейки $66,3 \pm 1$ нм и межпористое расстояние $57,7 \pm 1$ нм.

Как известно, стенки пор и барьерный слой анодного оксида алюминия состоит из внешнего слоя рыхлого оксида алюминия, содержащего остатки анионов электролита и внутреннего плотного слоя относительно чистого Al_2O_3 . Наиболее толстый внутренний слой анодный

оксид имеет у границ с тремя соседними порами. Поэтому формирование нанонитей Al_2O_3 имеет место в этих областях, характеризующихся относительно высокой устойчивостью к химическому растворению при высоких напряжениях анодирования.

Анализ СЭМ изображений нанонитей с помощью программы ImageJ позволил определить, что нити анодного оксида алюминия в случае щавелевой кислоты имеют диаметр около 20 ± 2 нм и длину около $6 \pm 0,5$ мкм.

1. *Spivak Yu. M. et al.* J. of Nanomater. 2629582. 2016.
2. *Muratova E. N. et al.* Petrol. Chem., 59, 822. 2019.
3. *Matyushkin L. B., Muratova E. N., Panov M. F.* Micro & Nano Lett., 12, 100–103. 2017.
4. *Chernyakova K. V. et al.* IOP: Conf. Series. 1121, 012010. 2018.
5. *Muratova E. N. et al.* Inorg. Mater. 2018, 54 (6), 593. 2018.
6. *Muratova E. N. et al.* Glass Phys. and Chem. 43, 163. 2017.
7. *Sun X. X. et al.* Appl Phys A., 98, 263. 2010.
8. *Adeghpour-Motlagh M. et al.* J. of Mater. Eng and Perform 23, 2007. 2014.

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ/ВОЗДУХ

Высоцкий Ю. Б.¹, Карташинская Е. С.^{1,2}

¹ Донецкий национальный технический университет, Украина

² Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко, Донецк, Украина

E-mail: elenafofmina-ne@yandex.ru

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ рассчитаны термодинамические параметры образования смешанных пленок алифатических аминов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ и карбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n = 6\text{--}16$). На основе параметров малых кластеров построена аддитивная схема, позволяющая оценить термодинамические параметры образования 2D-пленок двух типов: 2D-пленка 1, в которой молекулы компонента с меньшей мольной долей одиночно распределены среди молекул второго компонента, с наличием так называемой смеси компонентов на молекулярном уровне, и 2D-пленка 2 доменной структуры, которая состоит из отдельных участков одноименных компонентов, «сшитых» между собой. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1) взаимодействия карбоновая кислота – амин носят синергетический характер, который наиболее ярко проявляется в эквимольных смесях компонентов с одинаковой длиной цепи;

2) возможно конкурентное образование двух типов смешанных пленок в зависимости от длин цепей аминов и карбоновых кислот. Смешанные пленки с одиночным распределением одного из компонентов среди молекул другого будут преимущественно образовываться, если разница длин углеводородных цепей ПАВ составляет не более 5 метиленовых фрагментов;

3) предельное содержание карбоновых кислот при этом не должно превышать 66,7% мол.

Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, указывающими на наличие между карбоновыми кислотами и аминами более энергетически выгодного взаимодействия, позволяющего получать стабильные смешанные пленки этих ПАВ.

1. Kartashynska E. S., Vysotsky Yu. B., Vollhardt D., Fainerma V. B., Zakharov A. Yu. // J. Phys. Chem. C 2020, 124, 1544–1553.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Гаджиназарова М. М., Чалов К. В.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: tschalov_k@mail.ru

В данной работе проведено исследование свойств термической устойчивости полиэтилена методом термогравиметрии при различных температурах нагрева. Термогравиметрия – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Моделирование процесса деструкции проводилось методом Озава-Флинн-Уолла и модель-независимым методом.

При помощи термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия), которые используются для измерения изменения массы образца как функции времени или температуры, были получены термогравиметрические кривые нагрева полиэтилена при скоростях 2,5 K/min; 5 K/min; 7,5 K/min и 10 K/min.

По полученным термогравиметрическим кривым проводился изоконверсионный анализ экспериментальных данных (строились графики в соответствующих координатах для оценки энергии активации) по методу Озава-Флинн-Уолла.

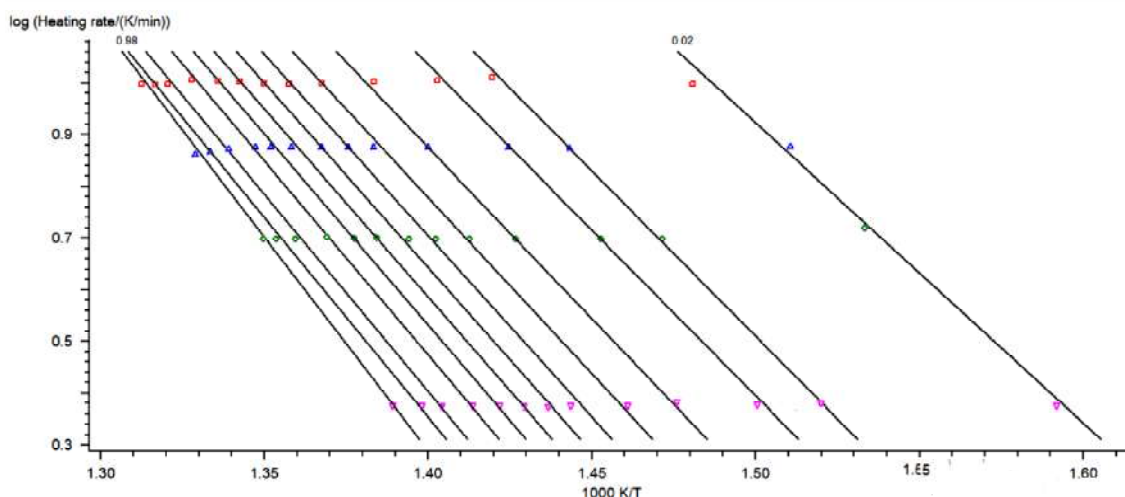


График оценки энергии активации полиэтилена по методу Озавы-Флинн-Уолла

Модель-независимыми методами были определены кинетические параметры Аррениуса процесса разложения полиэтилена и определен механизм процесса. Механизм является формальным, так как включает множество первичных и вторичных реакций деструкции.

1. Kaisersberger E., Opfermann J. // *Thermochimica Acta*. 1991. Vol. 187. P. 151–158.
2. Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et al. // *Thermochimica Acta*. 2000. Vol. 355, N 1–2. P. 125–143.

ВЛИЯНИЕ ϵ -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ЛИЗИСА КЛЕТОК *MICROCOCCLUS LUTEUS*, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КУРИНЫМ ЯИЧНЫМ ЛИЗОЦИМОМ

Гасанова Д. А.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

E-mail: sova-sipuha@hotmail.com

Показано влияние ϵ -аминокапроновой кислоты на кинетические параметры реакции разрушения клеточной стенки бактерий *Micrococcus luteus*, катализируемой куриным яичным лизоцимом. В интервале pH 7–9 активность лизоцима на субстрате *M. Luteus* изменяется немонотонно в зависимости от концентрации ϵ -аминокапроновой кислоты; зависимость имеет вид кривой с минимумом при 0,3–0,4 мМ эффектора. Общий вид кривой указывает на пороговую зависимость скорости лизиса клеток от концентрации эффектора.

Каталитическая константа реакции лизиса клеток *M. Luteus* (при pH 8,5) резко возрастает в интервале концентрации эффектора 0,3–0,4 мМ до 160% значения, достигаемого в отсутствие эффектора, затем падает до исходного уровня в интервале 0,4–0,8 мМ ϵ -аминокапроновой кислоты.

Константа Михаэлиса катализируемой лизоцимом реакции также изменяется немонотонно в зависимости от концентрации эффектора и имеет максимум при 0,3 мМ ϵ -аминокапроновой кислоты, достигая ускорения в 2,8–3 раза по сравнению с константой Михаэлиса в отсутствие фермента.

В присутствии ϵ -аминокапроновой кислоты изменяется также зависимость активности лизоцима от pH; отклонения pH-профиля активности от вида, наблюдаемого в отсутствие эффектора, наблюдаются в интервале pH 6–10. Оптимумы активности при всех исследованных концентрациях ϵ -аминокапроновой кислоты расположены в слабощелочной области, но наблюдаются некоторые колебания. Вычислены эффективные константы диссоциации ионогенных групп активного центра фермента.

Сложный и немонотонный характер зависимостей кинетических констант катализируемой реакции от концентрации эффектора показывает, что влияние ϵ -аминокапроновой кислоты на ферментативную реакцию лизиса клеток *M. Luteus* включает несколько различных взаимодействий эффектора с ферментом и, возможно, субстратом.

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ As-Te В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

Герасимов Н. В., Захаров М. А.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Россия

E-mail: Gierasimov.n@mail.ru

На основе обобщенной решеточной модели, используя метод нелинейных преобразований концентрационных осей [1], исследованы фазовые равновесия в бинарном растворе As-Te с учетом «объемных» эффектов и парных взаимодействий. Построена диаграмма состояния системы As-Te в широком интервале температур и составов, проведено сравнение с экспериментальными данными.

1. Захаров М. А. ФТТ. 2007. Т. 49, вып. 12. С. 2204–2208.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ (II) С ГЛИЦИНОМ, L-МЕТИОНИНОМ И L-ТРИПТОФАНОМ

Голованова О. А., Томашевский И. А.

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия

E-mail: golovanoa2000@mail.ru

При взаимодействии с ионами металлов аминокислоты могут образовывать комплексы, устойчивость которых может определять скорость обменных процессов. В определенных случаях образование таких комплексов и их устойчивость играет в организме человека как отрицательную, так и положительную роль. По этим комплексам чаще всего в литературе приводятся статьи, где подробно исследованы комплексы кальция (II) с одной аминокислотой. Малое количество системных исследований связано с тем, что ионы кальция, как и ионы металлов ПА группы, являются относительно слабыми комплексообразователями, а аминокислоты являются стерически объемными лигандами, и их координирование по ионам кальция (II) может быть затруднено. Соответственно, для проведения детального и комплексного исследования по установлению характеристик комплексообразования ионов кальция (II) с аминокислотами необходима разработка алгоритма, который предполагал бы чувствительное, точное и селективное определение характеристик данных комплексов.

Спектры регистрировали на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 190–370 нм (холостой раствор – бидистиллированная вода) в кювете с толщиной светопоглощающего слоя $l = 1,0$ см. Полученные спектры обрабатывали с использованием хемометрического метода множественной линейной регрессии (МЛР).

По найденным концентрациям всех участников комплексообразования рассчитываются общие константы устойчивости. При решении этой задачи метод МЛР предполагает пересчет всех возможных частиц на частицы одного типа. Поскольку аминокислоты являются стерически объемными лигандами и их координирование с ионами кальция (II) при подходе сразу нескольких молекул затруднено, при расчете и обсуждении результатов учитывается состав комплексов 1:1.

По установленным коэффициентам молярного поглощения ε и фактическим спектрам поглощения смесей были рассчитаны истинные равновесные концентрации каждого участника реакции комплексообразования для всех рабочих смесей. На этом этапе программа корректирует значение константы, поскольку идет перебор значений относительно оптической плотности спектров и молярных коэффициентов всех участников реакции на каждой длине волны исследуемого диапазона.

Таким образом, сводится баланс найденных концентраций и сравнивается с тем, что было введено изначально в рабочие растворы. Путем подбора интервалов этих длин волн, наименьшую относительную ошибку для комплекса в системе “Ca²⁺ - Met” демонстрирует диапазон длин волн 244–260 нм, для системы “Ca²⁺ - Gly” – диапазон длин волн 200–210 нм, для “Ca²⁺ - Trp” – 230–300 нм. По этим условиям были определены равновесные концентрации всех участников реакции комплексообразования и рассчитаны соответствующие lgK для данных трех систем и относительные ошибки определения для каждой из них. В табл. 1 приведены рассчитанные для комплексов lgK их относительные ошибки определения и энергии Гиббса комплексообразования.

Таблица 1 – Рассчитанные lgK и их относительные ошибки определения для систем “Ca²⁺ - аминокислота”

Аминокислота в составе комплекса	lgK	ε, %	ΔG ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль
Met	0,57	1,75	–3,25
Trp	2,47	4,98	–14,07
Gly	3,23	0,20	–18,40

Как видно, устойчивость комплексов ионов кальция с глицином выше, чем с двумя другими аминокислотами. Это объясняется тем, что подход ионов комплексообразователя к этой аминокислоте не затруднен – нет объемных заместителей в структуре аминокислоты, а углеродный скелет аминокислоты состоит из минимально возможного количества атомов углерода. В свою очередь, координационное соединение Ca²⁺ с триптофаном устойчивее, чем с метионином, поскольку в структуре триптофана имеется индольная функциональная группа, которая обладает определенной электронной плотностью и тем самым способствует координации s²-орбиталей Ca²⁺. Комплекс Ca²⁺ с метионином является неустойчивым, что может связано с объемным заместителем в составе аминокислоты. По всей видимости, тиольная группа в составе метионина не дает увеличения устойчивости данного комплекса, что также согласуется с авторами статьи [1].

Полученные результаты хорошо согласуются с нашим ранее проведенным исследованием, в котором общие константы устойчивости были установлены с помощью потенциометрического титрования [2].

1. *Sajadi S. A. A comparative investigation of interaction between metal ions with L-methionine and related compounds such as alanine, leucine, valine, and glycine in aqueous solution // Advances in Bioscience and Biotechnology. 2010. С. 55–59.*

2. *Голованова О. А., Томашевский И. А. Кинетика и термодинамика образования соединений ионов кальция с аминокислотами, их строение и устойчивость // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 1. С. 11–22.*

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ТИТАНА VT1-0 С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Голованова О. А., Киселев В. М.

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия

E-mail: golovanoa2000@mail.ru

Титан и его сплавы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими материалами, используемыми в медицине. Высокая биосовместимость, немагнитность и отсутствие токсических явлений делают титан наиболее предпочтительным металлом для изготовления ортопедических, травматологических и дентальных имплантатов [7]. С другой стороны, основным недостатком при использовании титана в медицине является относительно низкий уровень его механических свойств и коррозионной стойкости [8], поэтому изучению поведения титана и его сплавов в различных средах уделяется очень большое внимание.

Теоретически применение методов фрактального анализа могло бы значительно упростить изучение процессов коррозии титана, в том числе биосовместимых сплавов с модифицированными поверхностями и различными покрытиями. Однако на сегодняшний день отсутствуют достоверные сведения о наличии корреляций между физико-химическими свойствами таких материалов и фрактальными характеристиками их поверхностей. Цель работы – анализ макроснимков поверхности титанового сплава VT1-0 с применением теории фракталов, нахождение зависимостей между фрактальными параметрами и коррозионным поведением образцов.

В работе изучена зависимость фрактальной размерности (D) поверхностей образцов от времени контакта с коррозионной средой (электролитом). На основе полученных данных составлены ряды агрессивности используемых электролитов:

– для травленого Ti: $\text{HCl} \sim \text{NaCl} > \{\text{ацетатный буфер, трис-буфер, раствор Рингера}\} > \text{аналог плазмы крови} > \text{аналог межклеточной жидкости (SBF)}$.

– для Ti с покрытием фосфата кальция: $\text{раствор Рингера} > \text{ацетатный буфер} > 0,01\text{M раствор HCl} > \text{трис-буфер} > 0,9\% \text{ раствор NaCl} > \text{аналог межклеточной жидкости} > \text{аналог плазмы крови}$.

Отмечено, что для наиболее агрессивных электролитов (при максимальном уменьшении массы образца) происходит наибольшее уменьшение фрактальной размерности поверхности пластин. Для образцов, масса которых менялась незначительно, D сохраняется с течением времени. Поверхности образцов, помещенных в аналог плазмы

крови и SBF, с течением времени увеличивали свою ФР за счет появления новых структур фосфатов кальция. Пример описанных зависимостей изображен на рис. 1. Фрактальная размерность поверхности образца, выдерживаемого в SBF, равномерно увеличивается от 1,85 до 1,99; для образца в растворе Рингера наблюдается сохранение D , отклонения от прямолинейной зависимости, вероятно, связаны с субъективными факторами при создании снимков и погрешностями вычислений. Для наиболее коррозионной среды (HCl) характерно снижение D до 1,58.

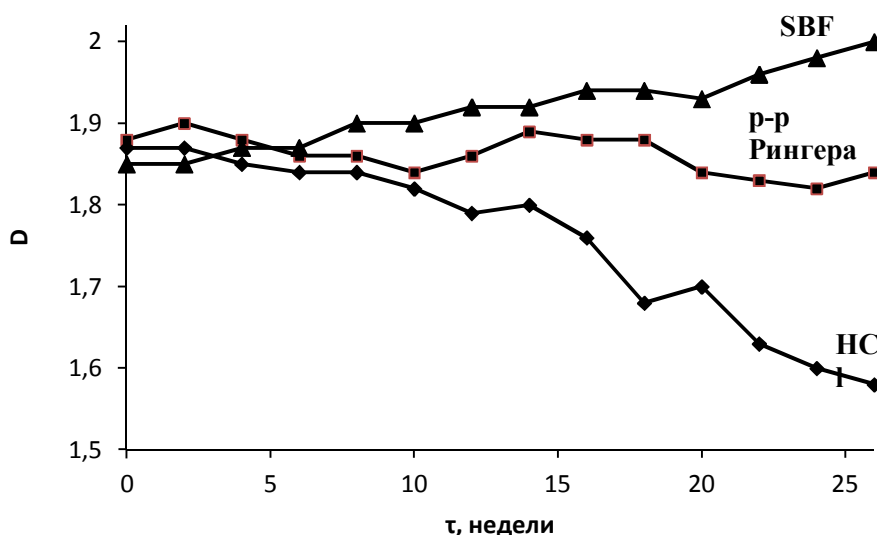


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности (D) поверхности титанового сплава (ув. 120) от времени выдерживания в различных электролитах при пороге яркости $P = 100$

Полученные результаты доказывают существование зависимостей между фрактальными характеристиками поверхностей образцов и их коррозионным поведением. На данный момент закономерности выявлены на качественном уровне, установить аналитическую связь между скоростью протекания коррозии и фрактальными характеристиками объекта не удалось. Развитие этого направления может заключаться в изменении условий создания макроснимков, более строгом выборе порога яркости при обработке изображений или поиске других подходов по вычислению фрактальной размерности.

Заключение

Результаты работы подтверждают связь фрактальной размерности поверхности титанового сплава с его коррозионным поведением в различных средах. Найденные закономерности показывают перспективу применения фрактального анализа для качественной и количественной оценки коррозионных повреждений титана, а также сравнения эффективности модификации его поверхности различными способами и введения ингибиторов коррозии.

1. Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues, American Society for Testing and Materials, USA; 1996. P. 475.

2. Энгле М. Биоминералы и биоминерализация / Пер. с нем. под ред. Пичугина В. Ф., Шаркеева Ю. П., Хлусова И. А. Томск: «Ветер», 2007. 137 с.

СИНТЕЗ И РАСТВОРЕНИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Голованова О. А., Правильникова Т. И.

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия

E-mail: golovanoa2000@mail.ru

Раскрытие механизма патогенного минералообразования в организме человека помогло бы ученым разработать новые методы лечения болезней, образование которых до сих пор до конца не изучено. Одним из таких заболеваний является кальциноз стенки сосуда, который приводит к деформации и сужению просвета вплоть до обтурации (закупорки сосуда).

На сегодняшний день проблема установления механизма данного заболевания так и остается «белым пятном». На данный момент известно не менее 20 теорий различных механизмов, которые открывают всего лишь отдельные стороны единого большого механизма [1]. Как известно, при $pH > 4,2$ единственным термодинамически стабильным фосфатом кальция в водном растворе является гидроксилapatит (ГА), который идентифицируется в отложениях солей кальция артерий человека [2, 3]. При этом механизмы формирования первичного «ядра» ГА в ткани человека до настоящего времени остаются недостаточно изученными.

Для установления влияния органических добавок на процесс кристаллизации фосфатов кальция был осуществлен синтез при варьировании времени синтеза и концентрации исследуемых добавок, концентрация которых определялась исходя из концентрации соответствующих веществ в плазме крови человека, также проведено динамическое растворение твердых фаз в условиях пассивной резорбции и препарате группы антагонистов кальция.

Выбор исходных реагентов и их соотношение в растворе определяли таким образом, чтобы концентрация ионов и ионная сила раствора были максимально приближены к параметрам плазмы крови человека.

После смешения равных объемов растворов получали раствор с исследуемым перенасыщением и рассчитанной концентрацией используемых компонентов. Время выдерживания раствора в шкафу

БИАТРОН, где поддерживалась температура 36,6 °С (соответствующая организму человека). Для изучения влияния органических добавок в прототип плазмы крови вводились, выбранные с учетом биохимии плазмы крови человека и физиологической нормы, следующие соединения: альбумин, глутаминовая кислота, глицин.

Изучение резорбции (растворимости) полученных образцов проводилось путем их динамического растворения при постоянном перемешивании в растворе 0,9%-го хлорида натрия и препарате Верапамил при температуре 18–20 °С. Через определенные промежутки времени ($\tau = 0-90$ мин) с помощью прямой потенциометрии фиксировали значение кислотности среды и показателя концентрации ионов кальция в растворе. На заключительном этапе эксперимента проводилось взвешивание высушенной нерастворившейся твердой фазы. На основе полученных экспериментальных данных были получены кинетические кривые и проведена их математическая обработка.

Методами РФА и ИК- спектроскопии установлено, что твердые фазы, синтезированные в присутствии альбумина, при минимальной концентрации состоят из КГА В-типа, при максимальных концентрациях КГА А-типа; фазы, синтезированные в присутствии глутаминовой кислоты, содержат КГА и витлокит.

При увеличении концентрации вводимой добавки происходит переход от КГА А-типа к КГА В-типу; фазы, синтезированные в присутствии глицина, содержат КГА, витлокит и октакальцийфосфат. При увеличении концентрации вводимой добавки происходит переход от КГА А-типа к КГА В-типу.

Анализ кинетических кривых растворения в 0,9%-ном растворе NaCl и в препарате верапамил показал, что увеличение концентрации добавки ведет к снижению скорости растворения. Это связано с изменением фазового состава образцов, так как увеличение концентрации органической добавки приводит к снижению содержания фазы витлокита и увеличению фазы карбонатгидроксилапатита, что подтверждается данными РФА и ИК-спектроскопии.

Можно сделать вывод, что превышение физиологической нормы органической добавки ведет к увеличению фазы карбонатгидроксилапатита в составе твердой фазы и снижает скорость резорбции образцов.

Растворение в препарате Верапамил происходит интенсивнее, чем в условиях пассивной резорбции.

1. Шарифуллина Д. М., Васильева Р. М., Яковлева Т. И., Николаева Е. Г., Поздеев О. К., Ложкин А. П., Хайруллин Р. Н. Микробный пейзаж биопатов атеросклеротических бляшек. 2016. 43 с.

2. Гуляев Н. И., Жуков М. В., Куранов Г. Л., Борисов Ю. А., Суглобова Е. Д., Ястребов С. Г., Кузнецов В. В., Перемышленко А. С., Гордиенко А. В., Костина О. В., Пелешок А. С. Особенности адгезионных свойств аортальных полулуний и атеросклеротических бляшек у больных кальцинирующим аортальным стенозом // Ульяновский медико-биологический журнал. 2017. № 1. С. 15–20.

3. Scott J. E. Structure and function in extracellular matrices depend on interactions between anionic glycosaminoglycans. Pathol. Biol. (Paris). 2001. P. 284–289.

СКОРОСТЬ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ХИЗЛЕВУДИТА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Гончар Д. Д., Пичугина А. И.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

Исследование кинетических параметров и механизма процессов растворения никельсодержащих руд необходимо для разработки современных и экономически выгодных гидрометаллургических технологий извлечения металлов.

В работе объектом исследования является дисульфид три-никеля (хизлевудит) Ni_3S_2 , полученный методом высокотемпературного синтеза, путем спекания порошка никеля с 5-кратным избытком элементной серы, в запаянной предварительно вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 800 °С, согласно уравнению:



Методами вращающегося диска и полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^3 [1] исследована кинетика растворения модельного образца хизлевудита в серной кислоте.

Получена и проанализирована зависимость удельной скорости растворения (W , моль/дм²с) хизлевудита от концентрации серной кислоты (C , моль/дм³) и продолжительности взаимодействия (τ , с).

Зависимость переходящего в раствор никеля (Q , моль/дм²) от времени (τ , с), при растворении Ni_3S_2 более 100 мин во всех рабочих концентрациях H_2SO_4 , была линейна (рис. 1). Далее при определении влияния различных факторов на скорость считали τ , независимой на величину W .

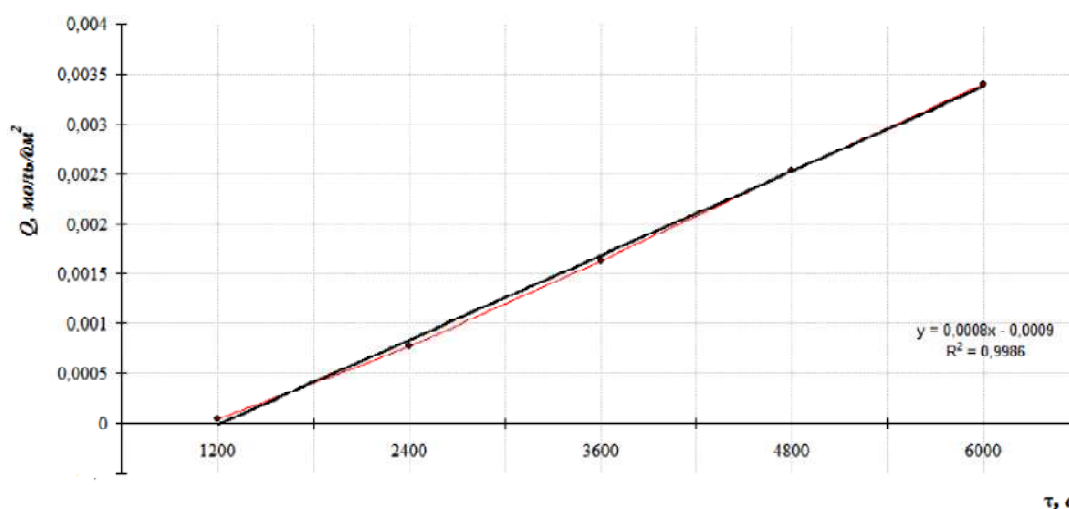


Рис. 1. Зависимость количества перешедшего в раствор Ni^{2+} от времени процесса растворения хизлевудита при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.01$ моль·экв/дм, $T = 298 \text{ K}$ и $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$

Зависимость $\lg(W)$ от $\lg(C)$ представлена в широком диапазоне концентраций серной кислоты от 0,005 до 4 моль·экв/дм³ (рис. 2 кривая 1).

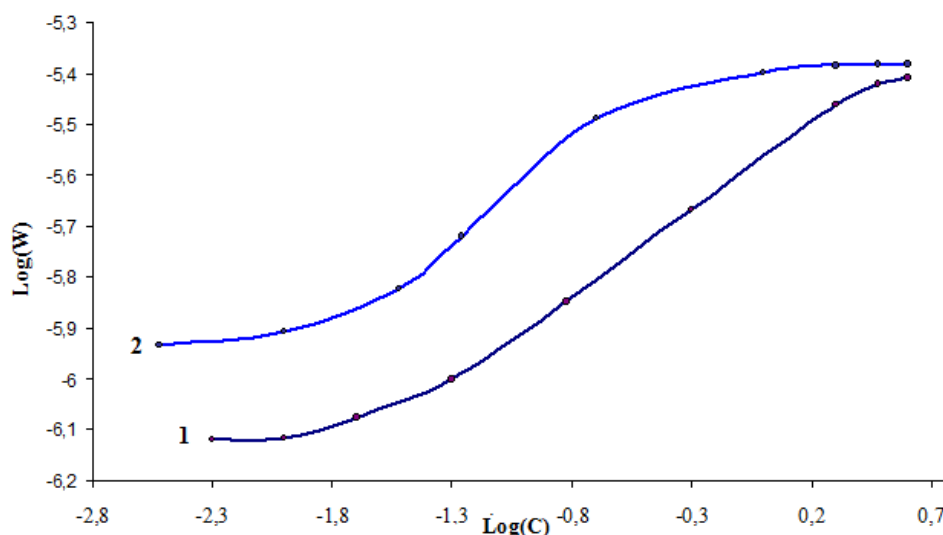


Рис. 2. Логарифмическая зависимость удельной скорости растворения хизлевудита от концентрации серной кислоты (кривая 1) и азотной кислоты (кривая 2) при $T = 298 \text{ K}$

На рисунке можно выделить три характерных области. При концентрации серной кислоты до 0.02 моль·экв/дм³ наблюдается незначительное увеличение скорости ($W \sim C^{0.1}$). В диапазоне C от 0.02 до 3 моль·экв/дм³ происходит заметное увеличение скорости ($W \sim C^1$). Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к увеличению скорости растворения ($W \sim C^{0.0}$).

Проведено сравнение характеристик процесса растворения в H_2SO_4 с ранее полученными данными по азотной кислоте [2]. В области низких

концентраций в окисляющей среде (HNO_3) (рис. 2 кривая 2) скорость растворения выше, чем в H_2SO_4 , где реализуется гидролитический механизм взаимодействия. По мере увеличения концентраций рабочих растворов во всех случаях преобладает окислительный механизм растворения.

Механизм взаимодействия хизлевудита с растворами кислот включает стадии гидратации, протонизации гидратированной поверхности, гидролитическое взаимодействие протонированной поверхности с ионами гидроксония и образование неустойчивых соединений.

Нулевой порядок по кислотам показывает, что в качестве лимитирующей стадии процесса растворения хизлевудита выступает стадия адсорбции ионов гидроксония, и процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения.

1. Луцик В. И., Соболев А. Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов // Тверь: ТГТУ, 2009. 140 с.

2. Кротова И. Г., Пичугина А. И. Кинетика окислительного растворения хизлевудита и миллерита в кислых средах // Сборник трудов девятой международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 20–24 мая 2019 года). Тверь: ТвГУ, 2019.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В БИОКАТАЛИЗЕ

Гребенникова О. В., Свиридова И. А.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: omatveevatstu@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 19-79-00134

Изучение способов иммобилизации ферментов представляет собой важную и быстро развивающуюся область знаний на стыке катализа и биотехнологии. Это обусловлено высоким потенциалом их использования в различных отраслях медицины и фармацевтической промышленности [1]. Одним из самых изученных ферментов класса оксидоредуктаз является пероксидаза корня хрена (КФ 1.11.07). Она имеет следующие преимущества перед другими окислительными ферментами: высокая активность по отношению к широкому спектру фенолсодержащих субстратов, простота способов иммобилизации и идентификация продуктов пероксидазо-катализируемого окисления [2]. В последнее время особый интерес уделяется иммобилизации ферментов на магнитные наночастицы. Магнитные наноматериалы имеют преимущества в стабильности и при извлечении катализатора из реакционной среды [3].

В данной работе магнитные наночастицы Fe_3O_4 были синтезированы методом соосаждения. Затем на их поверхность двумя способами была

иммобилизована пероксидаза корня хрена (HRP) путем ковалентной сшивки. Для этого, в первом случае, Fe_3O_4 последовательно обрабатывали тетраэтоксисиланом, 3-минопропилтриэтоксисиланом, глутаровым диальдегидом и HRP. Во втором, перед иммобилизацией HRP на поверхность носителя были последовательно нанесены 3-минопропилтриэтоксисилан, глутаровый диальдегид и HRP. Активность синтезированных биокатализаторов оценивалась спектрофотометрически в реакции окисления 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфонат) аммония пероксидом водорода. В работе также были рассчитаны кинетические параметры K_M и V_m для всех типов катализаторов, в том числе для нативной HRP. Среди всех биокаталитических систем лучшие значения, по сравнению с нативным ферментом ($K_m = 4$ ммоль/л и $V_{\max} = 12.6 \cdot 10^{-4}$, ммоль/л·с), были получены для первого типа биокатализатора ($K_m = 5$ ммоль/л и $V_{\max} = 2.5 \cdot 10^{-4}$, ммоль/л·с). Было также выявлено, что оптимальным значением pH является 7.2. Синтезированные биокатализаторы могут с успехом применяться в тонком органическом синтезе для окисления фенольных соединений.

1. Khanmohammadi M., Dastjerdi M. B., Ai A, et al. Horseradish peroxidase-catalyzed hydrogelation for biomedical applications *Biomater. Sci.*, 2018, 6, 1286–1298.

2. Tikhonov B. B., Sulman E. M., Stadol'nikova P. Y. et al. Immobilized Enzymes from the Class of Oxidoreductases in Technological Processes: A Review. *Catal. Ind.*, 2019, 11, 251–263.

3. Cheng C., Xu F., Gu H. Facile synthesis and morphology evolution of magnetic iron oxide nanoparticles in different polyol processes. *New J. Chem.*, 2011, 35, 1072–1079.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ НА Ru/СПС MN 100: ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА

Григорьев М. Е., Манаенков О. В., Бровко Р. В.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: GE.Max2015@yandex.ru, ovman@yandex.ru,
RomanVictorovich69@mail.ru

Работа была выполнена в рамках проекта 19-08-00419, финансируемого РФФИ

Каталитическое гидрирование – одна из распространенных химических реакций для получения крупнотоннажных продуктов промышленного назначения, например полиолов из соответствующих моно- и дисахаридов и их смесей. Прежде чем использовать катализатор

в промышленности, он обязательно проходит кинетическое тестирование, выясняются параметры оптимальной работы катализатора и его стабильность, кроме того, проводя и физико-химические исследования катализатора [1, 2], которые имеют большое значение для выяснения возможного механизма реакции гидрирования.

В ходе кинетического исследования синтезированного гетерогенного катализатора Ru/СПС MN 100 в процессе жидкофазного гидрирования ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы до полиолов было подобрано не только математическое уравнение процесса гидрирования, но и проведены его физико-химические исследования различными методами, некоторые из которых имеют большое значение для изучения механизма каталитического гидрирования, например электронная микроскопия разных видов (ПЭМ и ПРЭМ) и рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

В ходе физико-химического исследования было получено светопольное ПЭМ изображение частиц катализатора (рис. 1).

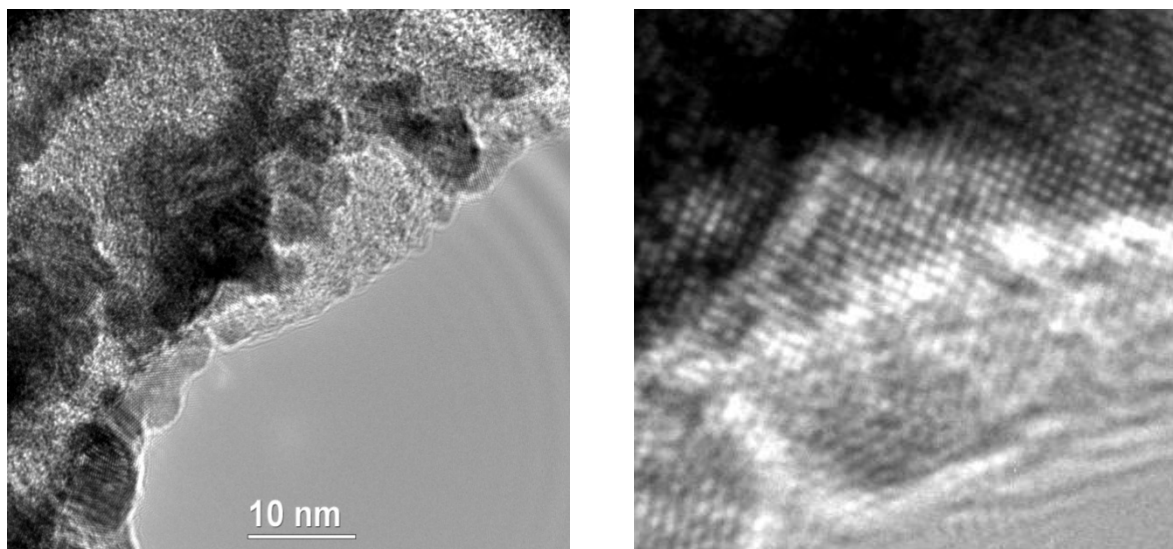


Рис. 1. ПЭМ изображение рутенийсодержащих частиц

На рис. 1 хорошо видны рутенийсодержащие частицы с разной степенью кристалличности, что способствует адсорбции на них водорода. А сами Ru-содержащие частицы распределены по всему объему носителя, при этом они способны образовывать небольшие скопления (агрегаты) (рис. 2).

В ходе РФЭС исследования был установлен состав поверхности катализатора и установлено (в ходе моделирования, на основании энергий связи подуровней $3d_{5/2}$ и $3p_{3/2}$ рутения), что рутений присутствует в различных степенях окисления, а именно RuO_2 и $RuO_2 \cdot H_2O$, а также Ru. Такой состав поверхности способствует связыванию исходных субстратов (моно- и дисахаридов и водорода) поверхности катализатора (активными центрами), особенно RuO_2 . Это, а также математическая модель процесса дает основания предположить модель Ленгмюра-Хиншельвуда для реакции жидкофазного каталитического гидрирования моно- и дисахаридов.

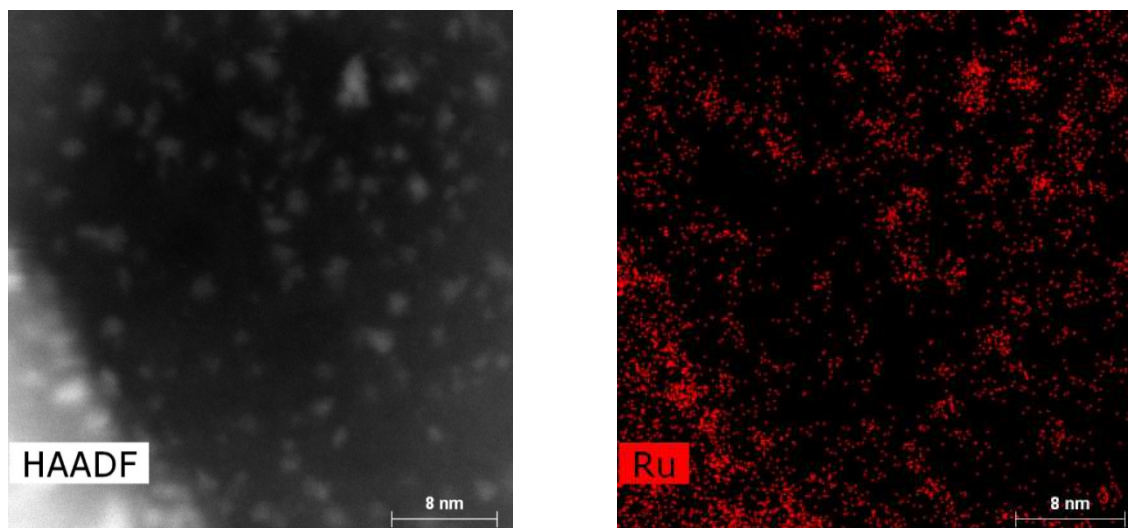


Рис. 2. Изображение Ru-содержащих частиц, полученное с помощью просвечивающей растровой микроскопии с использованием темнопольного детектора электронов

1. Víctor Alberto Sifontes Herrera Hydrogenation of L-arabinose, D-galactose, D-maltose and L-rhamnose // Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering Åbo Akademi University. 2012. P. 97.

2. Haibin Jiang, Shuliang Lu, Xiaohong Zhang, Wei Dai and Jinliang Qiao Polymer-Supported Raney Nickel Catalysts for Sustainable Reduction Reactions // Molecules-2016. V. 21. P. 833.

РАССЛОЕНИЕ НИТРАТА ГРАФИТА, СОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ЭТИЛФОРМИАТОМ, В ЖИДКИХ СРЕДАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Давыдова А. А.¹, Ракша Е. В.¹, Осколкова О. Н.¹, Гнатовская В. В.¹,
Волкова Г. К.², Глазунова В. А.², Бурховецкий В. В.², Берестнева Ю. В.³,
Савоськин М. В.¹, Сухов П. В.¹

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко,
г. Донецк, Украина

² Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина

³ ФНЦ агроэкологии РАН, г. Волгоград, Россия

E-mail: ww-52007@yandex.ru, elenaraksha411@gmail.com

В настоящее время получение углеродных наночастиц, в частности, графеновых, является актуальной задачей в области современного материаловедения, науки и промышленных технологий. На данный момент существует большое разнообразие методов получения углеродных наночастиц. Одним из ведущих является метод расслоения в жидких

средах под действием ультразвука материалов, в структуре которых содержатся графеновые слои (графит, терморасширенный графит, соединения интеркалирования графита, оксид графита и углеродные нанотрубки).

В данной работе предложен метод получения углеродных наночастиц путем расслоения в жидкой среде соединения интеркалирования графита под действием ультразвука. Для реализации этой задачи было синтезировано и исследовано бинарное соединение соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с этилформиатом. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в условиях синтеза образуется смесь соединений IV стадии (α -фаза) и II стадии (β -фаза) интеркалирования (рис. 1). Дифрактограмма ССНГ по своему виду существенно не отличается от дифрактограммы нитрата графита, но основные рефлексы смещаются в сторону больших углов отражения, что свидетельствует об изменении степени сольватации графитовых слоев.

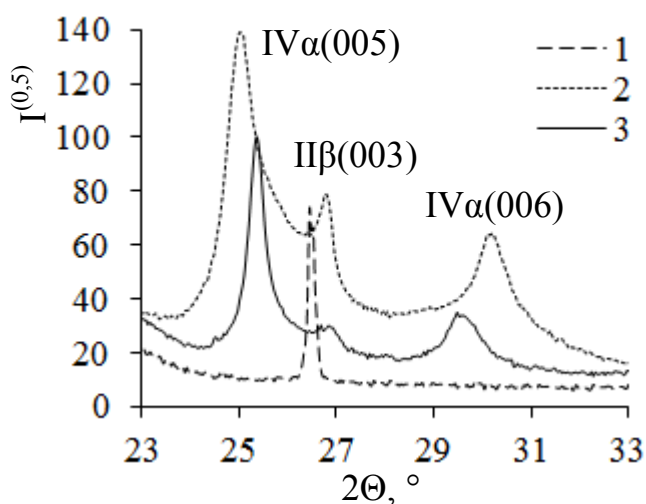


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм исходного графита (1), нитрата графита (2) и нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом (3)

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности исходных и конечных продуктов в образовании ССНГ. Все образцы обладают слоистой структурой.

Для получения углеродных наночастиц свежий образец соинтеркалата нитрата графита с этилформиатом подвергали ультразвуковой обработке (1 час, 22 кГц, 315 и 470 Вт) в среде этилового спирта. Полученные таким образом суспензии углеродных наночастиц далее исследовали с помощью УФ-спектроскопии и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Установлено, что при расслоении ССНГ в этаноле под действием ультразвука (22 кГц, 315 Вт) образуются малослойные графеновые частицы (рис. 2, а), плоскостные размеры которых достигают нескольких десятков микрон. Следует отметить, что наряду с графеноподобными частицами в суспензии также остаётся большое количество аморфных наночуглеродных чешуек небольшого размера.

При увеличении мощности до 470 Вт наблюдается уменьшение плоскостных размеров графеновых листов и образование в системе наносcrollов, диаметр которых составляет 40–85 нм, а длина варьируется от 150 нм до 1 мкм (рис. 2, б). В суспензии также присутствуют массивы и более крупных наносcrollов длиной от 660 нм до 1,6 мкм. Помимо скроллов суспензия содержит графеновые частицы с плоскостным размером от 1 до 2 мкм.

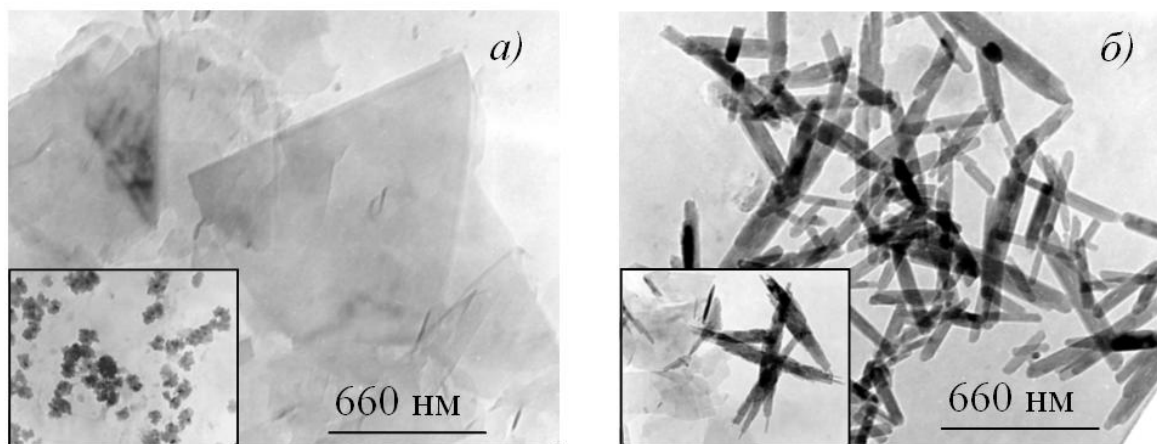


Рис. 2 – Типичные ПЭМ-микрофотографии наночастиц, полученных расслоением нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом в этиловом спирте под действием ультразвука 315 Вт (а) и 472 Вт (б)

Таким образом, показано, что при расслоении ССНГ в жидкой среде, варьирование условий обработки ультразвуком позволяет получить углеродные наночастицы с различной морфологией.

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩАЯ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ АРИЛБРОМИДОВ

Демиденко Г. Н., Быков А. В., Уткина А. В.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: bykovav@yandex.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-08-00334)

В 1974 г. в работах Хека и соавторов [1] было показано, что катализируемые комплексами палладия реакции арилгалогенидов с нуклеофилами в присутствии монооксида углерода приводят к

образованию сложных эфиров. До настоящего времени были разработаны гомогенные, гетерогенизированные и гетерогенные каталитические системы синтеза сложных эфиров из арилгалогенидов [1–4]. При этом подавляющее большинство таких систем – гомогенные комплексы, а сами исследования на протяжении многих лет были направлены на поиск систем, работающих в мягких условиях и при низких давлениях СО. В связи с этим разработка активных, легкоотделяемых гетерогенных каталитических систем может способствовать замещению гомогенных комплексов палладия в процессах алкоксикарбонилирования.

Настоящая работа направлена на создание гетерогенной полимерстабилизированной палладийсодержащей каталитической системы алкоксикарбонилирования арилгалогенидов газообразным оксидом углерода (II) при атмосферном давлении. В ходе исследования была изучена каталитическая система на основе палладия, стабилизированная в промышленной ароматической полимерной сетке MN100. В качестве модельного субстрата выбран пара-броманизол. В ходе исследования изучалось влияние температуры, растворителя, соотношения трифенилфосфин:Pd, типа основания.

Состав реакционной смеси исследовался с применением газовой хроматомасс-спектрометрии, каталитическая система изучена методами ИК-спектроскопии диффузного отражения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Алкоксикарбонилирование пара-броманизола проводили при атмосферном давлении в стеклянной круглодонной колбе объемом 5 мл, снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой. Температура реакционной среды поддерживалась масляной баней с точностью $\pm 1\%$ от заданной температуры. Оксид углерода (II) подавался через обратный холодильник сверху. Время реакции 24 ч.

В ходе исследования было показано, что проведение реакции при 105 °С в среде бутанола-1 в присутствии трибутиламина позволяет достичь значительно большей конверсии субстрата (75,8%) и интегральной селективности по п-бутиланизату (86,1%), чем в среде ДМФА или ДМСО, таким образом, применение протонных растворителей предпочтительно.

Увеличение соотношения трибутиламин:п-броманизол больше, чем 1:1 приводит к образованию продуктов реакции субстрата с трибутиламином, что приводит к ухудшению интегральной селективности по продукту.

Увеличение температуры реакционной массы от 85 °С до 115 °С позволяет увеличить конверсию субстрата, однако приводит к уменьшению селективности процесса.

Замена органического основания (трибутиламина) на гидроксид натрия или калия приводит к увеличению конверсии субстрата, но снижению интегральной селективности по п-бутиланизату. Применение

карбоната калия позволяет достичь той же степени превращения и селективности, что и в случае с трибутиламином.

Применение в качестве оснований гидроксидов щелочноземельных металлов позволяет улучшить результаты. Так, в присутствии гидроксида кальция, при том же уровне конверсии, что и в присутствии трибутиламина, достигается 100% интегральная селективность по п-бутилизату, а использование полуторакратного избытка гидроксида кальция к п-броманизолу позволяет достигнуть полной конверсии субстрата за 24 ч при сохранении 100% селективности по целевому продукту.

На основании данных РФЭС анализа можно заключить, что палладий восстанавливается в ходе каталитического цикла, а предварительное восстановление катализатора не приводит к улучшению результата. Исследование полимерной матрицы методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения до и после каталитического цикла показывает, что она остается стабильной в ходе каталитического цикла.

1. *Schoenberg A., Bartoletti I., Heck R. F.* Palladium-catalyzed carboalkoxylation of aryl, benzyl, and vinylic halides // *J. Org. Chem*, 1974. 39, 3318–3326.

2. *Brennführer A., Neumann H., Beller M.* Palladium-Catalyzed Carbonylation Reactions of Aryl Halides and Related Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* 200948, 4114–413. 3. DOI: 10.1002/anie.200900013.

3. *Magerlein W., Beller M., Indolese A. F.* Palladium-catalyzed carbonylation of aryl halides – a detailed investigation of the alkoxycarbonylation of 4-bromoacetophenone // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. 156, 213–221. DOI:10.1016/S1381-1169(99)00400-8.

4. *Barnard C. F.* Palladium-Catalyzed Carbonylations A Reaction Come of Age // *Organometallics*. 2008. 27, 5402–5422. DOI: 10.1021/om800549q.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОТОПЛИВА В ВИДЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ

Дмитриева А. А., Степачёва А. А., Матвеева В. Г.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: anastasia.dm.vip@yandex.ru

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ, грант 20-38-70052

В связи с растущей обеспокоенностью по поводу изменения климата, возобновляемые источники энергии становятся все более перспективной альтернативой ископаемым видам топлива. Биомасса привлекает

значительное внимание благодаря своей низкой стоимости и углеродной нейтральности. Она может быть использована для выработки электроэнергии путем прямого сжигания или преобразования в жидкие и газообразные топлива путем химической или биохимической конверсии.

Лигнин – один из основных компонентов биомассы – считается перспективным возобновляемым и устойчивым видом сырья для производства топлива и ароматических химических веществ с добавленной стоимостью благодаря его природному изобилию, низкой стоимости и ароматической структуре. В результате обзора исследований по каталитической гидроочистке модельных соединений лигнина выявлено, что наиболее эффективными катализаторами в процессе получения биотоплива в виде ароматических углеводородов являются нанесенные и ненанесенные катализаторы на основе переходных металлов.

Основой данной работы является изучение процесса получения ароматических соединений из анизолы – продукта переработки лигнина методом быстрого пиролиза – с использованием нанесенных катализаторов на основе переходных металлов. Было установлено, что основными продуктами синтеза являются бензол и циклогексан. Наиболее эффективен в процессе конверсии анизолы в жидкие углеводороды рутениевый катализатор, нанесенный на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, селективность которого по отношению к циклогексану составила более 90%.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ОЦЕНКИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Дремичева Е. С.¹, Мьялкин И. В.²

¹ Казанский государственный энергетический университет, Россия

² Выксунский филиал Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Выкса, Россия

E-mail: i.v.myalkin@gmail.com

Загрязнение сточными водами предприятий окружающей среды представляет собой экологическую проблему. Разрешение этой проблемы должно базироваться на разработке методов, средств и устройств очистки стоков от загрязняющих веществ и на снижении водопотребления.

Наиболее общим подходом при решении вопроса о возможности совместной очистки сточных вод, являются термодинамические расчеты с использованием свободной энергии Гиббса. Величине $0\Delta G_{298}^0$, равной разности между суммой продуктов реакции и суммой реагирующих веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов, определяют

направление протекания химических реакций при условии $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ [1]:

Например, для реакции $a A + b B = c C + d D$, где A и B – содержащиеся в сточных водах компоненты, способные реагировать друг с другом; C и D – продукты этого взаимодействия; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; изменение энергии Гиббса определяется по формуле:

$$\Delta G^0_{298p} = (c \Delta G^0_{298} C + d \Delta G^0_{298} D) - (a \Delta G^0_{298} A + b \Delta G^0_{298} B), \text{ кДж/кмоль.}$$

Если $\Delta G^0_{298} < 0$, то протекание химической реакции в данных условиях возможно, происходят образование новых химических продуктов реакции.

ПОСТРОЕНИЕ ПОЛЕВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ТРАНСФОРМАЦИИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ

Дунаева Г. Г., Ракунов П. А., Карпенков А. Ю.
Тверской государственный университет, Россия
E-mail: galina_dunaeva98@mail.ru

Работа была выполнена на оборудовании лаборатории магнитных материалов Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности (проект FEMS-2020-0007)

Информация о параметрах магнитной доменной структуры магнетиков необходима для локальной оценки микромагнитных параметров, что особенно существенно, если речь идет о гетерогенных материалах [1].

Для реализации методики построения полевых зависимостей намагниченности на основе анализа трансформации доменной структуры была написана специализированная компьютерная программа, позволяющая по цветовому оттенку пикселей фотографий, снятых при различных полях, строить полевую зависимость намагниченности образца. Программа была написана на языке C#. В процессе анализа производилась загрузка микрофотографий доменной структуры в формате .bmp, которые в дальнейшем преобразовывались в битовую карту-матрицу, хранящую информацию о цвете пикселя [3]. Поскольку при изменении внешнего магнитного поля происходит рост доменов одного знака, то соответственно количество пикселей, относящихся к заданному цвету,

также изменяется. Задавая границу оттенка пикселей, можно было рассчитывать процентное содержание пикселей доменов одного знака к общему количеству пикселей фотографии. Необходимо отметить, что при обработке фотографий возможно задавать область анализа полигональной фигурой, что позволяет исследовать процессы намагничивания в отдельных кристаллических зернах образца.

1. *Пастушенков Ю. Г.* Магнитная доменная структура. Количественный анализ микромагнитных параметров: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2007. 151 с.

2. *Карпенков А. Ю., Дунаева Г. Г., Ракунов П. А., Семенова Е. М.* Метод анализа процессов перемагничивания магнетиков по изображениям магнитной доменной структуры // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Вып. 10. С. 338–344.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КРАУН-ЭФИРА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ АНИОН-РАДИКАЛ КИСЛОРОДА, НА ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Ефимова И. В., Смирнова О. В., Опейда И. А.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Киев, Украина

С целью определения влияния природы краун-эфира на ингибирование радикально-цепного окисления в присутствии супрамолекулярной системы, содержащей анион-радикал кислорода, нами изучен процесс окисления кумола в присутствии различных комплексов KO_2 – краун в апротонной среде. Показано, что замена крауна в составе комплекса не меняет характер кинетической кривой – во всех случаях имеет место эффект торможения процесса, величина периода индукции определяется не только концентрацией комплекса, но и природой краун-полиэфира.

Очевидно (табл. 1), что во всех рассмотренных случаях имеет место тормозящее действие комплекса, степень которого можно оценить через величину периода индукции. Совместное рассмотрение всех характеристик изучаемого процесса, а именно, приведенных в этой же таблице значений скорости поглощения кислорода системой после выхода из периода индукции, энергии активации и величины периода индукции, позволяет отдать предпочтение 18-краун-6-полиэфиру, если перед исследователем стоит задача усилить антиоксидантные свойства системы.

Таблица 1 – Кинетические параметры окисления кумола в присутствии различных супрамолекулярных систем, содержащих анион-радикал кислорода, в зависимости от структуры краун-эфира.

Супрамолекулярная система	t , мин	$W \cdot 10^6$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	E_A , кДж \cdot моль $^{-1}$
Дибензо-24-краун-8	3,25	1,96	17,97
Бензо-15-краун-5	6,50	2,92	35,96
18-краун-6	8,25	2,07	44,07
Примечание: t – величина периода индукции; W – скорость поглощения кислорода системой после выхода из периода индукции; E_A – энергия активации; $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[кумол] = 3,59$ моль/л, 75°C .			

Таким образом показано, что супрамолекулярная система, содержащая анион-радикал кислорода, проявляет ингибирующее действие в процессах радикально-цепного окисления, причем эффект торможения зависит от структуры крауна в составе комплекса.

Проведенные исследования позволяют выбрать оптимальный режим и структуру комплекса – источника анион-радикала кислорода в зависимости от задачи и целей эксперимента. Сам факт ингибирования имеет не только существенное значение при изучении роли активных форм кислорода в биохимических и химических процессах, которые идут с участием супероксид – аниона, но и принципиально важен при решении вопроса о механизме действия полифункциональных антиоксидантов – ингибиторов радикально-цепных превращений, так как последние сами взаимодействуют с кислородом и его активными формами.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКОГО И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО LiNbO_3

Ефремов В. В., Щербина О. Б., Палатников М. Н., Маслобоева С. М.
 Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
 им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
 E-mail: v.efremov@ksc.ru

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
 научного проекта № 18-33-00099\18*

Ниобат лития LiNbO_3 (НЛ) – полифункциональный материал, постоянно привлекающий внимание специалистов интегральной и

нелинейной оптики, квантовой электроники, физики твердого тела [1, 2]. Причем, НЛ находит применение как в монокристаллическом, так и в керамическом виде, например, для акустоэлектронных и пьезоэлектрических приложений. Поэтому поиск новых методов синтеза и способов стабилизации механических, электрических и акустических свойств НЛ не теряет своей актуальности.

В настоящей работе исследованы электрофизические характеристики монокристаллического LiNbO_3 конгруэнтного состава, выращенного методом Чохральского, и керамического НЛ, полученного из мелкодисперсных монофазных порошков высокой степени химической гомогенности с мольным соотношением $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1.04$, синтезированных золь-гель методом, описанным в работе [3].

После нанесения на подготовленные образцы НЛ платиновых электродов, с помощью прибора Solartron 1260, в режиме ступенчатого нагрева в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц была изучена дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . Зависимости $\epsilon'(T)$ и $\sigma(T)$ исследованы в диапазоне температур 293 – 800 К.

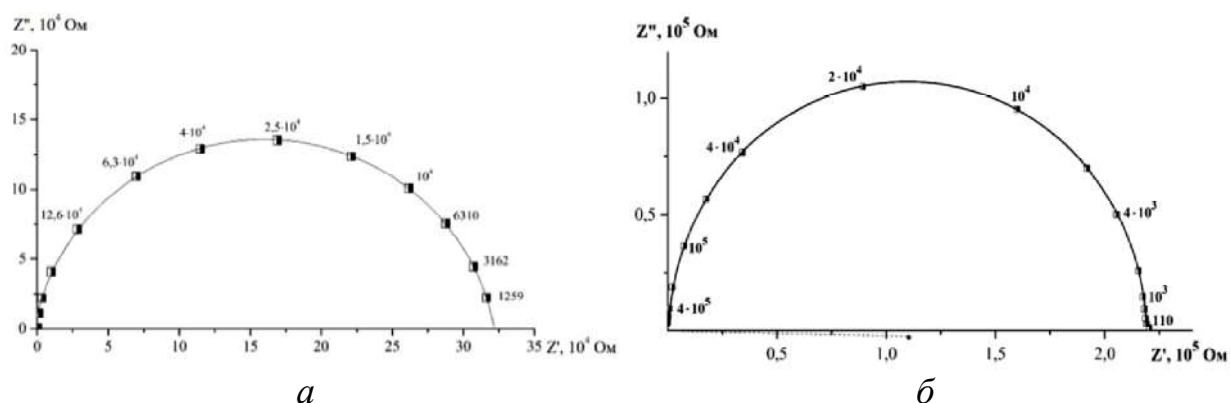


Рис. 1. Диаграммы комплексного импеданса, на которых указаны частоты (Гц): *a* – керамического LiNbO_3 (при 791 К); *б* – монокристалла LiNbO_3 (при 798 К)

На рис. 1 представлены диаграммы комплексного импеданса для керамического LiNbO_3 (рис. 1, *a*) и для монокристалла LiNbO_3 (рис. 1, *б*), вид которых характерен для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне и демонстрирует хорошо разрешённый релаксационный процесс Дебаевского типа.

Установлено, что величина удельной статической проводимости керамического образца НЛ при 791 К по сравнению со значением при комнатной температуре ($\sigma_{sv} = 1,47479 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 289 К) возросла до $\sigma_{sv} = 7,91378 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Величина же удельной статической проводимости монокристаллического образца при 798 К – $\sigma_{sv} = 5,662 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. На основе анализа

данных импеданс-спектроскопии построены температурные зависимости удельной статической проводимости σ_{dc} . Керамического и монокристаллического LiNbO_3 для всего исследованного диапазона температур (рис. 2).

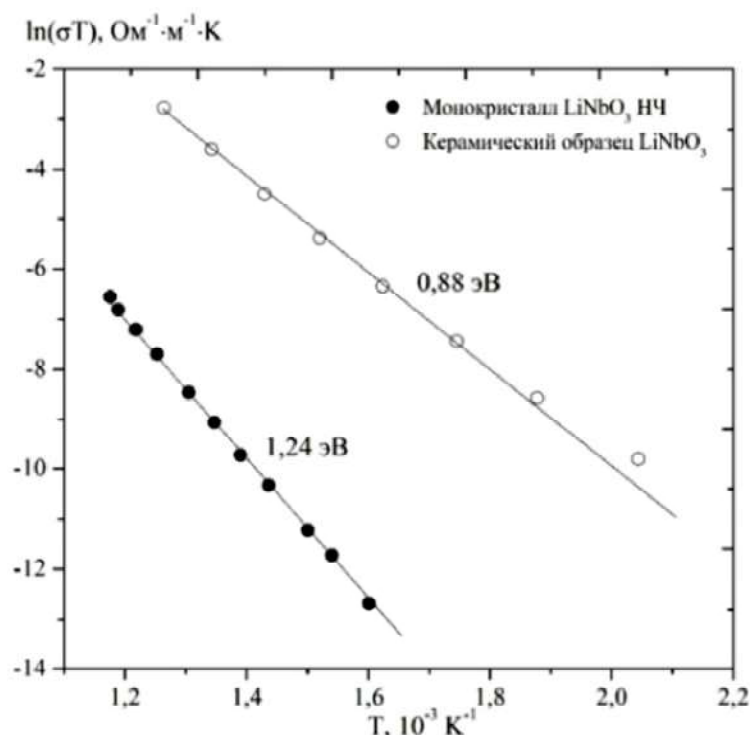


Рис. 2 – Температурные зависимости статической удельной проводимости керамического НЛ и конгруэнтного монокристалла НЛ

Проводимость керамического LiNbO_3 существенно выше за счет большего числа микродефектов на межзеренных границах (в частности вакансий, дислокаций) в сравнении с более совершенным монокристаллом LiNbO_3 . Энтальпия активации $H_a \approx 0.88$ эВ керамического LiNbO_3 типична для ионной проводимости по границам зерен керамики, что обусловлено его микро- и субмикроструктурой, в которой доля объема, занимаемая границами зерен, существенно выше, чем в монокристаллическом образце, для которого характерна объемная ионная проводимость с энтальпией активации $H_a = 1.24$ эВ.

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
2. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. New York. 1989. 236 p.
3. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Efremov V. V., (...), Vladimirova S. V., Ivanenko D. V. Synthesis and Comparative Study of the Microstructure and Properties of LiNbO_3 and $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ Ceramics Manufactured by Sol–Gel Processes // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. 64(5). P. 673–679. DOI:10.1134/S0036023619050152.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Желаннов А. В.^{1*}, Селезнев Б. И.²

¹ АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород, Россия

² Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Россия

E-mail: *ZhelannovAV@okbplaneta.ru

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания, проект № 3.3572.2017/ПЧ

Система твердых растворов на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, как материала для высокотемпературных, высоковольтных, высокочастотных и сильноточных приложений, позволяет существенно расширить операционные возможности полупроводниковой техники. Уникальное сочетание физических свойств позволяет рассматривать эти материалы для создания микроэлектронных приборов нового поколения. Именно с внедрением GaN в настоящее время связывается прорыв в СВЧ- и сильноточной электронике [1, 2].

Технологический процесс изготовления микроструктур на основе соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ подразумевает проведение различных обработок для получения рельефа поверхности с целью формирования межэлементной изоляции и областей для металлизации омических и барьерных контактов.

Нитридные соединения, в отличие от многих других полупроводников, обладают чрезвычайно высокой химической стойкостью. Поэтому для создания в структурах на основе GaN необходимого геометрического рельефа при изготовлении приборов в основном используются методы сухого травления [3].

Для реализации сухого метода травления в данной работе применялась установка плазмохимического травления с источником индуктивно-связанной плазмы (ИСП).

В зависимости от типа приборной микроструктуры, могут использоваться различные газовые среды. Для получения больших скоростей травления используется обработка слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в газовой смеси на основе $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$. Использование данной газовой смеси при оптимально подобранных режимах позволяет формировать глубокие мезаобласти, необходимые для создания приборных микроструктур с квазивертикальной геометрией контактов.

Газовые смеси, содержащие композиции BCl_3 с инертными газами аргон (Ar) и (или) азот (N_2), являются наиболее востребованными и позволяют получать скорости травления до 200 нм/мин. Однако, при

глубоком травлении нитрида галлия (свыше 10 мкм) таких скоростей может быть недостаточно в связи с длительностью процесса и сложностями в изготовлении защитных слоев.

Для увеличения скоростей травления в газовую смесь BCl_3/Ar вводят чистый хлор (Cl_2), позволяющий существенно увеличить скорости травления. В данной смеси Cl_2 и BCl_3 используются как химически активная среда, а Ar вводится для поддержания разряда в камере и частичного участия в процессе травления.

Экспериментально подбирая параметры обработки, были получены режимы глубокого травления GaN: мощность ИСП источника 600 Вт, смещение 100 Вт, давление 1,2 Па, соотношение газовых потоков $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$, равное 20/60/10 $\text{см}^3/\text{мин}$. Данный режим обеспечивал получение приемлемой скорости при сохранении морфологии поверхности полупроводника.

При использовании структур типа GaN/AlGaIn/GaN [4] обработка поверхности для получения микрорельефа должна проводиться в газовых смесях, обеспечивающих остановку процесса травления при достижении слоя AlGaIn.

Реализация такой технологии возможна при введении в газовую смесь на основе Cl_2/Ar кислорода.

Как только слой AlGaIn подвергается воздействию плазмы, кислород, содержащийся в плазме, реагирует с алюминием с образованием оксидного барьера на поверхности. Это предотвращает дальнейшее травление, а также защищает поверхность от ионной бомбардировки.

В настоящей работе исследовалось влияние параметров плазмы при обработке в хлорсодержащей среде Cl_2/Ar с добавкой кислорода (от 0 до 10 $\text{см}^3/\text{мин}$) при мощности ИСП источника 75, 100 и 200 Вт и смещении 30, 60 и 90 Вт при давлении в камере 1,2 Па на скорость травления GaN и $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что добавление кислорода в газовую смесь резко снижает скорость травления слоя AlGaIn. Это связано с окислением слоя AlGaIn при взаимодействии с кислородом и образованием стойкого к травлению в хлоре соединения.

Таким образом, в рамках проведенной работы были рассмотрены газовые смеси и оптимальные режимы обработки, позволяющие проводить травление слоев GaN и AlGaIn для формирования различных типов приборных микроструктур.

1. Балакирев А., Туркин А. // Электроника: НТБ. 2015. № 4. С. 64–68.
2. Туркин А. Н. // Электроника: НТБ. 2018. № 6. С.1–4.
3. Zolper J. C., Shul R. J. // MRS Bulletin/February. 1997. P. 36.
4. Wang W. K., Lin P. C. // IEEE Electr. Dev. Lett. 2005. Vol. 46, No. 1. P. 5–7.

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ

Заворотнев Ю. Д.¹, Метлов Л. С.^{1,2}, Захаров А. Ю.³, Томашевская Е. Ю.⁴

¹ Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Украина

² Донецкий национальный университет, Украина

³ Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Россия

⁴ Донецкий национальный университет экономики и торговли
им. М. Туган-Барановского, Украина

E-mail: zavorotnev.yurii@mail.ru

Обработка поверхности интерметаллического соединения Fe_3Al методом механической обработки поверхностного трения, а также объемная обработка этого соединения методом мегапластической деформации [1] выявила непростой немонотонный характер поведения параметров в процессе наложения пластической деформации кручения, в том числе падение величины структурного параметра порядка вначале практически до нулевых значений, и последующее его возрастание с выходом на стационарное значение (см. рис. 2, в [1]). Возможный механизм такого проявления исследованию в настоящей работе.

Пусть к кристаллу приложен крутящий момент величиной M , направленный по оси OZ . Тогда структурный ПП можно считать функцией от текущего числа оборотов N , т.е. $Q = q(N)$. Эта зависимость выбрана в виде $|M| = \alpha_1 \text{th}(\alpha_2 N)$ с двумя подгоночными параметрами α_1 и α_2 , которые для каждого конкретного соединения должны быть определены из эксперимента. При малых долях N (порядка $\sim 0.01 - 0.02$) система находится в упругой области деформаций. При больших N материал деформируется пластически. При выходе на стационарный режим с постоянной скоростью деформирования упругая часть деформации становится постоянной и не зависит от полного числа оборотов N .

В приближении постоянства модуля ПП и с учетом предыстории выражение для плотности неравновесного термодинамического потенциала имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{b_1}{2} q^2(N) + \frac{b_2}{4} q^4(N) + \frac{b_3}{6} q^6(N) + \gamma_1 M^s \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \\ & + \gamma_2 M^r \left(\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) + q^2(N) \frac{1}{\Delta N} \int_{N-\Delta N}^N A(x) q^2(x) dx + \Phi_{el} \end{aligned} \quad (1)$$

где $\alpha_i (i=1,2)$, $b_i (i=1,2,3)$ – феноменологические постоянные, Φ_{el} – потенциал упругого взаимодействия, который зависит от тензора упругости. Предпоследнее слагаемое в (1) учитывает предысторию,

множитель $A(x)$ задает закон распределения (эллиптический, прямолинейный и ступенчатый) взаимодействия при предыстории. Наиболее важным является квадратичная зависимость коэффициента b_2 от величины M .

В результате конкуренции слагаемых четвертой степени по q в (1) и слагаемых с первой производной в (1) получается решение уравнения состояния в виде, представленным графически на рис. 1. Резкое уменьшение значения ПП при малых значениях N связано с быстрым ростом коэффициента $(1+BM^2)b_2$ и при этом свободный член уравнения состояния, обусловленный инвариантом Лифшица, остается практически незначительным. Затем с ростом N скорость изменения величины $(1+BM^2)b_2$ в связи с увеличением вклада пластической составляющей начинает уменьшаться, а вклад конкурирующих слагаемых резко возрастает, что приводит к увеличению модуля ПП и появлению минимума на кривой (рис. 1). Однако при таких значениях N скорость роста упругой составляющей начинает резко падать, и система входит в режим стабилизации, при котором значения $M(N)$ и $q(N)$ постоянны. Максимум перед выходом в стабилизационную область обусловлен учетом предыстории (см. рис. 1, 1 – ступенчатая, 2 – эллиптическая, 3 – линейная, 4 – экспоненциальная зависимости)

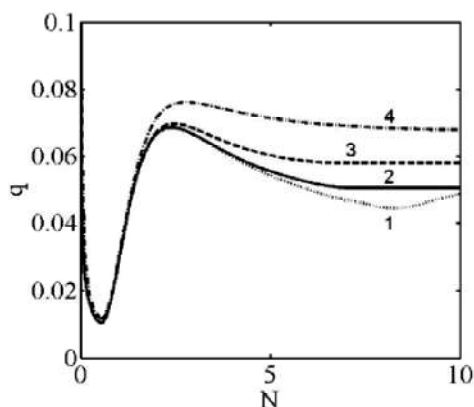


Рис. 1. Зависимости структурного ПП при различных законах учета предыстории.

При высоких температурах глобальный минимум имеет высокосимметричное состояние. При понижении температуры система перейдет в низкосимметричное состояние с более низкой энергией. При малых значениях механического момента упругая составляющая повышает энергию, в результате минимумы обеих фаз начинают сближаться, и в системе становится выгодным обратный переход в высокосимметричное состояние, что и приводит к уменьшению модуля ПП. При дальнейшем увеличении N , согласно (1), вклад упругой составляющей ослабевает. В результате энергия кристалла начинает понижаться и модуль ПП растет. Это означает возврат системы в низкосимметричное состояние. После выхода на стационарный режим вклад упругой составляющей не меняется, что приводит к независимости значения модуля ПП от числа оборотов.

1. Glezer A. M., Timshin A., Shchetinin I. V., Gorshenkov M. V., Sundeev R. V., Ezhova A. G. Unusual behavior of long-range order parameter in Fe₃Al superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils // J. Alloys Compd. 2018. 744, 791–796.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Завьялова С. Д.¹, Большакова Н. Н.¹, Румянцев В. С.²

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Орловский государственный университет, Россия

E-mail: ana.zavyalova98@mail.ru

Большая часть пьезоэлементов, которые сейчас применяются в технике, изготовлены из кристаллов титаната бария, так как он наиболее удобен для исследований и применения в данной области: имеет высокую прочность, химическую устойчивость и температуру Кюри $\sim 120^\circ\text{C}$.

Большую роль в формировании свойств кристаллов играют разные дефекты, в частности примеси, добавленные в процессе их роста. Введение примесей в титанат бария образует твердый раствор [1], вследствие чего изменяются силы связи ионов элементарных ячеек, их параметры и сегнетоэлектрические свойства кристаллов. В результате внедрения примесей в кристаллы BaTiO_3 изменяются процессы переполяризации, температура фазового перехода, свойства элементарной ячейки и доменная структура.

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических свойствах и процессах переключения ниобийсодержащих кристаллов титаната бария (BaTiO_3). Исследования проведены на образцах монокристаллов титаната бария, выращенных методом Ремейки в калий-фторовом расплаве и содержащих 0,1 мол.%, 0,3 мол.% и 0,9 мол.% примесей. Процессы переключения образцов исследованы с помощью схемы Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц [2].

Установлено, что для ниобийсодержащих кристаллов BaTiO_3 петли диэлектрического гистерезиса практически не содержат искажений. По оси ординат петли гистерезиса смещены относительно нулевого уровня, что соответствует униполярному состоянию образцов. В таблице приведены результаты измерений и расчета [3] эффективной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{эф}}$) и характеристик петли гистерезиса для исследуемых кристаллов при температуре 25°C .

№	Nb^{5+} , мол. %	$\epsilon_{\text{эф}}, 10^4$	$P, 10^{-2} \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$	$E_c, 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$	η	$\text{tg}\delta$	K
1	0,1	4	13	11	0,4	0,21	0,80
2	0,1	4	11	6	0,3	0,23	0,80
3	0,3	2	13	12	0,3	0,14	0,75
4	0,3	2	11	17	0,3	0,22	0,80
5	0,9	2	9	17	0,2	0,17	0,75
6	0,9	1	8	26	0,2	0,27	0,80

Видно, что величины переключаемой поляризации (P) изменяются от $8 \cdot 10^{-2}$ до $13 \cdot 10^{-2}$ Кл·м $^{-2}$, коэрцитивных полей (E_c) – от $6 \cdot 10^3$ до $26 \cdot 10^4$ В·м $^{-1}$. С ростом концентрации примеси значения $\epsilon_{эф}$, переключаемой поляризации имеют тенденцию к уменьшению, а коэрцитивных полей – к увеличению. Однозначной концентрационной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) и коэффициента униполярности (K) не прослеживается.

На рис. 1 представлены полевые зависимости переключаемой поляризации и эффективной диэлектрической проницаемости, полученные для образца BaTiO $_3$: Nb $^{5+}$, содержащего 0,1 мол. % примеси в расплаве. Видно, что в интервале полей $(0,3-9) \cdot 10^4$ В · м $^{-1}$ кривая $P(E)$ монотонно возрастает. Это свидетельствует о включении в процесс переполяризации всё новых доменов. В более высоких полях зависимость $P(E)$ выходит на насыщение, что соответствует монодоменному состоянию образца. Зависимость $\epsilon_{эф}(E)$ имеет экстремум.

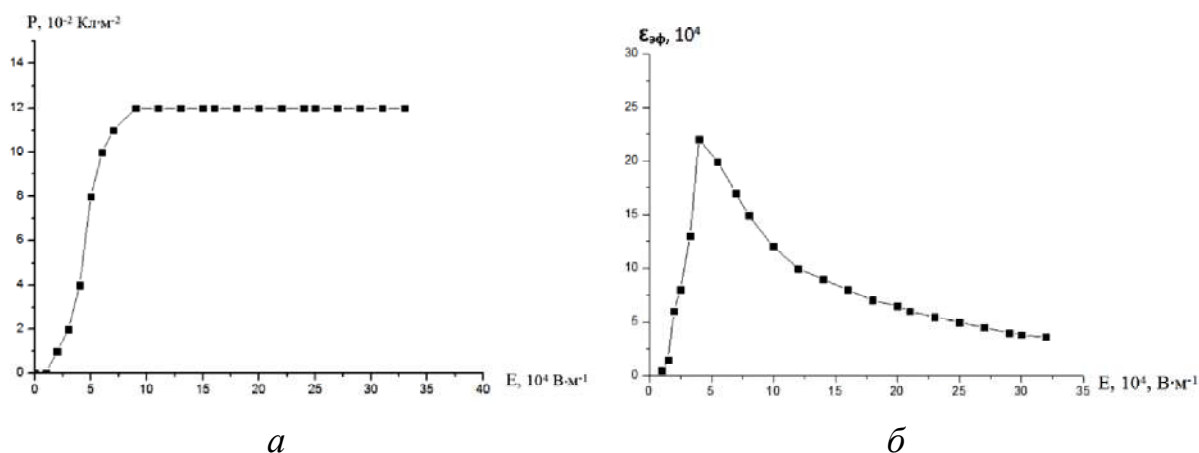


Рис. 1. Полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б), полученные для кристалла BaTiO $_3$: Nb $^{5+}$ ($C=0,1$ мол.%).

Установленные закономерности процессов переключения кристаллов BaTiO $_3$: Nb $^{5+}$ можно объяснить влиянием примеси ниобия. При легировании кристаллов титаната бария ниобием ионы Nb $^{5+}$ замещают ионы Ti $^{4+}$, изменяя ионный состав решетки и оказывая существенное влияние на процессы его переключения. Известно, что если радиус примесного иона (Ta $^{5+}$, Nb $^{5+}$) больше замещаемого (Ti $^{4+}$), то возникают двумерные механические напряжения [4].

1. Бурсиан Э. В. Нелинейный кристалл титанат бария. М.: Наука, 1974. 269 с.

2. Рудяк В. М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М: Наука, 1986. 244 с.

3. Богомолов А.А., Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2014. 160 с.

4. Большакова Н. Н., Большакова О. В., Иванов В. В., Иванова Т. И., Семенова Е. М. Процессы переключения ниобийсодержащих кристаллов титаната бария // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь, 2018. Вып. 10. С. 169–177.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА: К ОБОСНОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ И ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Захаров А. Ю.

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Россия

E-mail: Anatoly.Zakharov@novsu.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания (грант 3.3572.2017/4.6)

Статистическая механика основывается на допущении, что динамика классической системы частиц описывается законами классической механики и потому обладает свойством микроскопической обратимости, и лишь в случае, когда число степеней свободы системы стремится к бесконечности, с подавляющей вероятностью приобретает свойство макроскопической необратимости. Именно вероятностные доводы, включая предельные теоремы теории вероятностей, были положены в основу микроскопического обоснования термодинамики в рамках статистической механики. Однако имеется немало оснований для сомнений в правомерности использования концепции вероятности в классических системах.

1. Предельные теоремы теории вероятностей относятся к независимым одинаково распределенным случайным величинам. Межатомные взаимодействия исключают независимость атомов и потому применимость этих теорем к системам взаимодействующих атомов представляется сомнительной.
2. В работе [1] доказано, что описание явления необратимости в рамках классической кольцевой модели с помощью правдоподобных вероятностных гипотез обусловлено некорректностью использования концепции вероятности.

Поскольку динамика классических систем находится в противоречии с термодинамическим поведением многочастичных систем, то

микроскопическое обоснование термодинамики находится за пределами классической механики. Как показано в работах [2, 3], запаздывание взаимодействий между атомами приводит к феномену необратимости. Поскольку взаимодействия между атомами имеют электромагнитную природу, то полное описание эволюции атомных систем содержится в уравнениях Максвелла для полевой составляющей систем и в уравнениях динамики частиц, взаимодействующих с электромагнитным полем. Поскольку электродинамика является релятивистской теорией, то и уравнения динамики частиц также должны быть релятивистскими.

В данной работе исследована изолированная конечная классическая система, состоящая из заряженных частиц нескольких типов и электромагнитного поля, создаваемого этими частицами (внешние поля отсутствуют).

Основные результаты состоят в следующем.

- Выполнено точное аналитическое исключение полевых переменных в уравнениях динамики системы.
- Введены микроскопические функции распределения частиц

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \sum_{s=1}^{N_{\alpha}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^{\alpha}(t)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{P}_s^{\alpha}(t))$$

$$= \iint \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{q}}{(2\pi)^6} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}} \sum_{s=1}^{N_{\alpha}} [e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s^{\alpha}(t)} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{P}_s^{\alpha}(t)}],$$

где $\mathbf{R}_s^{\alpha}(t)$ и $\mathbf{P}_s^{\alpha}(t)$ – координаты и импульс s -й частицы в момент времени t , N_{α} – суммарное число частиц α -го типа. По определению микроскопические функции распределения не являются вероятностными функциями.

- Используя принцип причинности, исключены опережающие решения уравнений Максвелла. Выведена точная замкнутая система классических функционально-дифференциальных уравнений движения в терминах микроскопических функций распределения с исключенными полевыми переменными.
- Показано, что эта система уравнений не является гамильтоновой системой, поэтому ни теорема Лиувилля о сохранении фазового объема, ни теорема Пуанкаре о возвращении для системы частиц не имеют места.
- Показано, что полученные уравнения динамики системы частиц неинвариантны по отношению к операции обращения времени.
- Показано существование решений системы уравнений как с исчезающими, так и с зарождающимися степенями свободы.

1. Kac M. // Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sci.) 1956. 42. No. 5. P. 356–361.
2. Zakharov A. Yu. // International Journal of Quantum Chemistry. 2016. 116. No. 3. P. 247–251.
3. Zakharov A. Yu. // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2019. 525. P. 1289–1295.
4. Захаров А. Ю. Микроскопические основания классической термодинамики и кинетики: монография. Великий Новгород, 2019. 89 с.

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

*Зубарева Т. М., Белоусова И. А., Гайдаш Т. С., Разумова Н. Г.,
Прокопьева Т. М., Михайлов В. А.*

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко,
г. Донецк, Украина

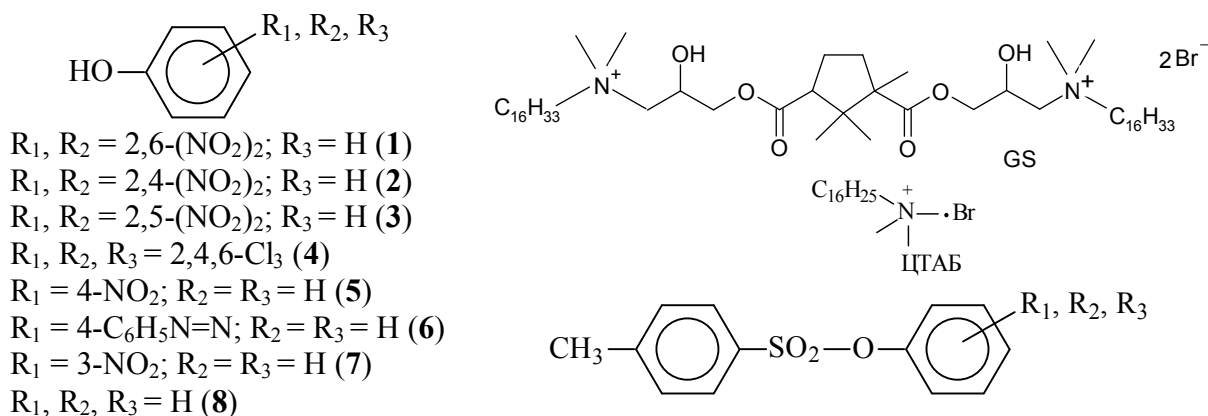
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

При исследовании реакционной способности нуклеофильных реагентов по отношению к ацилсодержащим соединениям немаловажную роль играют кислотно-основные свойства уходящей группы. Знание величин констант кислотной ионизации pK_a уходящей группы позволяет, во-первых, проводить процесс разложения субстратов в оптимальных условиях, во-вторых, оценить роль мицеллярной среды в изменении кислотно-основных свойств и, наконец, детальный анализ влияния природы нуклеофила и уходящей группы дает информацию о структуре переходного состояния реакции. Однако, даже в водных растворах установление механизма реакции представляет крайне сложную задачу, поскольку не только кислотно-основные свойства ответственны за наблюдаемые скорости и направления процесса. Тем более в супрамолекулярных системах существенную роль играют эффекты концентрирования реагентов (гидрофобные взаимодействия), изменение полярности микроокружения, стерические факторы и др.

Спектрофотометрическим методом изучены кислотно-основные свойства фенолов (1–8) в мицеллах бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и димерного катионного ПАВ (Gemini surfactant, GS) на основе D,L-камфорной кислоты.

Выбор объектов исследования обусловлен следующими причинами: а) фенолы не только являются уходящими группами в процессах разложения экотоксикантов, но и сами по себе являются высокотоксичными соединениями и б) представляют собой удобную модель для выяснения

роли кислотно-основных свойств уходящей группы при широком варьировании структуры субстрата (например, арилтолуолсульфонаты).



Выбор ПАВ – мономерного (ЦТАБ) и димерного (GS) – позволит оценить, как изменение микроокружения отражается на величинах pK_a .

На рис. 1 представлены зависимости « pK_a фенолов (30% EtOH (1M KCl); ЦТАБ, GS)) – pK_a (H₂O)». Закономерности изменения величин pK_a аналогичны как в мицеллах ЦТАБ, GS, так и в 30%-ном водном этаноле (см. рис. 1). При этом наклоны зависимостей « pK_a (ЦТАБ, GS, 30% EtOH) – pK_a (H₂O)» практически совпадают (ур. (1) – (3)), различия существуют только в отрезках, отсекаемых по оси ординат. Более того, характер влияния заместителей на величины pK_a в присутствии ПАВ можно описать в рамках единого уравнения (4), т.е. факторы, ответственные за уменьшение значений pK_a (по сравнению с pK_a в воде), в мицеллярной псевдофазе имеют близкую природу.

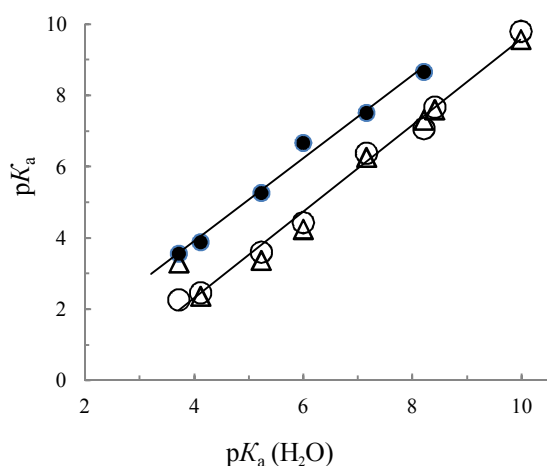


Рис. 1. Зависимость величин pK_a фенолов в 30% EtOH (1M KCl) (●), в ЦТАБ (○) и GS (Δ) от pK_a (H₂O); 25 °C

$$pK_a(30\% \text{ EtOH}) = (-0,74 \pm 0,38) + (1,16 \pm 0,06) pK_a(\text{H}_2\text{O}); n = 6; r = 0,997 \quad (1)$$

$$pK_a(\text{ЦТАБ}) = (-3,06 \pm 0,31) + (1,27 \pm 0,04) pK_a(\text{H}_2\text{O}); n = 8; r = 0,994 \quad (2)$$

$$pK_a(\text{GS}) = (-2,54 \pm 0,31) + (1,21 \pm 0,04) pK_a(\text{H}_2\text{O}); n = 8; r = 0,996 \quad (3)$$

$$pK_a(\text{GS, ЦТАБ}) = (-2,73 \pm 0,23) + (1,23 \pm 0,03) pK_a(\text{H}_2\text{O}); n = 16; r = 0,996 \quad (4)$$

В случае катионных ПАВ в рамках псевдофазной распределительной модели изменение величин pK_a при варьировании концентрации ПАВ отражает предпочтительное концентрирование в мицеллярной псевдофазе ионной формы по сравнению с нейтральной. Кажущаяся константа кислотной ионизации в присутствии мицелл равна

$$K_a(\text{ПАВ}) = K_a(\text{H}_2\text{O}) \frac{1 + K_{\text{PhO}^-} \cdot c}{1 + K_{\text{PhOH}} \cdot c} \quad (5)$$

и зависит от величины K_a фенола в воде, концентрации мицелляризованного ПАВ, а также констант связывания фенолят-иона (K_{PhO^-}) и его сопряженной кислоты (K_{PhOH}) мицеллами ЦТАБ и GS. Максимальное изменение pK_a имеет место для дизамещенных фенолов, минимальное для фенола. Следовательно, эффект концентрирования анионной формы должен играть определяющую роль в «сдвиге» pK_a .

В заключение следует отметить: существование единой зависимости (4) для GS ($c = 10^{-3}$, моль/л) и ЦТАБ ($5.0 \cdot 10^{-3}$, моль/л), позволяет предположить, что связывание фенолят-иона более эффективно в мицеллах димерного катионного ПАВ.

К ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМЫ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Зубков В. В.^{1,2}, Зубкова А. В.³

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Россия

³ Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: Zubkov.VV@tversu.ru

Известно, что полная энергия системы зарядов и электромагнитного (ЭМ) поля сохраняется. Энергия же самих заряженных частиц со временем изменяется. Нетривиальное взаимодействие частиц и поля приводит к необратимой эволюции системы частиц. Для прояснения полной картины эволюции системы точечных зарядов разумно избавиться в уравнениях движения от переменных ЭМ поля. На этом пути можно получить замкнутую систему уравнений для микроскопических функций распределения точечных частиц, движущихся в созданном ими ЭМ поле.

В настоящей работе получена замкнутая система уравнений для микроскопической инвариантной функции распределения

$$F_A(x, p) = \sum_a \int \delta^4(x - x_{aA}(\tau_{aA})) \delta^4(p - p_{aA}(\tau_{aA})) d\tau_{aA} \quad (1)$$

частиц сорта A :

$$p^\mu \frac{\partial F_A(x, p)}{\partial x^\mu} + \frac{e_A}{c} F^{\nu\mu}(x; [F_A]) p_\mu \frac{\partial}{\partial p^\nu} F_A(x, p) = 0,$$

$$F^{\nu\mu}(x; [F_A]) = \frac{i}{c} \int \frac{d^4 k}{4\pi^3} \frac{e^{-ik_\mu x^\mu}}{k^\mu k_\mu + i\epsilon k^0} [k^\nu j^\mu(k) - k^\mu j^\nu(k)], \quad (2)$$

$$j^\nu(k; [F_A]) = c \sum_A \frac{e_A}{m_A} \int d^4 p p^\nu \int \exp(ik_\mu x'^\mu) F_A(x', p) d^4 x'.$$

Здесь $F^{\nu\mu}(x)$ – компоненты тензора ЭМ поля, $j^\mu(x)$ – 4-вектор плотности тока, x^μ и p^μ – 4-радиус-вектор и 4-вектор импульса соответственно, e_A и m_A – заряд и масса частиц сорта A , k^μ – волновой 4-вектор, τ_{aA} – собственное время a -й частицы сорта A .

Решив систему (1), можно найти ход эволюции системы частиц:

$$\partial_\nu T_{part}^{\nu\mu} = F^{\mu\nu}(x; [F_A]) \sum_A \frac{e_A}{m_A} \int d^4 p p^\mu F_A(x, p). \quad (2)$$

Здесь $T_{part}^{\nu\mu}$ – тензор энергии-импульса системы точечных зарядов.

Трехмерный вариант микроскопической функции распределения может быть легко получен из определения (1):

$$f_A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \sum_a \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{aA}(t)) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_{aA}(t)) = \frac{1}{m_A} \int p^0 dp^0 F_A(x, p). \quad (3)$$

Знание функций распределения (1) или (3) позволяет получить законы изменения как полной энергии системы частиц, так и ее импульса. Искомые законы следуют непосредственно из (2). Например, закон изменения полной энергии заряженных частиц имеет вид:

$$\frac{d}{dt} \sum_{a=1}^N \frac{m_a c^2}{\sqrt{1 - (\mathbf{v}_a/c)^2}} = \sum_A \frac{e_A}{m_A} \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{p} \frac{\mathbf{p} f_A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_A^2 c^2}}} G(\mathbf{r}, t; [f_A]). \quad (4)$$

Здесь

$$G(\mathbf{r}, t; [f_A]) = \frac{i}{4\pi^3} \int \frac{d^3 \mathbf{k} d\omega}{\omega} \frac{[c^2 (\mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{k}) \mathbf{k} - \omega^2 \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega)] e^{-i\omega t + i\mathbf{k} \mathbf{r}}}{\omega^2 - (c\mathbf{k})^2 + i\epsilon c\omega} \quad (5)$$

и

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_A \frac{e_A}{m_A} \int \frac{\mathbf{p} f_A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_A^2 c^2}}} \exp(i(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{r})) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} dt. \quad (6)$$

Полученные соотношения (2) и (4), а также их следствия тесно связаны с задачей микроскопического обоснования необратимости термодинамики [1].

1. *Захаров А. Ю.* Микроскопические основания классической термодинамики и кинетики. Великий Новгород, 2019. 89 с.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

*Кабиров Ю. В., Сидоренко Е. Н., Белокобыльский М. В., Михейкин А. С.,
Пруцакова Н. В.*

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону,
Россия

E-mail: salv62@mail.ru

В нашей работе синтезированы двухкомпонентные композитные материалы на основе полиэтиленовой и силиконовых матриц. Наиболее интересные свойства обнаруживают составы вблизи порога перколяции по соотношению компонентов. В качестве проводящей фазы композитов использованы: манганит лантана стронция, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), ультрадисперсное железо, Fe, синтетический графит, С. Синтез образцов проведен по технологии, описанной в работе [1]. Приготовленные образцы имели форму таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2 мм и исследованы с помощью рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии. Основной целью работы был синтез образцов, обладающих как магниторезистивными свойствами, так и несобственным пьезорезистивным эффектом. Изменение электрического сопротивления обусловлено изменениями расстояний между проводящими частицами в диэлектрической матрице. Также оценивалось поглощение СВЧ-энергии синтезированными материалами в диапазоне 3–12 ГГц. Микроструктура одного из образцов показана на рис. 1.

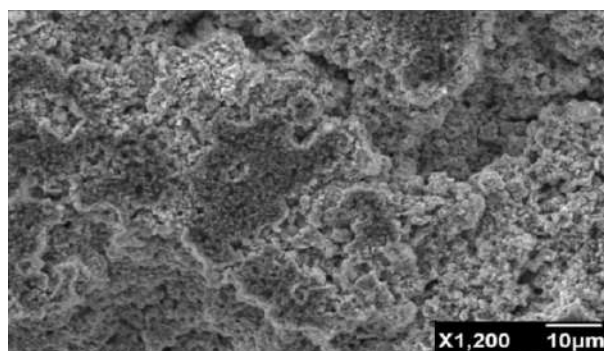


Рис. 1. Микроструктура образца 80%LSMO/ 10%Полиэтилен/ 10%Силикон

Нами выполнены измерения зависимости электросопротивления композитных образцов постоянному току при различных значениях одноосного давления. Зависимости электрического сопротивления образцов от одноосного давления аналогичны приведенным данным в работе [1] и имеют некоторый гистерезис, связанный с эластичными свойствами полиэтилена низкой плотности. Значения пьезорезистивности достигают 30% при сопротивлениях образцов 50–200 Ом. Исследования сопротивления в постоянном магнитном поле до 15 кЭ показали, что образцы с содержанием 80% массовых синтетического графита и 20% полиэтилена обладают положительной магниторезистивностью, связанной с рассеянием электронов диамагнитными включениями графита [2]. Композиты с иными компонентами показали отрицательную магниторезистивность вблизи порога перколяции. Установка для измерений спектров поглощения $L(f)$ композитов содержала генераторы качающейся частоты, перекрывающих диапазон частот 3–12 ГГц, измеритель ослабления и КСВн. В качестве измерительной ячейки применили микрополосковую линию. Для примера характерный спектр поглощения СВЧ энергии композита с концентрацией 80% ультрадисперсного железа и 20% полиэтилена представлен на рис. 2.

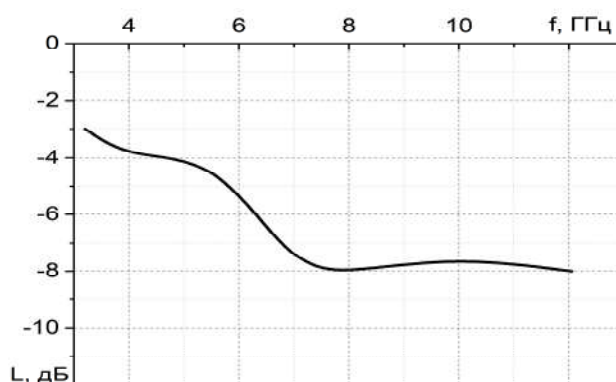


Рис. 2. Спектр поглощения энергии электромагнитного поля композита 80%Fe20%ПЭ

Отмеченный композит имеет максимальное поглощение энергии на уровне 8 дБ в области более высоких частот (7–12 ГГц). По-видимому, здесь имеется вклад нескольких механизмов поглощения СВЧ-энергии. В цепочках проводящего компонента композита, размещенного в электромагнитном поле, появляются токи Фуко. Кроме того, в переменном электромагнитном поле могут возникать резонансные процессы при перемагничивании малых кластеров железа, а также энергия поля расходуется на диэлектрическую поляризацию матрицы.

Таким образом, экспериментально показано, что новые синтезированные пластичные композиты обладают как пьезорезистив-

ностью, магниторезистивностью, так и существенным поглощением электромагнитной энергии в области частот 3–12 ГГц.

1. Кабиров Ю. В., Богатин А. С., Сидоренко Е. Н., Белокобыльский М. В., Михейкин А. С., Летовальцев А. О., Буланова А. Л., Пруцакова Н. В. // Письма о материалах. 2019. В. 9. № 2. С. 223.

2. Кабиров Ю. В., Гавриляченко В. Г., Богатин А. С., Лянгузов Н. В., Гавриляченко Т. В., Кленушкин А. А. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. В. 7. С. 1263–1265.

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ НАНОСПЛАВА Au-Si: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНО- ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© Картошкин А. Ю. *, Талызин И. В.

Тверской государственный университет, Россия

* E-mail: fallout100496@yandex.ru

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности

Значение фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных сплавов для разработки методов их получения и оптимизации режимов эксплуатации изделий из этих сплавов трудно переоценить. Традиционно фазовые диаграммы объемных сплавов получают методом термометрии, т.е. путем построения кривых охлаждения соответствующего расплава. Вполне естественно, что предпринимались и предпринимаются попытки построения фазовых диаграмм для наночастиц и других низкоразмерных объектов, включая фазовые диаграммы для бинарных наносистем Au-Si [1–3]. Вместе с тем, экспериментальное нахождение фазовой диаграммы для наночастиц и других наноразмерных объектов, например вискерров, затруднительно. В связи с этим, имеющиеся в литературе данные, включая фазовые диаграммы для наносплавов Au-Si [1–3], получены путем распространения на наносистемы метода CALPHAD [4]. Степень обоснованности такого распространения, однозначность и даже сама правомерность применения понятия фазовой диаграммы к низкоразмерным системам остаются не вполне ясными. Согласно [3], объемная фазовая диаграмма системы Au-Si сохраняет в целом свой вид фазовой диаграммы эвтектического типа, но при этом температура эвтектики T_e уменьшается, а точка эвтектики несколько смещается влево, т.е. в сторону меньшего содержания Si, и это уменьшение T_e составляет порядка 200 К, тогда как согласно [1, 2] изменение T_e незначительно. Основным объектом исследования в данной работе также являлись

наносплавы Au-Si, а именно – сферические бинарные наночастицы. Интерес к наносплавам Au-Si обуславливается перспективами их применения в нанoeлектронике. В частности, нанокapли Au используются в качестве катализаторов (затравок) при выращивании нанокристаллов Si, включая вис커сы Si [5], а разработка методов получения нанокристаллов Si отвечает решению проблемы альтернативного варианта кремниевой электроники, не предусматривающего использование макроскопических кристаллов.

Очевидно, впервые в данной работе фазовая диаграмма для наночастиц Au-Si была построена с использованием результатов молекулярно-динамического (МД) моделирования. Вместе с тем, для повышения степени достоверности МД результатов фазовая диаграмма указанной системы строилась также по методологии CALPHAD [4], распространенной на наносплавы эвтектического типа.

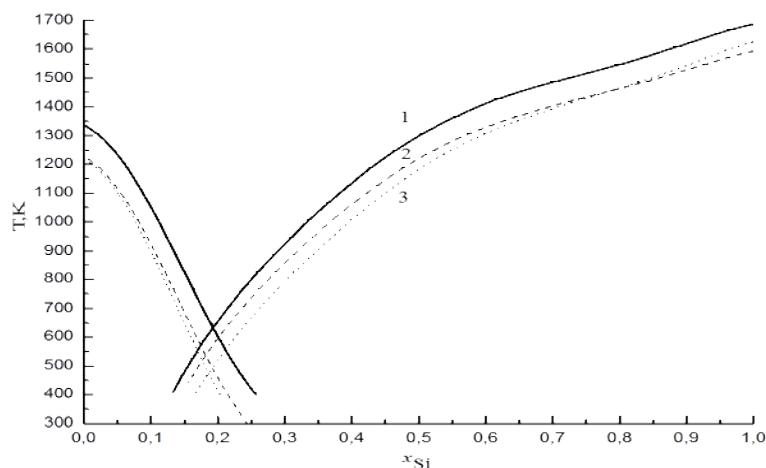


Рис. 1. Сравнение фазовых диаграмм для системы Au-Si, полученных методом CALPHAD для объемной фазы (1) и для наночастиц радиусом 5 нм: 2 – данная работа; 3 – работа [1]

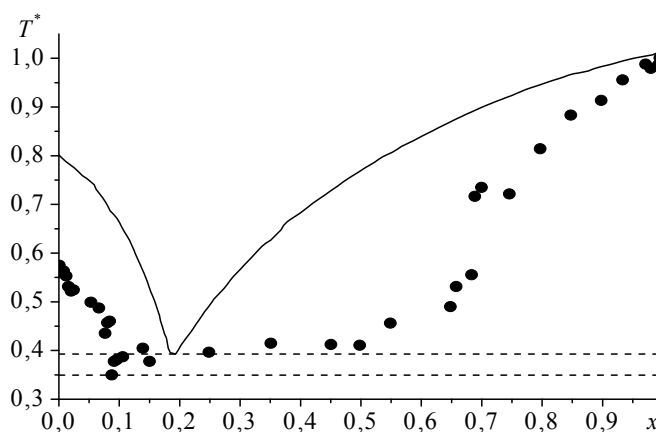


Рис. 2. Сравнение фазовой диаграммы, полученной по результатам наших МД экспериментов для наночастиц Au-Si, содержащих 2000 атомов (точки), с экспериментальной фазовой диаграммой объемного сплава [6], показанной сплошной линией. T^* – приведённая температура. Точки отвечают нашим МД результатам для линии ликвидуса, штриховые линии – соответствующим линиям солидуса

1. Tanaka T., Hara S. // Zeitschrift für Metallkunde. 2001. V. 92. I. 5. P. 467–472.
2. Hourlier D., Perrot P. // Materials Science Forum. 2010. V. 653. P. 77–85.
3. Bajaj S., Haverty M. G., Arróyave R., Goddard W. A. III FRSC, Shankar S. // Nanoscale. 2015. V. 7. I. 21. P. 9868–9877.
4. CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). URL: [www.url: http://www.calphad.org](http://www.calphad.org) (дата обращения: 30.09.2019).
5. Schmidt V., Wittemann J. V., Senz S., Gosele U. // Advanced Materials. 2009. V. 21. I. 25–26. P. 2681–2702.
6. Okamoto H., Massalki T. B. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. I. 2. P. 190–198.

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Кононова И. Е.¹, Кононов П. В.²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Россия, e-mail: iegrachova@mail.ru

² Санкт-Петербургский горный университет, Россия, e-mail: kononov_pv@pers.spmi.ru

Теория фракталов получила огромное распространение. Обнаружено множество задач, где фрактальная структура и фрактальная размерность служат основными характеристиками системы: теории турбулентности, динамических систем, фазовых переходов и т.д. [1–4]. Целью настоящей работы является исследование связи между параметрами напряженных и деформированных состояний сплавов (металлов) и статистическими параметрами и фрактальными характеристиками поверхности.

Образцы сплавов металлов были получены с помощью технологии раскатки фланца наклонными роликами трубчатой заготовки [5, 6], при этом деформирование осуществляли при поступательном перемещении инструмента к оси заготовки и синхронном вращении за счет контактного трения между поверхностями инструмента и заготовки. Процесс выполняли деформирующим роликом, установленным с возможностью вращения и поворота относительно оси заготовки.

Исследование морфологии пластически деформированных поверхностных слоев образцов проводили с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолaborатории Ntegra Terma. Анализировали средние

профили вдоль оси абсцисс изображений размером 3 мкм × 3 мкм, 7 мкм × 7 мкм, 10 мкм × 10 мкм, 12 мкм × 12 мкм, 20 мкм × 20 мкм, 40 мкм × 40 мкм. Построены гистограммы плотности распределения значений функции Z АСМ-изображений, на которых по оси абсцисс откладывали значения функции Z, с определенным шагом, а по оси ординат – количество точек N, значения которых лежат в заданном интервале по функции Z.

Выявлено, что область фланца характеризуется наименьшими значениями величины размаха высот и параметра, выражающего шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам, а нераскатанная часть заготовки – наибольшими значениями.

Анализировали результаты фрактального анализа поверхностей структур с помощью программы Gwyddion. Для расчета использовали метод подсчета кубов, метод триангуляции и метод спектра мощности. Установлено, что фланец характеризуется наибольшими значениями фрактальной размерности, а нераскатанная область заготовки – наименьшими значениями. По результатам сопоставления данных атомно-силовой микроскопии и выполненных расчетов в программе Deform 3D предложен метод анализа напряженных и деформированных состояний сплава (металлов) путем диагностики шероховатости поверхности образцов.

1. Kononova I. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Fractally aggregated micro- and nanosystems synthesized from sols Glass Physics and Chemistry. 2014. 40 (2) P. 190–202.

2. Arasan S., Yener E., Hattatoglu F., Akbulut S., Hınıslıoglu S. The Relationship between the fractal dimension and mechanical properties of asphalt concrete // International journal of civil and structural engineering. 2010. 1 (2). P. 165–170.

3. Kononova I. E., Gareev K. G., Moshnikov V. A., Al'myashev V. I., Kucheroва O. V. Self-assembly of fractal magnetite-silica aggregates in a static magnetic field Inorganic Materials. 2014. 50 (1). P. 68–74.

4. Niu D., Huang D., Zheng H., Su L., Fu Q., Luo D. Experimental study on mechanical properties and fractal dimension of pore structure of basalt–polypropylene fiber-reinforced concrete Applied Sciences. 2019. 9 (8). P. 1602.

5. Востров В. Н., Кононов П. В. Способ раскатки фланцев на трубчатых заготовках: патент на способ RUS 2499648. 2013.

6. Кононов П. В. Моделирование процесса угловой раскатки конуса на торце трубчатой заготовки // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2014. 2 (195). С. 117–120.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В МЕЖФАЗНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ АЦИЛЬНОГО ПЕРЕНОСА

Константинова К. Ю., Рябцева М. А., Дорошкевич В. С., Баранова О. В.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: v.doroshkevich@donnu.ru

Известно, что ониевые соли широко используются в качестве межфазных катализаторов. Механизм действия ониевых солей в системе жидкость / жидкость рассматривается в литературных источниках чаще всего в рамках каталитического цикла Старкса. Однако схемой Старкса можно описать лишь реакции, в которых участвует только два аниона – противоион межфазного катализатора и уходящая группа – нуклеофуг. В экспериментальной практике химика-органика применяются межфазно-каталитические процессы (МФК) с тремя или более анионами. В таких реакциях появляются дополнительные экстракционные потоки, и как результат, происходит торможение МФК из-за изменения состава каталитической системы. Поэтому для МФК с разветвленным каталитическим циклом достаточно трудно предсказать эффективность катализаторов, пользуясь только общими представлениями о липофильности или гидрофильности катализатора.

Изучено распределение катиона катализатора, нуклеофила, противоиона катализатора в водной и органической фазах межфазно-каталитической реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе глициновый буферный

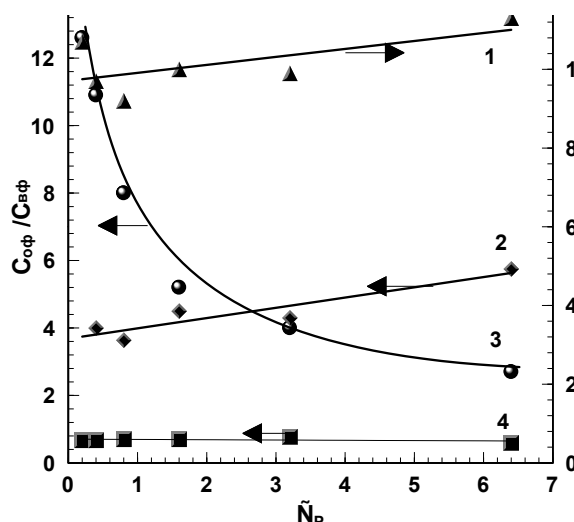


Рис. 1. Зависимость распределения (C_{of}/C_{vf}) интермедиатов реакции аминолита от концентрации субстрата. $C_{цпх} = 6 \cdot 10^{-3} M$. 1 – цетилпиридиний-катион, 2 – 4-нитрофенол, 3 – глицинат-анион, 4 – хлорид-анион

раствор / бутанол-1 в присутствии катализатора цетилпиридиний хлорида. Отношение величины C_{of}/C_{vf} уменьшается с увеличением концентрации 4-нитрофенола. Это может быть объяснено высокой гидрофильностью CG -иона, вытесняемого из органической фазы более липофильным 4-нитрофенолат – ионом. Возможность реализации такого процесса подтверждена квантово-химическими расчетами. Показано, что чем больше выигрыш энтальпии реакции обмена анионами в ионной паре катализатора, тем выше эффективность межфазного переноса.

ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ДИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Ж-Г

Котенко А. А., Хилько С. Л., Михайлов В. А.

Институт физико-органической химии и углехимии, г. Донецк, Украина

E-mail: sv-hilko@yandex.ru

Дикатионные ПАВ представляют собой соединения, которые состоят из двух гидрофильных головных групп и двух гидрофобных хвостов, соединенных мостиком (спейсер), который ковалентно связывает фрагменты дифильных молекул по полярным группам. Свойства дикатионных ПАВ определяются типом гидрофильных групп, длиной углеводородных заместителей и, в значительной степени, размерами и структурой мостиковых фрагментов [1, 2]. В литературе имеются сведения о взаимосвязи между структурой мостиковых фрагментов различных димерных ПАВ со свойствами их поверхностных слоев [3, 4]. Влияние структуры мостикового фрагмента на свойства диимидазолиевых ПАВ изучено на примере углеводородных мостиков большого размера с количеством метиленовых групп больше 6 [5, 6].

Целью работы было исследование тензиометрических характеристик поверхностных слоев диимидазолиевых ПАВ с цетилсодержащими радикалами и предельно короткими мостиковыми фрагментами методом динамической тензиометрии.

Для исследования были взяты дикатионные имидазолиевые ПАВ с разным размером мостикового фрагмента (m). Общая формула таких ПАВ приведена на рис. 1.

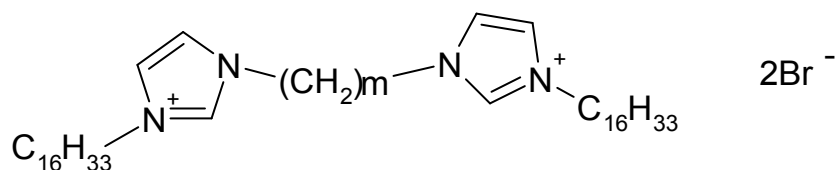


Рис. 1. Общая формула дикатионных имидазолиевых ПАВ, $m = 2, 3, 4$. (дибромиды 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-алканов)

Равновесное поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов имидазолиевых ПАВ измеряли методом формы капли (тензиометр РАТ-2Р SINTERFACE Technologies, Germany) [7].

На рис. 2 приведены изотермы равновесного поверхностного натяжения от концентрации для диимидазолиевых ПАВ с разной длиной мостикового фрагмента. Поверхностная активность исследуемых ПАВ довольно высока. Рассчитанные по экспериментальным зависимостям

$\gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ значения критических концентраций мицеллообразования (ККМ) для этих ПАВ приведены в таблице.

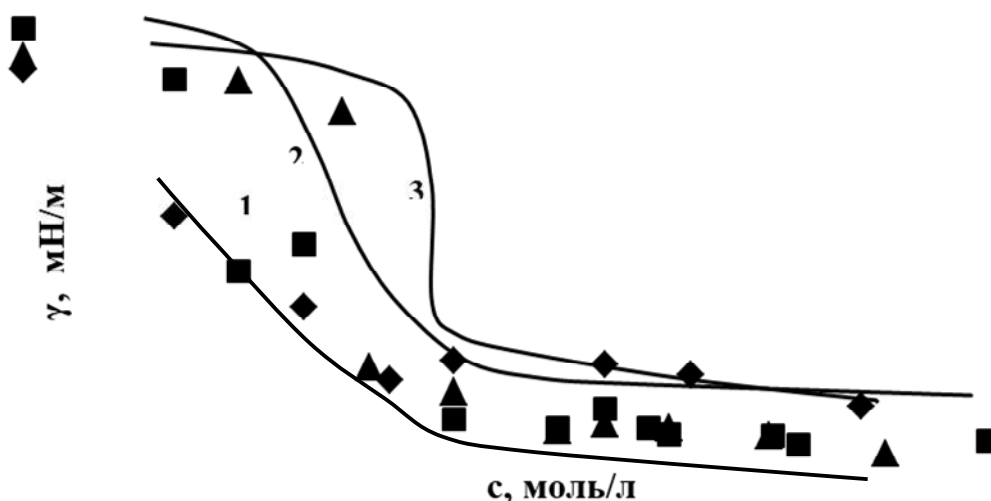


Рис. 2. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с различной длиной мостикового фрагмента от концентрации: **m**, 1 – 4, 2 – 3, 3 – 2

Таблица – Значения ККМ дикатионных имидазолиевых ПАВ с разной длиной мостикового фрагмента

ПАВ	ККМ, моль/л	γ_{\min} , мН/м
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-этана (m=2)	$3,8 \times 10^{-6}$	30
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-пропана (m=3)	$3,2 \times 10^{-6}$	32
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-бутана (m=4)	$2,5 \times 10^{-6}$	36
Цетилтриметиламмоний бромид	10^{-3}	37

Как следует из этих данных, диимидазолиевые ПАВ обладают высокой поверхностной активностью. Величина их ККМ на три порядка ниже такого значения для цетилтриметиламмоний бромида и мало зависит от размера мостикового фрагмента. Величина γ_{\min} немного снижается при уменьшении длины мостикового фрагмента.

1. Menger F. M., Keiper J. S., Azov V. // Langmuir. 2000. Vol. 16 (5). P. 2062.

2. Sood R., Alakoskela J.-M., Sood A., Vitovi P., Kinnunen P. K. J. // J. Applied Solution Chemistry and Modeling. 2012. V. 1. P. 13.

3. Fan Ya-Xun, Han Yu-Chun, Wang Yi-Lin. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2016, Vol. 32. P. 214.

4. Wang P., Pei S., Wang M., Yan Y., Sun X., Zhang J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19 (6). P. 4462.
5. Pal A., Datta S., Aswal V. K., Bhattacharya S. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 13239.
6. Hennemann B. L., Bender C. R., Salbego P. R.S. et al. // Journal of Molecular Liquids. 2018. V. 252. P. 184.
7. Zholob S. A., Makievski A. V., Miller R., Fainerman V. B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. V. 322. P. 134.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ МОСТИКОВОГО ФРАГМЕНТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ДИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Ж-Г

Котенко А. А., Хилько С. Л., Михайлов В. А.

Институт физико-органической химии и углехимии, г. Донецк, Украина

E-mail: sv-hilko@yandex.ru

Молекулу димерного поверхностно-активного вещества можно представить как две дифильные молекулы, соединенные мостиком. Мостик может быть гидрофильным или гидрофобным, жестким или гибким. Он связывает две молекулы по полярным группам или вблизи этих групп. Интерес к димерным ПАВ определяется их резкими отличиями от мономерных аналогов. Димерные ПАВ характеризуются высокой поверхностной активностью на межфазных границах, что определяется более низкими значениями поверхностного натяжения и величиной критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а также эффективной способностью к эмульгированию и солубилизации [1, 2].

Тензиометрические свойства димерных ПАВ с разными мостиковыми фрагментами достаточно хорошо изучены. Однако дилатационные реологические характеристики димерных ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами не изучены. Дилатационные реологические характеристики поверхности раздела фаз позволяют получать новую важную информацию о процессах формирования и структуре адсорбционных слоев ПАВ.

Целью работы было исследование поверхностной вязкоупругости дикатионных имидазолиевых ПАВ с предельно короткими метиленовыми мостиками. Были взяты дикатионные имидазолиевые ПАВ с разным размером мостикового фрагмента (**m**). Общая формула таких ПАВ приведена на рис. 1.

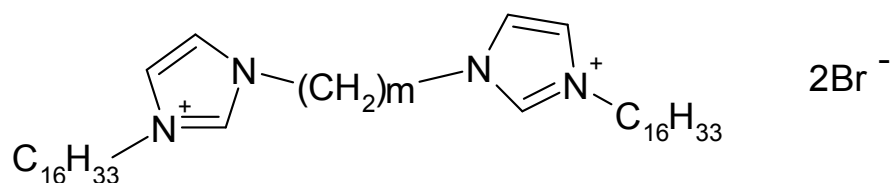


Рис. 1. Общая формула дикатионных имидазолиевых ПАВ, $m = 2, 3, 4$ (дибромиды 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-алканов)

Для определения модуля вязкоупругости ($|E|$, мН/м) поверхностных слоев ПАВ на границе раздела водный раствор-воздух использовали метод формы осциллирующей висячей капли (тензиометр РАТ-2Р, SINTERFACE Technologies, Germany) [3]. После достижения адсорбционного равновесия площадь капли подвергалась периодической синусоидальной деформации (осцилляции) малой амплитуды с частотой осцилляции в диапазоне от 0,01 до 0,5 Гц. Дилатационный модуль $|E|$ характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение.

На рис. 2 приведены зависимости дилатационного модуля вязкоупругости от концентрации, а в таблице – максимальные значения величин $|E|$ для диимидазолиевых ПАВ с разной длиной мостикового фрагмента и, для сравнения, значение $|E|_{\text{max}}$ для промышленно важного катионактивного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида.

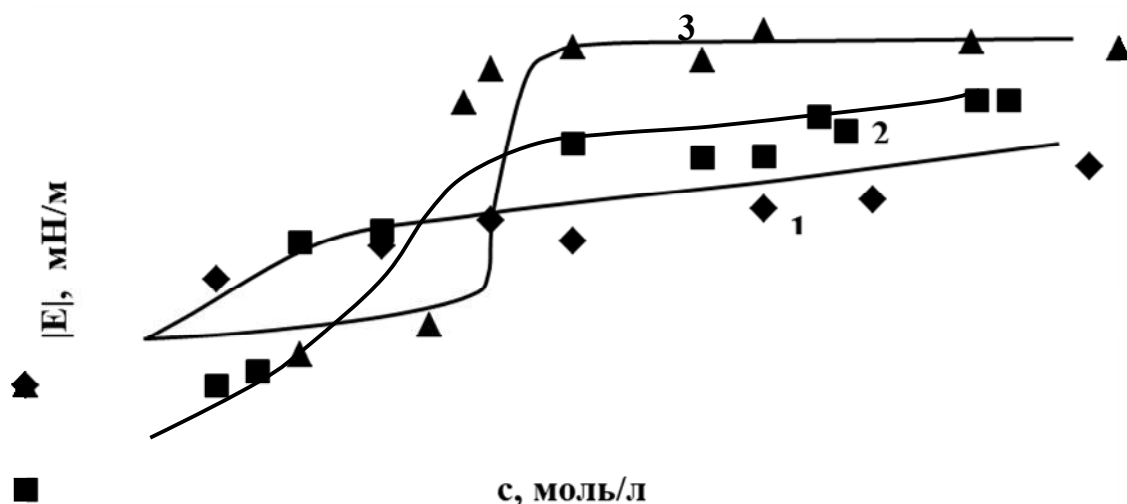


Рис. 2. Изменение величины модуля вязкоупругости растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с различной длиной мостикового фрагмента от концентрации: m , 1 – 4, 2 – 3, 3 – 2

Таблица – Максимальные значения модуля вязкоупругости для ПАВ

ПАВ	$ E _{\max}$, мН/м
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-этана (m = 2)	124
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-пропана (m = 3)	106
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-бутана (m = 4)	89
Цетилтриметиламмоний бромид	60

Как следует из приведенных данных, величины модуля вязкоупругости для исследованных ПАВ достаточно высоки, возрастают с уменьшением длины мостикового фрагмента и существенно превышают значения $|E|_{\max}$ для цетилтриметиламмоний бромида.

1. *Kamal M. Sh.* // J. Surfactants and Detergents. 2016. V. 19, № 2. P. 223.
2. *Rosen M. J., Tracy D. J.* // J. Surfactants and Detergents. 1998. V. 1, № 4. P. 547.
3. *Loglio G., Pandolfini P., Miller R. et al.* Novel Methods to Study Interfacial Layers. Amsterdam: Elsevier, 2001. V. 11. P. 439.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫХ РАДИКАЛОВ

Котомкин А. В.^{1,2}, *Русакова Н. П.*¹, *Туровцев В. В.*², *Орлов Ю. Д.*¹

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Тверской государственный медицинский университет, Россия

E-mail: prospectpobedy@mail.ru, Kotomkin.AV@tversu.ru

Развитие технологий промышленного синтеза органических соединений требует знания термодинамических и термохимических свойств исходных веществ и промежуточных компонентов реакций (интермедиатов). Интермедиатами реакций могут выступать органические радикалы, исследование которых затруднено коротким временем жизни и сложностью выделения. Эти свойства ведут к актуальности изучения радикалов методами квантовой химии.

Одними из интересных объектов квантовохимического исследования являются сопряженные свободные радикалы. В этих структурах кратная связь соседствует с атомом, обладающим свободной валентностью. Наиболее изученными соединениями этого класса являются пропаргильный ($\text{CH}\equiv\text{C}\equiv\text{CH}_2$) [1] и аллильный ($\text{CH}_2\equiv\text{CH}\equiv\text{CH}_2$) радикалы, однако эффекты, сопровождающие замену в них водородов атомами фтора, ранее не изучались.

Целью данной работы является исследование индуктивного влияния атомов фтора во фтораллильных радикалах ($\text{CHF}\approx\text{CH}\approx\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\approx\text{CF}\approx\text{CH}_2$, $\text{CFH}\approx\text{CH}\approx\text{CHF}$, $\text{CFH}\approx\text{CF}\approx\text{CH}_2$, $\text{CF}_2\approx\text{CH}\approx\text{CH}_2$, $\text{CFH}\approx\text{CF}\approx\text{CFH}$, $\text{CFH}\approx\text{CH}\approx\text{CF}_2$, $\text{CH}_2\approx\text{CF}\approx\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\approx\text{CH}\approx\text{CF}_2$, $\text{CFH}\approx\text{CF}\approx\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\approx\text{CF}\approx\text{CF}_2$) и фторпропаргильных ($\text{CH}\approx\text{C}\equiv\text{CHF}$, $\text{CF}\approx\text{C}\equiv\text{CH}_2$, $\text{CF}\approx\text{C}\equiv\text{CHF}$, $\text{CH}\approx\text{C}\equiv\text{CF}_2$ и $\text{CF}\approx\text{C}\equiv\text{CF}_2$).

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности ($\rho(r)$) аллильного, пропаргильного радикалов, а также их фторзамещенных (рис. 1–2) были получены в программе GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [2]. Заряды q , энергии E объемы V и спиновые плотности σ «топологических» атомов (Ω) были вычислены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» QTAIM [3] в программе AIMALL [4] и суммированы в параметры функциональных групп $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$.

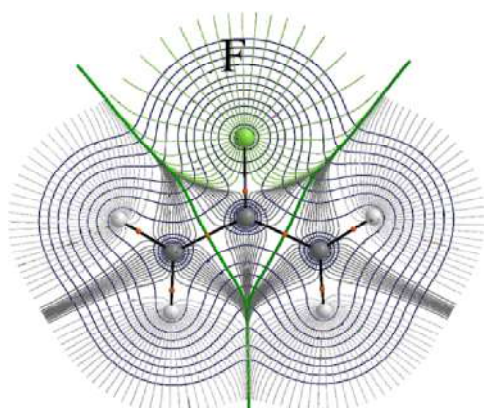


Рис. 1. Молекулярный граф, распределение электронной плотности $\rho(r)$, векторное поле градиента $\rho(r)$ радикала $\text{CH}_2\approx\text{CF}\approx\text{CH}_2$. Указаны критические точки связывающих путей и межатомные поверхности групп

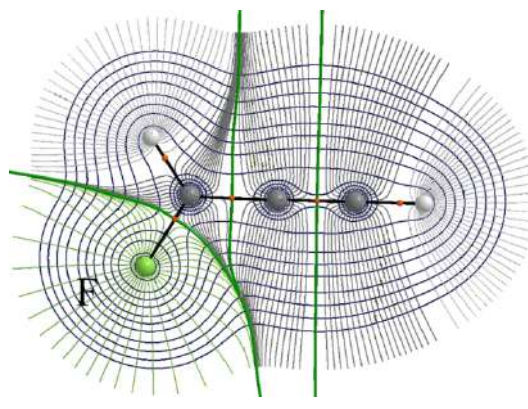


Рис. 2. Молекулярный граф, распределение электронной плотности $\rho(r)$, векторное поле градиента $\rho(r)$ радикала $\text{CH}\approx\text{C}\approx\text{CHF}$. Указаны критические точки связывающих путей и межатомные поверхности групп

Распределение спиновой плотности аллильного радикала показывает, что избыточная электронная плотность α -электронов в равных долях разделена между двумя концевыми группами CH_2 , в то время, как центральная группа CH содержит избыточную плотность β электронов. Анализ $\sigma(R)$ фторзамещенных аллилов показал, что замена водорода на атом фтора не оказывает существенного влияния на делокализацию неспаренного электрона. В пропаргильном радикале $\text{CH}\approx\text{C}\equiv\text{CH}_2$ избыточная электронная плотность α электронов распределена между концевыми группами в неравных долях: $\sigma(\text{CH}_2) = 0,65$ и $\sigma(\text{CH}) = 0,46$. В случае, если атомы водорода заменяются на фторы только в одной из концевых групп, распределение $\sigma(R)$ существенно не меняется. Добавление

фторов на обе концевые группы приводит к перераспределению плотности α электронов в сторону группы CF: для $\text{CF}\approx\text{C}\equiv\text{CF}_2$ получены значения $\sigma(\text{CF}_2) = 0,42$, $\sigma(\text{CF}) = 0,70$, $\sigma(\text{C}) = -0,12$; для $\text{CF}\approx\text{C}\equiv\text{CHF}$ – $\sigma(\text{CFH}) = 0,50$, $\sigma(\text{CF}) = 0,65$, $\sigma(\text{C}) = -0,14$.

Сравнение величин $q(R)$ позволило выделить в исследованных радикалах нуклеофильные (CF_2 , CHF , CF) и электрофильные (CH_2 , CH , C) фрагменты.

1. Туровцев В. В., Чернова Е. М., Ситников В. Н., Емельяненко В. М., Орлов Ю. Д. // ЖСХ. 2016. Т. 57, № 3. С. 441–448.

2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03 (Revision E 0,1 SMP), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.

3. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 532 с.

4. AIMAll (Version 11.09.18. Professional), Todd A. Keith, 2010. URL: <http://aim.tkgristmill.com>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРО-АДГЕЗИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР Por-Si/Ag

Кошевой В. Л.¹, Тимченко А. В.², Плешанов И. М.³, Денисенко Р. С.⁴,
Базыло С. С.⁵, Белорус А. О.⁶

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

E-mail: venia.koshevoi.eltech@gmail.com

² Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

^{3,4} Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

⁵ Одинцовский филиал Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования МГИМО МИД
России, Россия

⁶ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Россия

В настоящее время получили широкое распространение композитные структуры на основе полупроводников с развитой пористой матрицей. Данные многоуровневые композиты благодаря своей многофункциональности могут активно использоваться в качестве различных сенсоров, в том числе газовых и биоприменений [1–4]. Важно отметить, что одним из недостатков высокочувствительных устройств является низкое качество электродов и их недолговечность.

Нестабильность электродной базы может привести к снижению чувствительности сенсора или даже к его полному отказу.

Одним из подходов к созданию качественной проводящей основы является метод функционализации, основанный на электро-термическом воздействии. В частности, для структур por-Si/Ag , используемых в качестве исследуемой электродной базы, наблюдается активация диффузионного процесса, при котором наночастицы серебра проникают вглубь пор. Данный процесс изменяет поверхностный состав структур, что приводит к изменению электро-физических, химических, оптических свойств. Применение данной методики функционализации обусловлено достижением повышенной механической прочности контактного соединения, что, в свою очередь, значительно повышает надёжность всего прибора в целом.

Целью работы являлось исследование поверхностных явлений функционализированных композитных структур por-Si/Ag методами инфракрасной, рамановской, ультрамягкой и рентгеновской эмиссионной спектроскопий. Также были использованы методики фотолюминесцентного анализа и растровой электронной микроскопии для определения оптических и морфологических свойств соответственно.

В ходе работы формировались композитные структуры por-Si/Ag , в которых наночастицы серебра внедрялись в пористую матрицу. Для осуществления данного процесса использовался метод функционализации, основанный на электро-термическом воздействии, активизирующем диффузионные процессы [5–6]. На рис. 1 приведены данные РЭМ для исследуемых образцов до и после процесса электро-термодиффузии.

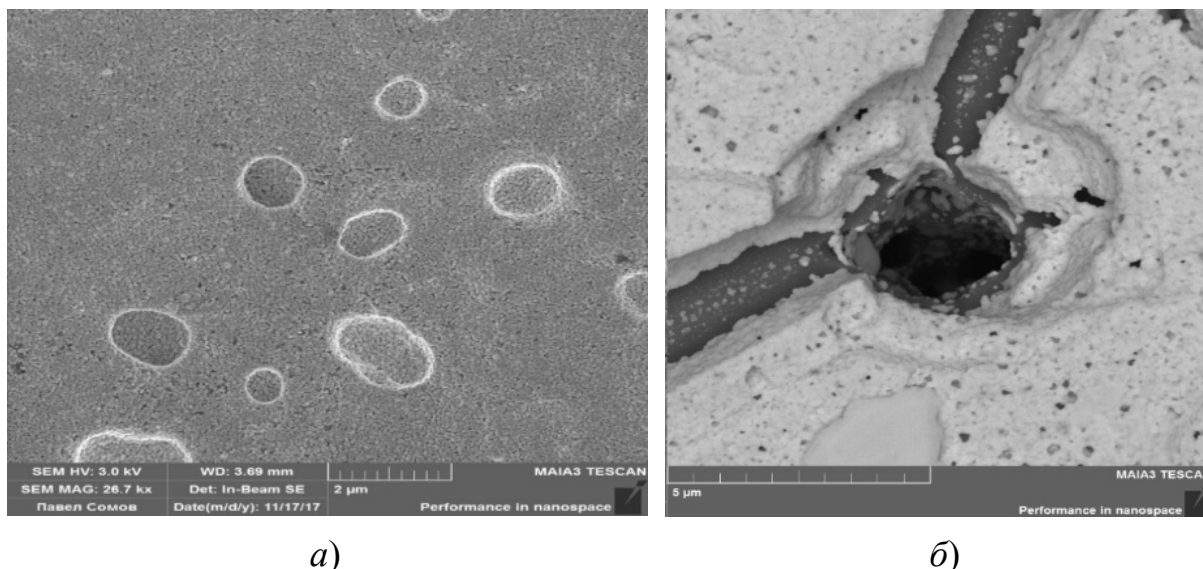


Рис. 1. Данные растровой электронной микроскопии por-Si/Ag до (а) и после (б) процесса функционализации соответственно

Данные многоуровневые структуры исследовались описанными выше методами. В результате комплексного анализа были получены данные о составе поверхности наноструктур, их атомное и электронное строение, а также фазовый состав. Определено влияние формируемых оксидных фаз на оптические свойства. Также изучено изменение морфологии композитов в результате процесса функционализации.

1. *Belorus A. O., Bepalova K. A., Spivak Yu. M.* Morphology and internal structure of porous silicon powders in dependence on the conditions of post-processing // IEEE Conference of Russian, 2016. P. 22–27.

2. *Белорус А. О., Мараева Е. В., Спивак Ю. М.* Современные методы анализа параметров пористой структуры материалов. Исследование порошков пористого кремния методом капиллярной конденсации // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2015. № 2. С. 11–14.

3. *Беспалова К. А., Белорус А. О., Шайдаров Л. В., Третьяков А. В.* Investigation of the influence of etch process upon the morphology of the porous silicon particles // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2015. № 7. С. 10–13.

4. *Belorus A. O., Bepalova K., Spivak Y. M.* Morphology and internal structure of porous silicon powders in dependence on the conditions of post-processing // IEEE Conference of Russian. 2016. P. 23–28.

5. *Матюшкин Л. Б.* Технология и оборудование для получения коллоидных квантовых точек CsPbX₃ (X = Cl, Br, I), CdSe/ZnS, плазмонных наночастиц Ag/SiO₂ и гибридных структур на их основе: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2018. 138 с.

6. *Nikita V. Permiakov; Lev B. Matyushkin; Anton O. Belorus; Veniamin L. Koshevoi.* Investigation of a program-controlled process of impregnation of porous semiconductors with silver nanoparticles to create an electrical contact // IEEE Conference of Russian, 2018. P. 539–543.

ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ МАГНИТНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Cu-Fe-Cr-Se

Конешова Т. И., Кудряшов Н. И., Мерецкий А. М.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: kudrni222@yandex.ru

Для поиска новых магнитных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами, с помощью дифференциально-термического анализа, рентгенофазового и микроструктурного анализа, а также с помощью изучения температурных зависимостей намагниченностей исследовано взаимодействие по четырем

политермическим разрезам: Cu_2Se – « FeSe », Cu_2Se – « Fe_2Se_3 », CuSe – « FeSe » и CuFeSe_2 – Cr_2Se_4 в системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Cr} - \text{Se}$.

Определены условия кристаллизации твердых растворов магнитных полупроводников, образующихся в этой системе.

Синтез образцов четверной системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Cr} - \text{Se}$ проводили в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 1000°C с медленным подъемом 2° в час до температуры 232°C , выдержкой в течение 2 часов и затем быстрым подъемом температуры со скоростью 5° в час до температуры 1000°C с последующей двухнедельной выдержкой и медленным охлаждением 100° в час до комнатной температуры. После этого ампулы разрезали. Образовавшуюся спекшуюся массу темно-серого цвета помещали в агатовую ступку, растирали до мелкодисперсного порошка, который загружали в чистые, промытые плавиковой кислотой, прокипяченные в бидистиллированной воде и, предварительно высушенные в отдельном сушильном шкафу без присутствия каких-либо химических реактивов кварцевые ампулы. Затем ампулы откачивали до остаточного давления $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. Ст., отпайвали и отжигали при температуре 100°C в течение месяца. Выход готового продукта составлял 99,995%.

Синтез образцов системы осуществляли из элементов: меди ОСЧ 11-4, хрома марки «ЭРХ», карбонильного железа и селена производства завода «Краный химик», очищенного в динамическом вакууме при температуре 200°C . Навески элементов взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г.

Измерения температурной восприимчивости образцов осуществляли на установке, сконструированной в ИОНХ РАН академиком Новоторцевым В. М. и д.х.н. Эллерт О. Г.

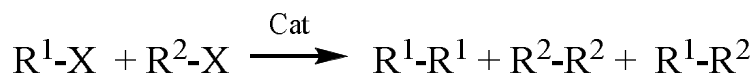
Установлено, что в результате перитектоидного процесса при 655°C образуется соединение CuFeSe_2 , которое претерпевает полиморфное превращение при 610°C . По измерениям магнитной восприимчивости установлено, что данное соединение является антиферромагнетиком. Для него определена температура Нееля, которая составила 109 К.

Показана возможность образования четверного соединения $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$, которое образуется в результате перитектического процесса при температуре 1023°C наряду с $\beta\text{-CuCrSe}_2$ и кристаллизуется в решетке шпинели подобно соединению CuCr_2Se_4 .

СЕЛЕКТИВНОЕ КРОСС-ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ В СИСТЕМЕ ДИИОДБУТАДИЕН – МЕТИЛИОДИД – Pt(II) – NaI – АЦЕТОН

Краснякова Т. В., Никитенко Д. В., Мерзликина М. А., Митченко С. А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко,
Донецк, Украина
E-mail: ktv_@list.ru

В последние десятилетия каталитические реакции С-С сочетания стали важным инструментом синтетической химии благодаря возможности конструирования сложных молекул из более простых реагентов [1–3]. Одним из путей образования С-С связи является кросс-электрофильное сочетание (КЭС) R^1-X и R^2-X (R^1, R^2 – арил, винил, алкил, X – галоген или псевдогалоген) при участии переходного металла в качестве катализатора.



Основной проблемой этого метода является селективность реакции [4]: при химическом сходстве R^1-X и R^2-X оба реагента способны окислительно присоединяться к переходному металлу. В традиционных реакциях кросс-сочетания селективность в значительной степени обусловлена различной реакционной способностью электрофила и нуклеофила, первый из которых вступает в реакцию окислительного присоединения к металлу, а второй реагирует с полученным комплексом путем трансметаллирования. Для повышения селективности в методе КЭС используется три приема: использование избытка одного из электрофильных реагентов [5], стерическое соответствие катализатор-субстрат [6], сочетание двух- и одноэлектронного окислительного присоединения [7, 8].

Нам удалось селективно осуществить кросс-электрофильное сочетание при взаимодействии иодидных комплексов Pt(II) с диiodбутадиеном и метилиодидом в среде ацетона- d_6 в присутствии большого избытка NaI (исходные концентрации компонентов реакционной смеси $[Pt(II)]_0 = 0.03$ М, $[NaI] = 0.5$ М, $[CH_3I]_0 = 0.60$ М, $[C_4H_2I_2]_0 = 0.13$ М; 40 °С). Продуктами реакции являются иодпентадиен и гексадиен (рис. 1).

Кинетика накопления продукта первого С-С сочетания – иодпентадиена – состоит из двух участков (рис. 2). Примерно двое суток происходит довольно интенсивное накопление C_5H_7I с выходом в расчете на прореагировавший диiodбутадиен 75%. Затем иодпентадиен

постепенно расходуется в реакции его сочетания с метилиодидом, давая продукт второго С-С сочетания – гексадиен. Суммарный выход продуктов составляет 90%.

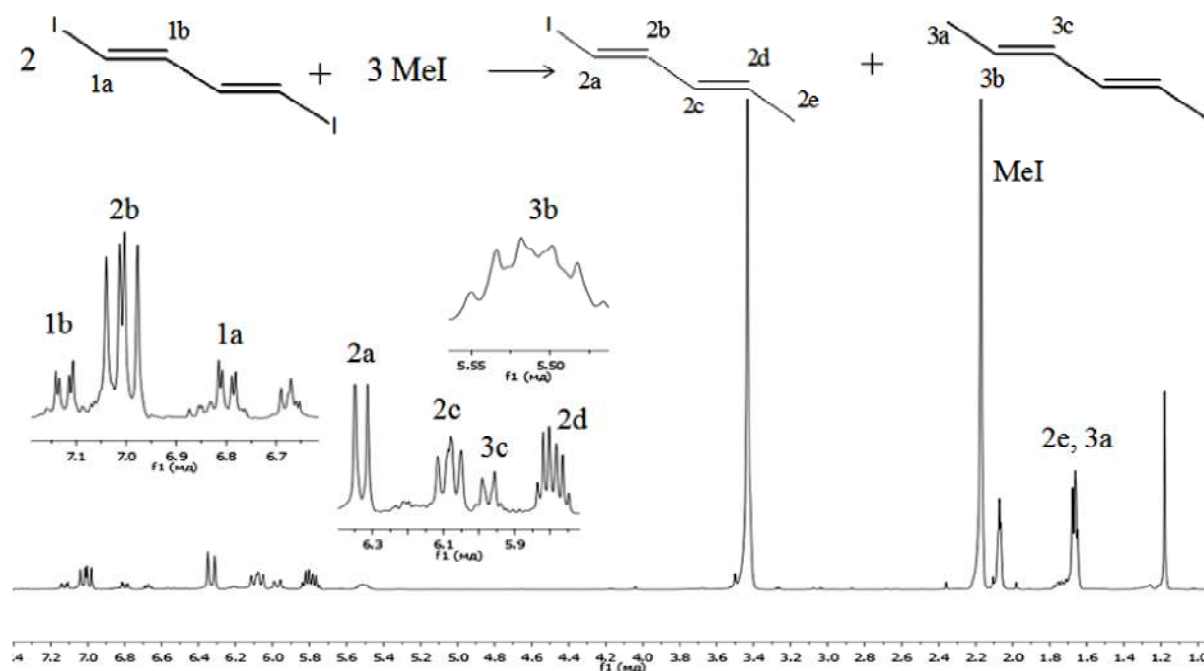


Рис. 1. ¹Н-ЯМР-спектр продуктов реакции в системе Pt^{II} – NaI – C₄H₄I₂ – CH₃I – ацетон-d₆

Поскольку процессы C(sp²)-C(sp³) элиминирования протекают легче, чем C(sp³)-C(sp³) [9], мы не наблюдаем продукта гомо-сочетания двух метильных фрагментов. Образованию димеров диодбутадиена и иодпентадиена препятствуют, возможно, стерические факторы.

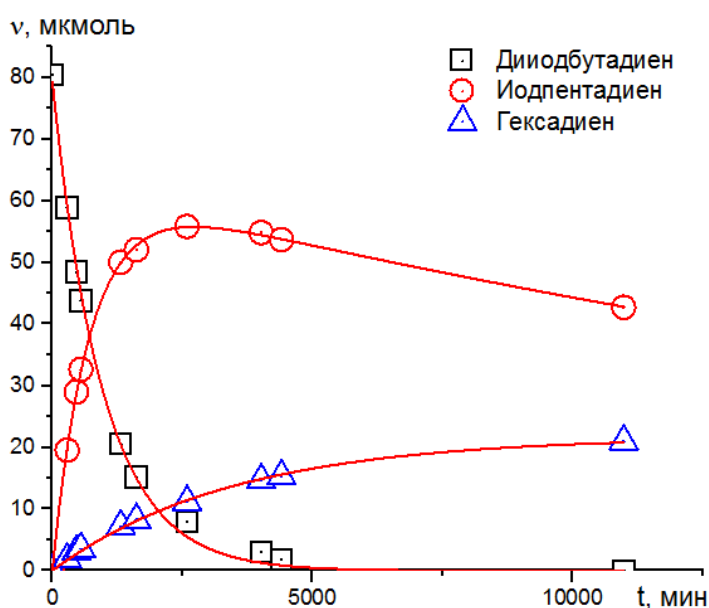


Рис. 2. Кинетика реакции в системе Pt^{II} – NaI – C₄H₄I₂ – CH₃I – ацетон-d₆ при 40 °С

1. *Diederich F., Stang P. J.* Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 270 p.
2. *Negishi E.* Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. N.-Y.: Wiley-Interscience, 2002. 3314 p.
3. *Beletskaya I. P., Cherpakov A.V.* Comprehensive Coordination Chemistry II // Elsev. Perg. 2004. V. 9. P. 305–368.
4. *Everson D. A. Weix D. J.* // J. Org. Chem. 2014. V. 79, № 11. P. 4793–4798.
5. *Chatterjee A. K., Choi Sanders T.-L., D. P., Grubbs, R. H.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 11360–11370.
6. *Shrestha R., Dorn S. C. M., Weix D. J.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135, № 2. P. 751–762.
7. *Everson D. A., Jones B. A., Weix D. J.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 6146–6159.
8. *Wang S., Qian Q., Gong H.* // Org. Lett. 2012. V. 14, № 13. P. 3352–3355.
9. *Ananikov V. P., Musaev D. G., Morokuma K.* // Organometallics. 2005. V. 24, № 4. P. 715–723.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФЕНОЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

Кравченко Е. М., Одарюк И. Д.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: elena_grazhina@mail.ru

Фенолы являются одними из самых распространенных природных и промышленных антиоксидантов, используются во многих технологических процессах в качестве исходных веществ, в том числе при получении полимеров. С другой стороны, многие фенолы являются токсикантами. Большинство методов определения фенолов либо не очень специфичны (метод Левенталья, метод Фолина-Чикольте) и не различают отдельные соединения данного класса, либо сравнительно сложны в аппаратном отношении и исполнении (флуоресценция, электрохимические методы, ВЭЖХ). В связи с этим остается актуальным поиск других методов качественного и количественного определения фенолов или их фракций в природных объектах.

Автоокисление в щелочной среде, а также лакказное и пероксидазное окисление и взаимодействие с катион-радикалом 2,2'-азино-бис-(3-этил-бензтиазолин-6-сульфоната) (ABTS⁺) в слабокислой среде ряда двух- и трехатомных фенолов сопровождается хемилюминесценцией. Наиболее

вероятно то, что механизм этих процессов радикальный, включающий ферментативные и неферментативные стадии, а эмиттерами излучения являются соответствующие хиноны. Концентрационные зависимости и другие закономерности хемилюминесценции в указанных системах схожи, но наблюдается определенная взаимосвязь между структурой фенола и его свечением при проведении процесса ферментативного и неферментативного окисления в разных экспериментальных условиях. *Так, ферментативное и неферментативное окисление пирогаллола и галловой кислоты в водных средах сопровождается хемилюминесцентным свечением, а в случае пирокатехина и гидрохинона свечение наблюдается только при автоокислении в щелочной среде. Для флороглюцина, окисление которого непосредственно не ведет к образованию хиноидной структуры, также характерно свечение в случае ферментативных процессов и не характерно в случае неферментативных. То есть, сама по себе хемилюминесценция не может быть положена в основу селективных аналитических методов, но сочетание ферментативного и неферментативного окисления, условий эксперимента, окислителей, влияющих на окисление добавок, позволяет сделать вывод о структуре фенола, основываясь на данном явлении.*

Определение фенолов в растительных и грибных биоматериалах может использоваться для оценки их фармакологической ценности и подбора подходящего сырья для извлечения биологически активных веществ. Для того, чтобы судить о составе сложной многокомпонентной природной смеси, необходимо иметь предварительные данные о закономерностях при окислении индивидуальных фенолов. Нами установлено, что в условиях эксперимента не фиксируется хемилюминесцентное свечение при автоокислении и ферментативном окислении одноатомных фенолов, сахаров, аминокислот, аминов и аминифенолов, а также аскорбиновой кислоты.

Как выяснилось, окисление трехатомных фенолов сопровождается интенсивным хемилюминесцентным свечением при ферментативном и неферментативном окислении в слабокислой среде и при автоокислении в щелочной. Флороглюцин, не способный окисляться непосредственно до хинона, является исключением и окисляется со свечением только в присутствии лакказы и пероксидазы. Для двухатомных фенолов характерно интенсивное свечение при автоокислении и слабое при ферментативном (для гидрохинона и пирокатехина отсутствует). При окислении одноатомных фенолов хемилюминесценция не обнаружена.

Допустим, в смеси с помощью качественных реакций или другим способом обнаружены фенолы, а свечение при окислении в ферментативных и неферментативных системах отсутствует. Вероятно, данная смесь содержит только одноатомные фенолы. Интенсивное свечение при автоокислении и ферментативном окислении будет указывать на наличие

трехатомных фенолов. Если же при автоокислении свечение отсутствует, по-видимому, основным фенолом в составе смеси является флороглюцин. Наконец, отсутствие свечения или низкая его интенсивность при лакказном окислении и интенсивная хемилюминесценция при автоокислении будет указанием на преобладание двухатомных фенолов.

Вид хемилюминесцентных кривых зависит от состава окисляющейся смеси, но они не аддитивны, так как процесс сложный и окисление одних субстратов может влиять на окисление других.

Хемилюминесценция обнаруживается и при окислении сложных веществ, содержащих разные фенольные фрагменты. Например, при автоокислении флавоноида кверцетина, содержащего пирокатехиновый и резорциновый фрагменты, хемилюминесценция наблюдается. Наличие аскорбиновой кислоты в качестве добавки в смесях с фенолами приводит к появлению периодов индукции и дополнительных пиков на кинетических кривых хемилюминесценции, что можно использовать для их анализа.

На предмет наличия хемилюминесценции в условиях автоокисления в водно-щелочной среде и окисления в слабокислой среде в присутствии лакказы *Trametes versicolor* были исследованы водные экстракты мицелия Вёшенки обыкновенной и водно-спиртовые экстракты веток, плодов и листьев Рябины шведской. Во всех экспериментах наблюдали различное по длительности и интенсивности свечение, изменяющееся со временем. Кинетические кривые хемилюминесценции включают один или несколько максимумов. *Более высокая интенсивность свечения в случае автоокисления в щелочной среде, чем в случае лакказного окисления, указывает на то, что в исследуемых экстрактах преобладают двухатомные фенолы.*

Для экстрактов Рябины шведской было показано, что интенсивность свечения коррелирует с общим содержанием фенолов, определенным титриметрическими методами, и с их антиоксидантной активностью.

Методика на основе хемилюминесценции оказалась полезна для определения оксидаз и пероксидаз на фоне фенолов в экстракте мицелия Вёшенки обыкновенной и во фракциях этого экстракта, полученных при гель-хроматографии. Традиционные методы определения белков были неэффективны в присутствии высоких концентраций фенолов. Определение фенолов также осложнялось сложностью состава экстракта.

Хемилюминесценция при автоокислении экстракта в щелочной среде подтвердила наличие фенолов, а свечение при введении добавок фенолов к экстракту в условиях, оптимальных для лакказной и пероксидазной активности, подтвердило определение активности этих ферментов спектрофотометрическим методом. Тот факт, что при использовании термически обработанного экстракта свечение в условиях ферментативной кинетики не наблюдается, подтверждает участие ферментов мицелия в этом процессе.

ПРОФЕССОР В. В. СЛЕЗОВ – ОДИН ИЗ ОСНОВОПОЛОЖНИКОВ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА

Кукушкин С. А.

Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН),

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin_s@gmail.com

9 марта 2020 г. исполняется 90 лет со дня рождения выдающегося физика-теоретика, одного из основоположников кинетической теории фазовых переходов первого рода профессора Виталия Валентиновича Слезова. В. В. Слезов – один из авторов знаменитой теории Лифшица – Слезова. Эта теория была изложена в знаменитой статье, опубликованной в журнале ЖЭТФ в 1958 г. В этой работе был открыт один из фундаментальных законов эволюции ансамблей зародышей новой на поздней стадии фазовых переходов первого рода – закон Лифшица – Слезова. До опубликования этой работы исследователи не догадывались, что на поздней стадии фазовых переходов в любых системах устанавливается универсальное распределение зародышей новой фазы по размерам. Еще одной удивительной особенностью открытого закона было то, что при диффузионном механизме переноса массы между зародышами и средой средний размер зародышей подчиняется не обычному закону $\bar{R} \sim t^{1/2}$, как все полагали, а закону $\bar{R} \sim t^{1/3}$. В дальнейшем этот закон был подвергнут тщательной теоретической и экспериментальной проверке. Были выполнены сотни тончайших экспериментальных исследований, полностью подтвердивших открытие, сделанное И. М. Лифшицем и В. В. Слезовым.

Мне повезло. Я имел счастье много лет общаться с В. В. Слезовым, работать вместе с ним и быть его учеником. Вместе с В. В. Слезовым мы написали книгу [2]. В докладе будут изложены некоторые не известные моменты истории создания теории Лифшица – Слезова, которые я имел возможность слышать из первых уст от ее создателя. Я поделюсь своими воспоминаниями о жизни и творчестве профессора В. В. Слезова и расскажу о некоторых незабываемых моментах человеческого общения с одним из выдающихся физиков XX столетия.

1. *Лифшиц И. М., Слезов В. В.* О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. 1958. 35, 479.

2. *Кукушкин С. А., Слезов В. В.* Дисперсные системы на поверхности твёрдых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких плёнок. СПб.: Наука, 1996. 304 с.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ РЕАКЦИЙ S_NAr ПО АССОЦИАТИВНОМУ И СТАДИЙНОМУ МЕХАНИЗМАМ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Кулишова Т. П.

Донецкий национальный технический университет, Украина

E-mail: tpk2006@mail.ru

Известно [1], что реакции активированных производных бензола с аминами протекают по механизму нуклеофильного ароматического замещения, который включает в себя обратимое образование промежуточного σ -комплекса и дальнейший его мономолекулярный распад.

Эти реакции в условиях избытка нуклеофила подвержены катализу органическими основаниями, в роли которых могут выступать как сам амин, так и различные органические соединения с неподеленной парой электронов. Каталитическое воздействие как нуклеофила, так и добавленного основания, считаются однотипными. Существует два основных взгляда на механизм катализа этих реакций органическими основаниями.

Стадийный механизм катализа предполагает каталитический вклад основания на стадии распада промежуточного продукта.

«Димерный» механизм предполагает атаку на субстрат ассоциатов нуклеофил-основание, или нуклеофил-нуклеофил, которые, по мнению авторов, должны быть более реакционноспособны, чем сам нуклеофил.

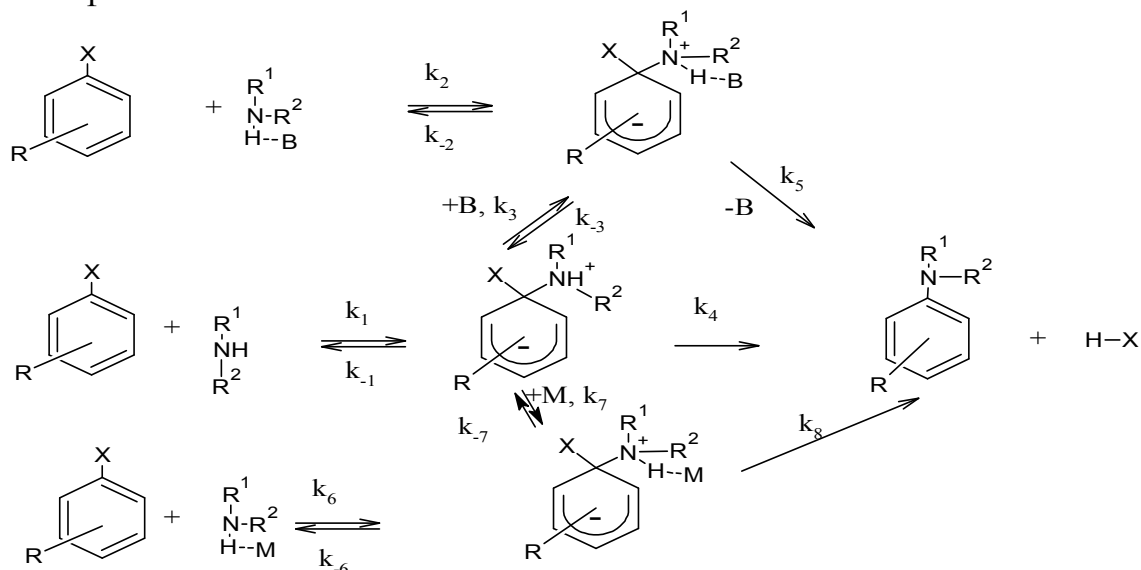
Таким образом, весь имеющийся объем материала по исследованию каталитических реакций S_NAr в неполярных средах содержит противоречия в интерпретации, и выдвинутые механизмы не всегда могут описать экспериментальный материал.

Целью настоящей работы явилось исследование катализа органическими основаниями реакций арилирования в неполярных средах аминов при различных лимитирующих стадиях процесса.

Как следует из анализа литературных данных, разновидности механизмов катализа основанием базируются на общности катализа как нуклеофилом, так и любым другим соединением с неподеленной электронной парой. Однако, различие в их действии все же существует – для некоторых реакций катализа нуклеофилом нет (подтверждено КИЭ), а катализ другими основаниями есть. Очевидно, что существует разница между каталитическим действием оснований и нуклеофилов.

С целью определения различий в их действии была рассмотрена общая кинетическая схема, предполагающая равновероятное действие как ассоциированных, так и неассоциированных между собой молекул нуклеофила и основания. Рассмотрим эту схему на примере вторичных

аминов, обозначив молекулу органического основания M, а молекулу нуклеофила В.



Из кинетического анализа этой схемы был сделан вывод о том, что при наиболее медленной стадии образования промежуточных продуктов каталитический эффект должны обеспечивать ассоциаты нуклеофила с основанием или самоассоциаты нуклеофила. Поскольку для этой стадии критериальным является отсутствие катализа нуклеофилом, был сделан вывод о том, что самоассоциаты нуклеофила не обладают реакционной способностью вследствие их замкнутого (циклического) строения. В отличие от самоассоциатов нуклеофила, ассоциаты основания с нуклеофилом являются реакционноспособными, поэтому катализ ассоциатами основания с нуклеофилом может наблюдаться только в случае отсутствия катализа нуклеофилом [2].

В случае лимитирующей стадии распада σ -комплексов, каталитическое действие оказывают неассоциированные молекулы нуклеофила и основания, только мономерной формой по стадийному механизму. Поэтому для этой стадии может наблюдаться катализ как нуклеофилом, так и другим основанием.

Кинетическое различие в действии оснований на различных стадиях подтверждается коэффициентом чувствительности к параметру образования водородной связи pK_{HB} , для ассоциативного механизма он меньше 1, а для стадийного больше 1 [2].

1. Crampton M. R. Aromatic Substitution, Organic Reaction Mechanisms 2016, (247–335), (2020). Wiley Online Library

2. Шейко С. Г., Кулишова Т. П., Коростылев А. П., Визгерт Р. В. Некоторые особенности общесовременного механизма катализа реакции 2,4-динитробензолсульфоната с пиперидином в бензоле // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60, № 9. С. 652–656.

КИНЕТИКА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Куриленко Д. Т., Михальчук В. М., Лыга Р. И.
Донецкий национальный университет, Украина
E-mail: piece_5620@mail.ru

Одним из способов улучшения механических и температурных характеристик полимерных систем является использование неорганических нанонаполнителей. Частицы наполнителя, равномерно распределенные в матрице полимера-носителя, обеспечивают большую площадь межфазной поверхности, что отражается на свойствах полимерных нанокомпозитов. Благодаря наноразмерной структуре полимерных композитов сочетание свойств обуславливает возможность создания новых материалов с высокой прозрачностью, термостойкостью и стабильностью пространственных размеров.

Для повышения устойчивости эпоксидных полимеров к термоокислительной деградации можно использовать диоксид кремния. В данной работе кремнеземный нанонаполнитель формировали из тетраэтоксисилана золь-гель методом непосредственно в среде эпоксидно-аминной композиции. В качестве исходных веществ для формирования сетчатой полимерной матрицы были выбраны дистиллированная эпоксидно-диановая смола ЭД-22 и модифицированный полиамин Ancamine 2579. Аминный отвердитель при этом также выполнял роль катализатора гидролитической поликонденсации алкоксида кремния. Содержание оксидного нанонаполнителя в композитах аминного отверждения составляло от 0,5 до 10 масс. %.

При получении эпоксидно-кремнеземных композитов протекают два параллельных процесса: гидролиз с последующей поликонденсацией алкоксисоединения и поликонденсация между эпоксидной смолой и амином. При этом гидролиз тетраэтоксисилана происходил за счет воды, содержащейся в амине (ее количество ниже стехиометрического по отношению к этокси-группам прекурсора).

Газовольюмометрическим методом изучена устойчивость полученных пленочных образцов композитов к высокотемпературному окислению кислородом при атмосферном давлении. Установлено, что при введении кремнийоксидного нанонаполнителя меняется вид кинетических кривых поглощения кислорода: появляется период индукции, после завершения которого скорость окисления снижается. Появление периода индукции окисления и снижение скорости поглощения кислорода при использовании диоксида кремния свидетельствуют о способности такого наполнителя ингибировать процесс окисления. Продолжительность периода индукции

окисления составила 4–27 минут в зависимости от содержания диоксида кремния. В целом, все композиты оказались более устойчивыми к окислительному процессу по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером аминного отверждения. При наибольших концентрациях кремнезема (5 и 10 масс. %) скорость развившегося процесса окисления снижается в 3 раза.

Термогравиметрическим методом изучен процесс термоокислительной деградации эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения при доступе кислорода воздуха. Некоторые полученные дериватограммы представлены на рис. 1. Установлено, что для немодифицированного полимера и для композитов данный процесс идет в три стадии. На первой происходит удаление легколетучих компонентов. В случае полимера на этой стадии улетучивается влага в количестве 3–3,5 масс. %, а в случае композитов – продукты гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (этиловый спирт, вода). Улетучивание влаги и спирта соответствует потере массы образцов в количестве 4,7–6 масс. %. Причем с увеличением количества кремнеземного наполнителя возрастает содержание продуктов гидролитической поликонденсации прекурсора, что является логичной закономерностью. Вторая стадия, она же основная, соответствует именно термоокислительной деградации образца, где происходят и процессы окисления, и идет деструкция полимерной матрицы. В начале этой стадии образцы очень хрупкие и потемневшие. По завершении этой стадии образцы черные и «раздутые» вследствие выделения большого количества газообразных продуктов деградации.

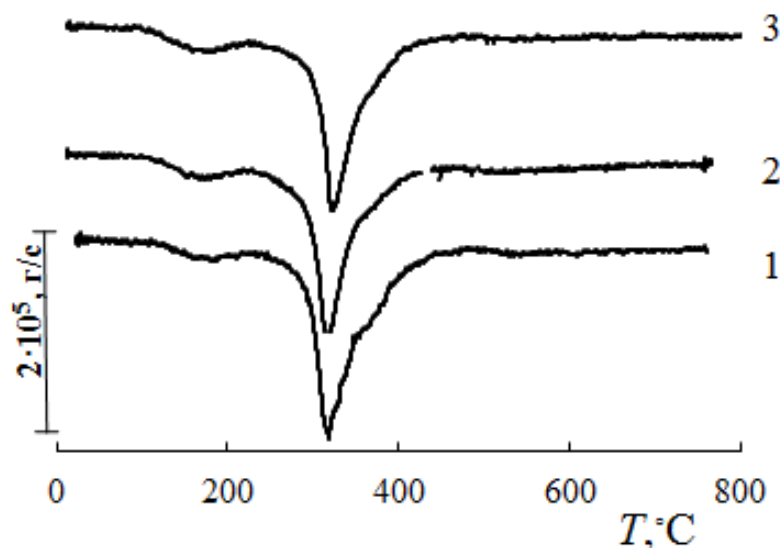


Рис. 1. Кривые DTG, соответствующие немодифицированному полимеру (1), композиту с 0,5 (2) и 3 масс. % SiO_2 (3)

Следует отметить, что уже при небольшой степени наполнения эпоксидно-кремнеземные композиты являются более устойчивыми к

термоокислительной деградации: пик, соответствующий основной стадии деструкции, смещается в область более высоких температур и скорость потери массы при этом несколько ниже.

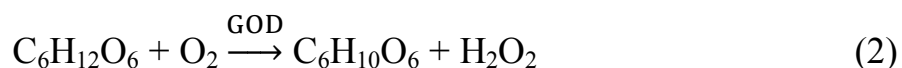
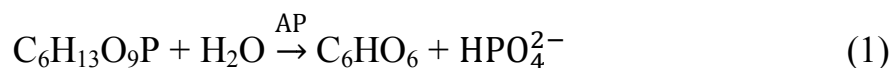
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСА ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ФЕРМЕНТОВ

Лакина Н. В., Сальникова К. С., Кисакова Д., Бровко Р. В.
Тверской государственный технический университет, Россия
E-mail: lakina@yandex.ru

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00186

Изучение кинетики действия ферментов важно не только с теоретической, но также и с чисто практической стороны. При выборе единицы активности фермента необходимо, например, знать наилучшие условия его действия, а также то, как влияют на его активность различные факторы. Подобное предварительное изучение кинетики действия обычно необходимо и для успешного осуществления очистки фермента, так как этот процесс должен количественно контролироваться путем систематических определений активности ферментного препарата на разных стадиях очистки [1]. В ферментативных реакциях молекулы в начале процесса, называемые субстратами, превращаются в различные молекулы, называемые продуктами. Почти все химические реакции в биологической клетке нуждаются в ферментах, чтобы протекать со скоростью, достаточной для энергетического осуществления жизненных процессов.

Механизм работы гибридного биосенсора для фосфатов основан на следующих последовательных биохимических реакциях (1), (2):



Биохимическая реакция, которая биокатализируется кислой фосфатазой, включает гидролиз глюкозо-6-фосфата ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_9\text{P}$) с высвобождением глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) и неорганического фосфата HPO_4^{2-} . Второй реакции с глюкозооксидазой, присутствующий кислород окисляет глюкозу в глюконо- δ -лактон ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$) и перекись водорода (H_2O_2).

Количество образующейся перекиси водорода измеряется электрохимически [2].

На основе проведенных биохимических реакций были предложены следующие последовательные ферментативные реакции с конкурентным ингибированием (3):



где S , I , C , P_1 и P_3 – концентрации глюкозо-6-фосфата (субстрат), дигидрофосфата калия (ингибитор), кислорода (субстрат), D-глюкозы (продукт 1) и перекиси водорода (продукт 3) соответственно. E_1 (кислая фосфатаза) является первым ферментом, а E_2 (глюкозооксидаза) является вторым ферментом. P_2 и P_4 представляют неорганический фосфат и глюконо- δ –лактон [4].

Таким образом, в данной работе показана возможность моделирования процессов, происходящих в живых клетках микроорганизмов на масштабированное применение в способах превращения химической энергии в электрическую.

1. *Gomez J. L., Bodalo A., Gomez E., Bastida J., Maximo M. F.* Two-parameter model for evaluating effectiveness factor for immobilized enzymes with reversible Michaelis–Menten kinetics. *Chemical Engineering Science*, 2014. 58: 4287–4290.

2. *Guisan, Jose M.* *Methods in Biotechnology: Immobilization of Enzymes and Cells*. Second Edition, 2016.

3. *Toher J., Kelly A. M., Bickerstaff G. F.* Stability properties of two supports for immobilization of enzymes *Biochem. SOC. Trans.* 2016. 18: 313–314.

4. *Scouten W. H.* *Immobilization techniques of Enzyme Coupling Techniques Academic*, New York, 2017; 2: 30–65.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С НАТРИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

*Линник Д. С.¹, Михальчук В. М.¹, Арзуманян Г. М.², Могила Т. Н.¹,
Турченко В. А.², Глазунова В. А.³, Полищук Т. Б.¹*

¹ Донецкий национальный университет, Украина

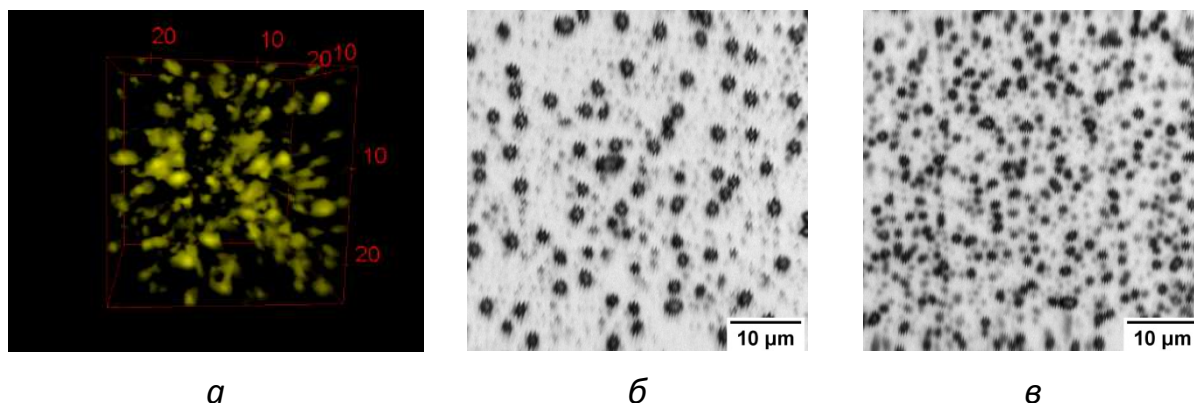
² Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

³ Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Украина

E-mail: linnikus_911@mail.ru

Создание источников тока с натриевым анодом активно началось в 70-х годах прошлого столетия, однако отсутствие эффективной электролитной системы с высокой проводимостью не позволило создать источники тока, работающих при комнатной температуре. Поэтому большее внимание уделялось системам с литиевым анодом, а после создания литий-ионных аккумуляторов данное направление было неперспективным вплоть до двухтысячных годов. Высокая стоимость лития и его прекурсоров ограничивают широкую доступность высокоэнергоемких источников тока. Учитывая высокую активность натрия по отношению к органическим растворителям, необходимо создание новых электролитных систем.

Разработанные электролиты представляют собой гель-полимерные системы на основе эпоксидного полимера, насыщенного до равновесной концентрации раствором электролитной соли. В качестве полимерной матрицы использовали структурно модифицированные фторированными звеньями эпоксидные полимеры аминного отверждения. Введение фторированного модификатора привело к изменению надмолекулярной структуры эпоксидного полимера в виде появления кластеров из соориентированных фторированных звеньев мицеллярной структуры размером $20 \pm 1 \text{ \AA}$. Исходя из результатов данных малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что данные структуры характеризуются сферической формой. В то же время, методами ПЭМ и АСМ установлено, что кластерные структуры формируют агрегаты микронного размера. На основании КАРС-микроспектрометрии и картирования установлено, что данные агрегаты представляют собой области с повышенным содержанием фторированных звеньев в объеме эпокси-аминного полимера и не представляют собой микрофазное расслоение фторированного модификатора в объеме полимера (рис. А).



Увеличение содержания модификатора привело к увеличению содержания как кластерных структур, так и их агрегатов (рис. *Б* и *в*). Замещение 5 мол.% протонов аминного отверждения фторированным модификатором приводит к увеличению проводимости готового гель-полимерного электролита от 2 до 8 раз в зависимости от используемого растворителя и электролитной соли. Также в значительной степени увеличивается стойкость полимера к окислительной деструкции в температурном диапазоне от 100 до 180 °С, в то время как термическая стойкость полимера изменяется незначительно. Дальнейшее введение модификатора зачастую приводит к монотонному увеличению проводимости и степени набухания полимера, а разница значений проводимости электролитов на основе немодифицированного полимера и максимальной степенью замещения протонов амина в рамках эксперимента (25 мол.%) отличается на порядок.

Полученные электролиты исследованы в электрохимических ячейках Na-Na, Na-CuS и Na-Mhal_n. Значения проводимости полимерных электролитов ниже, чем в случае жидких систем. Однако, из-за разложения электролита на поверхности металлического натрия, сопротивление пассивирующей пленки ниже при использовании полимерного электролита. Таким образом, полное внутреннее сопротивление ячейки ниже при использовании полимерного электролита на основе бутиролактона и перхлората натрия. За счет этого удалось достичь большой глубины разряда катодного материала (~80% BiI₃, >96% AgI), а в случае пары Na-CuS электрохимической обратимости процессов заряд-разряда.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ (IV) И СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА

Лозинский Н. С., Мороз Я. А.

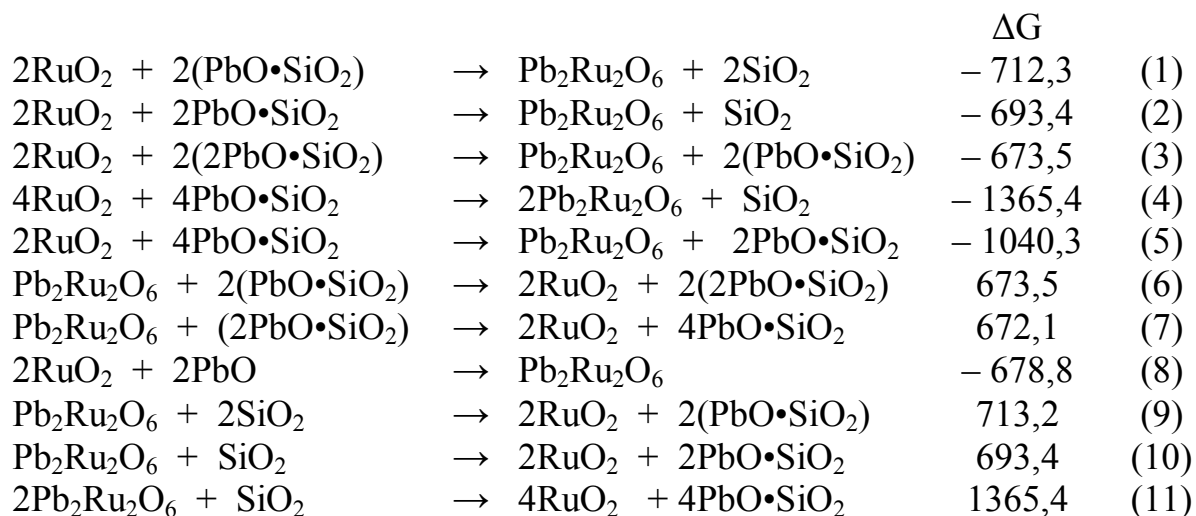
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко,
Донецк, Украина
E-mail: lozinsky58@mail.ru

Несмотря на успешное применение на практике рутениевых резисторов, термодинамический анализ обменного взаимодействия, протекающего в рутениевых толсто пленочных резисторах (ТПР) при их обжиге, практически не проводился. Такой пробел в химии и материаловедении соединений рутения (IV) возник из-за отсутствия необходимых термодинамических данных, которые были получены сравнительно недавно [1–2].

Целью настоящей работы является описание реакций обменного взаимодействия с участием оксидных соединений рутения (IV) и стекол свинцовосиликатной системы с позиций термодинамики.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что оксидные соединения рутения (IV), которые являются токопроводящей фазой (ТПФ), и постоянное связующее (ПС) – это главные ингредиенты неорганической композиции (НК) резистивной пасты, из которой изготавливают резисторы по толсто пленочной технологии. При этом в качестве ТПФ выбраны два соединения: RuO_2 и $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$, а в качестве ПС – три стекла: $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ и $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$.

Гипотетические взаимодействия, возможные между ТПФ и ПС при термообработке резистивных паст, представлены ниже в виде схем, в которых приведены значения изменения изобарно-изотермического потенциала (энергий Гиббса, ΔG):



Для расчета использованы значения мольной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) образования соединений и стекол из элементов в стандартных условиях, которые приведены в таблице.

Таблица – Значения энергии Гиббса для некоторых оксидных соединений рутения (IV), SiO_2 , PbO и стекло

Оксид	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	Стекло	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
RuO_2	184,1	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	1060,5
$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$	67,6	$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	1246,95
PbO	189,1	$4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	1618,4
SiO_2	854,2		

Из таблицы следует, что расчетные значения изменения ΔG для реакций, описанных схемами 1–5 и 8, имеют отрицательные значения ($\Delta G < 0$), а для остальных они положительные ($\Delta G > 0$). Это свидетельствует о том, что $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ совместим (не реагирует) со стеклами $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, а также с оксидом кремния.

Для подтверждения результатов термодинамического анализа образцы составов, отвечающих левой части схем 1–10, использованы в качестве НК для получения резистивных паст, из которых, по традиционной методике, изготовили толстые пленки и исследовали полученные ТПР методом рентгенофазового анализа и дифференциальной полярографии.

Использованные методы исследования подтвердили наличие взаимодействия между RuO_2 и стеклами $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ и $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, а также между оксидами рутения и свинца (система выбрана в качестве «эталоны») по появлению в образцах после термообработки $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$.

Содержание рутенита свинца в образцах, которое оценивалось по изменению на рентгенограммах интенсивностей рефлексов $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ и RuO_2 отражения со 100% относительной интенсивностью – $I_{\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6}^{222}$ и $I_{\text{RuO}_2}^{111}$ соответственно, растет с увеличением содержания оксида свинца в ПС. Примесной фазой остается оксид рутения (IV). Это обусловлено тем, что ТПР получают в неравновесных условиях (выдержка при максимальной температуре 850 °С 10–15 мин), что делает невозможным достижение равновесия, приводимого на схемах.

Таким образом, прогнозы термодинамического анализа согласуются с результатами экспериментальных исследований. В то же время, проведению корректного термодинамического анализа этих и подобных объектов препятствует отсутствие необходимых данных, которые предстоит предварительно получить или рассчитать.

1. Jacob K. T. Saji V., Waseda Y. Standard Gibbs energy of formation of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ // J. Mat. Res. 2007. Vol. 22. P. 1174–1181.

2. Jacob K. T., Subramanian R. Thermodynamic assessment of phase relations in the system $\text{PbO-RuO}_2\text{-TiO}_2$ // J. Mat. Sci. 2007. Vol. 42, No 7. P. 2521–2523.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА С/Х ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Луговой Ю. В., Чалов К. В., Косивцов Ю. Ю., Сульман М. Г., Сульман Э. М.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: sulman@online.tver.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-08-00794)

Проблема переработки сырья растительного происхождения с целью получения энергии с каждым годом становится все более актуальной вследствие конкурентной борьбы за традиционные энергоносители.

Перспективным направлением переработки сельскохозяйственных отходов является быстрый пиролиз, позволяющий снизить уровень образования отходов и вовлечь отходы производства в генерацию тепловой и электрической энергии. Преимуществами использования быстрого пиролиза является высокая эффективность процесса за счет его свободной оптимизации под различные виды перерабатываемого сырья, а также низкий уровень протекания вторичных процессов, что обеспечивает высокое качество получаемых газообразных, жидких и твердых конечных продуктов.

Повышение эффективности процессов пиролиза, а также качества полученных конечных продуктов может быть достигнуто с помощью катализа. Хлориды железа, никеля, кобальта и меди значительно увеличивают образование углеродсодержащего остатка и снижают температуру пиролиза [1, 2]. Кроме того, кислотный характер хлоридов переходных металлов значительно ускоряет реакции пиролиза, что приводит к изменению состава газообразных продуктов [3]. Таким образом, изучение влияния переходных металлов на процесс пиролиза с/х отходов представляет теоретический и практический интерес.

В настоящей работе для исследования были выбраны сельскохозяйственные отходы растительного происхождения (костра льна, лузга семян подсолнечника, солома пшеницы, солома ржи, солома овса, листья кукурузы). Исследование процесса быстрого пиролиза проводилось в интервале от 350 до 750 °С. Время нахождения сырья в зоне нагрева реактора составляло от 1 до 10 секунд. Газообразные продукты подвергались термокаталитической очистке от смол. В качестве носителя

активной фазы катализатора использовался синтетический цеолит H-ZSM-5 производства «Sorbis Group» Гонконг.

В рамках исследования осуществлен синтез и изучение цеолитных катализаторов ZSM-5, содержащих металлы Pt, Pd, Ni в диапазоне от 0,1 до 10% масс., в процессе деоксигенирования летучих продуктов термолиза отходов растениеводства.

Согласно полученным данным, можно сделать вывод о том, что активность Pt и Pd превышает активность Ni в процессе деоксигенирования летучих продуктов пиролиза с/х отходов растительного происхождения. Однако, учитывая их высокую стоимость, экономически более оправдано использование более дешевых металлов. По экспериментальным данным, оптимальное содержание металла в синтетическом цеолите ZSM-5 составляет 2%, поскольку данная концентрация обуславливает максимальное значение теплоты сгорания газообразных продуктов при низком содержании смол в получаемом газе.

В рамках научной работы также выполнен синтез и исследование цеолитных катализаторов ZSM-5, содержащих переходные металлы (Fe, Co, Ti, V, Mn, Zn, Cu, Cr) с ранее установленной 2% концентрацией в процессе деоксигенирования летучих продуктов термолиза отходов растениеводства.

Изученные в рамках этапа работ металлы по активности в процессе деоксигенирования можно расположить в следующий ряд по убыванию (рис. 1):

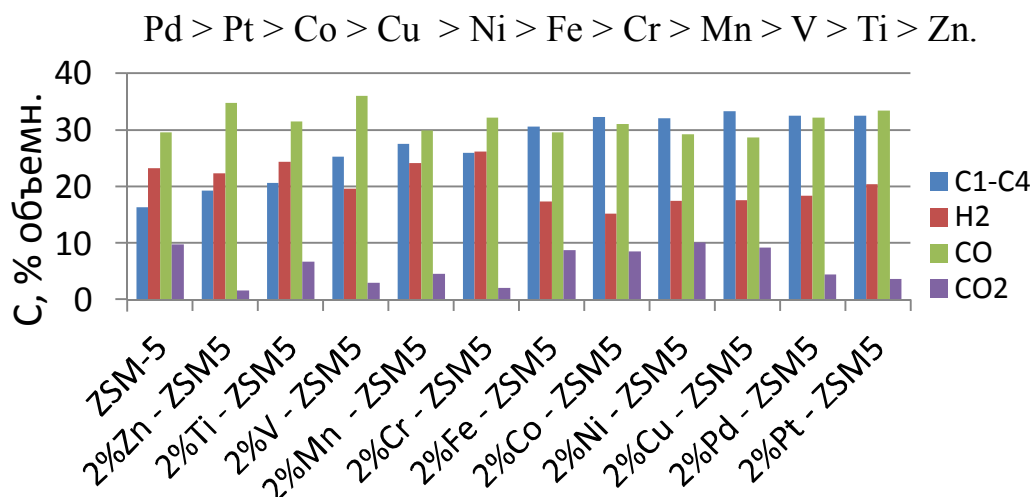


Рис. 1. Влияние вида металла, импрегнированного в матрицу цеолита ZSM-5 на состав газообразных продуктов быстрого пиролиза костры льна

Учитывая все вышеперечисленные параметры эффективности, а также экономические соображения, наиболее эффективным является кобальтосодержащий цеолитный катализатор 2%Co-ZSM-5.

1. Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // Prog Energy Combust, 2008. Vol. 34. P. 47–90.

2. Rutkowski P. Chemical composition of bio-oil produced by co-pyrolysis of biopolymer/polypropylene mixtures with K₂CO₃ and ZnCl₂ addition // Analytical and Applied Pyrolysis. 2012. Vol. 98. P. 86–97.

3. Nzihou A. Stanmore B., Lyczko N., Minh D. P. The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: A review // Energy. 2019 Vol. 170. P. 326–337.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ И ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Лыга Р. И., Михальчук В. М., Мальцева Н. А., Сайфутдинова М. В.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: lygarita@mail.ru

Задача получения наночастиц имеет исключительную важность для многих областей науки и техники. Материалы, созданные на основе нанотехнологии, обладают уникальными механическими, оптическими, каталитическими и другими свойствами. Это происходит благодаря тому, что размеры частиц, из которых они состоят, обеспечивают очень большое отношение поверхности к объему. Вклад поверхностных явлений оказывает влияние на свойства получаемых материалов.

Золь-гель технология является одним из наиболее перспективных методов получения наночастиц и материалов на их основе. Этот метод позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц. Золь-гель технология не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты особой чистоты.

Диоксид кремния и диоксид титана находят широкое применение в технике, микроэлектронике, в качестве катализаторов многих окислительных процессов, а также при производстве топливных элементов. Кроме того, такого рода нанонаполнители могут быть использованы для повышения устойчивости эпоксидных полимеров к термоокислительной деградации.

В данной работе для получения эпоксидных композитов был выбран алкоксидный метод получения наночастиц диоксида титана и диоксида кремния, поскольку в процессе его протекания не образуются агрессивных продуктов, что позволяет обеспечить чистоту исходных материалов. В качестве прекурсоров для получения частиц наполнителей использовали тетраэтоксисилан и трет-бутоксид титана. Сетчатую полимерную матрицу композитов формировали на основе триэпоксида 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т) и модифицированного полиамина Ancamine 2579. Суммарное содержание оксидных нанонаполнителей в композитах

аминного отверждения составляло от 1 до 10 масс. % при соотношении $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=1:1$.

Целью работы было изучить влияние наполнителей на термостабильность и устойчивость к высокотемпературному окислению эпоксидных композитов аминного отверждения.

На одном из этапов работы исходный немодифицированный полимер и композиты на его основе выдерживали в изотермических условиях (180°C) при доступе кислорода воздуха. При этом изучали кинетику потери их массы. В первые часы выдерживания пленочных образцов в термоокислительных условиях происходит резкое снижение массы в результате улетучивания продуктов гидролитической поликонденсации прекурсоров: этилового спирта, третбутилового спирта и воды. Установлено, что эпоксидно-оксидные композиты во всем диапазоне концентраций наполнителей являются более термостабильными, по сравнению с исходным полимером. Уже при 2 масс. % $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ скорость потери массы образцов снизилась практически в 2 раза. При повышении содержания наполнителей до 10 масс. % наблюдается снижение скорости в 3,5 раза. Скорость потери массы образцов была рассчитана в таком временном диапазоне, где однозначно композиты деструктировали (200–600 часов).

Проводили также высокотемпературное (180°C) окисление кислородом пленочных образцов эпоксидных композитов. Установлено, что, во-первых, малая толщина пленочных образцов обеспечивает протекание процесса поглощения кислорода в кинетической области. Во-вторых, окисление изучаемых композитов подчиняется основным закономерностям радикально-цепного процесса, характерного для карбоцепных полимеров, с вырожденным разветвлением кинетических цепей окисления. В-третьих, использование в составе полимерной матрицы оксидных наполнителей несколько изменяет вид кинетических кривых поглощения кислорода образцами: появляется небольшой период индукции (5–22 мин), по завершении которого скорость процесса снижается в 2 раза.

Механизм ингибирующего действия наполнителей на высокотемпературное окисление эпоксидно-оксидных композитов в данной работе не изучался, однако, в литературе указывается на возможное участие такого типа наполнителей в вырожденном разветвлении кинетических цепей окисления и в обрыве RO_2 -радикалов [1]. Теоретически это возможно вследствие наличия большого количества гидроксильных групп на высокоразвитой поверхности диоксида кремния и/или диоксида титана [2].

1. Bondioli F., Messori M., Morselli D. Poly (methyl methacrylate)- TiO_2 nanocomposite obtained by non-hydrolytic sol-gel synthesis // Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 122, № 3. P. 1792–1799.

2. Wang Y., Li Y., Wang F. Polymeric organo-silane coatings for aluminum alloy corrosion protection by self-assembled method // Journal of Chem. 2012. Vol. 9, № 1. P. 435–442.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКИСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА

Любимова А. К., Лобачев В. Л., Безбожная Т. В.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко,
г. Донецк, Украина

E-mail: annasigaeva14@gmail.com

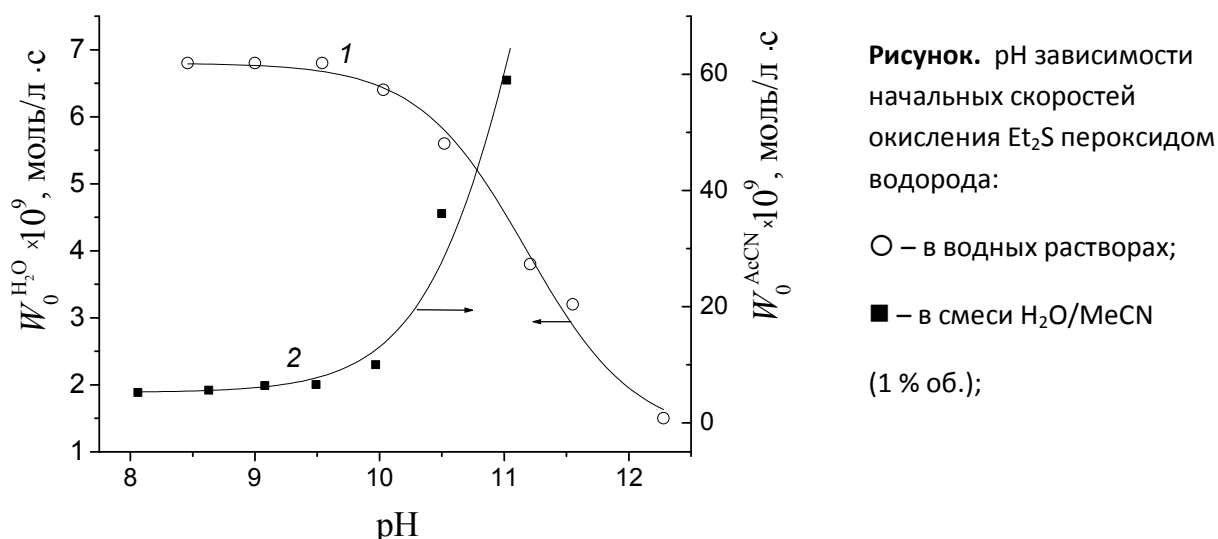
Среди многочисленных окислителей, используемых для окисления органических сульфидов (RSR'), активных компонентов отравляющих веществ и пестицидов, особое место занимает наиболее экологически чистый и дешевый пероксид водорода, который, однако, сам по себе имеет низкую реакционную способность в реакциях с RSR' . Перспективные пути активации H_2O_2 – превращение его в пероксокислоты.

Крайне низкая растворимость большинства органических сульфидов в воде ограничивает использование водных растворов H_2O_2 и его активированных форм для окисления RSR' . Для повышения растворимости сульфидов часто используют водно-спиртовые смеси (H_2O/ROH).

В этом плане особый интерес представляют растворы вода/ацетонитрил. Использование смеси $H_2O/MeCN$ должно приводить к увеличению растворимости RSR' . Известно также, что в щелочных средах нитрилы (RCN) взаимодействуют с H_2O_2 с образованием короткоживущих пероксиимидных кислот $RC(O_2H)=NH_2$ или пероксиимидатов $RC(O_2H)=NH$, которые эффективно окисляют алкены в эпоксиды [1], амины в N-оксиды [2] и сульфиды в сульфоксиды и сульфоны [3].

Реакция окисления диэтилсульфида (Et_2S) пероксидом водорода в воде имеет первый порядок как по Et_2S , так и по H_2O_2 в области изменения pH от 9 до 12 [4]. В растворах $H_2O/MeCN$ порядок реакции по субстрату зависит от pH и изменяется от первого при pH=8,06 до нулевого при pH=11,02. Поэтому для анализа кинетических данных в растворах $H_2O/MeCN$ при различных pH и сравнения их с данными в воде мы использовали значения начальных скоростей реакции W_0 .

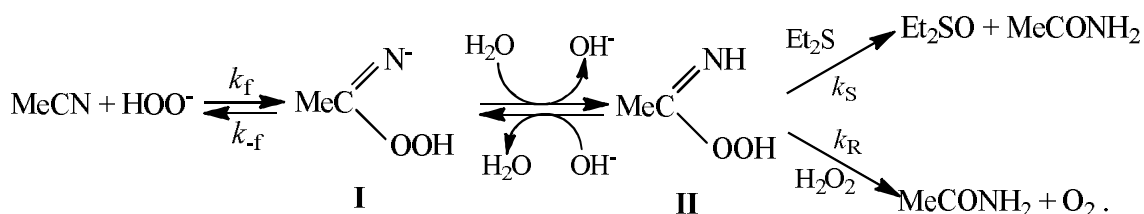
Скорость окисления Et_2S пероксидом водорода в воде снижается с ростом pH (рисунок, линия 1). Согласно [4], в этих условиях окисление Et_2S протекает по двум параллельным маршрутам: с участием $HOON$ ($k_{HOON}=2,7 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и HOO^- ($k_{HOO^-}=0,41 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).



В отличие от водных растворов. Скорость реакции в смеси H₂O/MeCN (1% об.) при pH ≥ 10 резко возрастает и при pH 11 более чем в 10 раз превышает скорость окисления в воде (рисунок, линия 2). Эти данные свидетельствуют о том, что с ростом pH возрастает концентрация активных частиц, участвующих в окислении Et₂S.

Данные о порядках реакции и о зависимости скорости от pH среды позволяют предположить, что при pH < 9 основным маршрутом в окислении Et₂S является реакция с пероксидом водорода. Об этом свидетельствуют порядки реакции по Et₂S (*n* > 0,5), постоянство скоростей в этом интервале pH и их близость к соответствующим значениям для реакции в воде.

Рост скорости реакции при pH ≥ 10 свидетельствует о том, что в этих условиях основной вклад в окисление Et₂S вносит маршрут с пероксиимидной кислотой II, которая образуется при взаимодействии HOO⁻ с MeCN [1–3] с дальнейшим протонированием пероксиимидата I:



Согласно данным [3], в окислении тиоанизола $k_S \gg k_R \gg k_f$, т.е. медленной стадией реакции является образование пероксиимидата I ($k_f = 1,6 \times 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), что согласуется с наблюдаемым нулевым порядком реакции по Et₂S при pH ≥ 10.

Таким образом, ацетонитрил при значения pH ≥ 10 является одним из наиболее эффективных активаторов H₂O₂ в реакции окисления органических сульфидов.

1. Payne G. B., Deming P. H., Williams P. H. // J. Org. Chem. 1961. Vol. 26, № 3. P. 659–663.
2. Laus G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 2001. P. 864–868.
3. Gillitt, N. D., Domingos J., Bunton C. A. // J. Phys. Org. Chem. 2003. V. 16. P. 603–607.
4. Лобачев В. Л., Прокопьева Т. М., Савелова В. А. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2004. Т. 40, № 6. С. 372–382.

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM IN QUATERNARY SYSTEMS WITH DEEP EUTECTIC SOLVENTS BASED ON CHOLINE CHLORIDE

Liubichev D. A., Shishaeva L. M., Samarov A. A., Prikhodko I. V.

Saint Petersburg State University, Russia

E-mail: dmitrylyubichev@gmail.com

Acknowledgements The authors are grateful to the Russian Science Foundation (grant 19-73-00092) for the support of this study. The experimental work was facilitated by the equipment of Magnetic Resonance Research Centre at St. Petersburg State University

Deep eutectic solvents (DES) present a new type of solvents, relating to ‘green chemistry’, they can be used in different ways for actual problems solution [1]. Their superior characteristics (for instance, biodegradability, a low vapor pressure and sustainability) give the certainty that DES are able to substitute toxic organic solvents in both industrial processes and laboratory experiments.

At the moment, a significant amount of research on DES is accumulated in the literature. For example, in [2] enzymic synthesis of α -monobenzoate glycerol (α -MBG) from glycerol and benzoic acid with DESs taken as a solvent and catalyst was described. Furthermore, DESs can be used as extractants for the purification of biodiesel, aromatic hydrocarbons, gas and biologically active compounds [3]. In particular, DESs consider as a new generation solvent for separation azeotropic mixtures e.g. for purification ester from alcohol in esterification reaction. This way DES expands the prospects associated with the possibility of using ester-based second-generation biofuels and all-new fuel additives for gasoline [4].

This work is a continuation of the investigation of liquid-liquid equilibria (LLE) of DES formed by choline chloride and dibasic carboxylic acids in alcohol-ester systems [5]. In the present study, we estimated the ability of DESs

on the basis of choline chloride and urea for the separation of *n*-propanol and *n*-butanol with corresponding acetate esters. Tie-lines were obtained at temperatures 293.15 K and 313.15 K and atmospheric pressure. The compositions of coexisting organic and DES phases were determined by gas chromatography. The extraction performance was characterized with distribution coefficients and values of selectivity for used alcohols. Activity coefficient model (NRTL) was applied to correlate LLE in these systems.

1. *Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S.* Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060–11082.

2. *Guajardo N., Domínguez de María H. P., Ahumada K., Schreiber R. A., Ramírez-Tagle R., Crespo F. A., Carlesi C.* Water as Cosolvent: Nonviscous Deep Eutectic Solvents for Efficient Lipase-Catalyzed Esterifications. *ChemCatChem*. 9 (2017) 1393–1396.

3. *Larriba M., Ayuso M., Navarro P., Delgado-Mellado N., Gonzalez-Miquel M., García J., Rodríguez F.* Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents in the Dearomatization of Gasolines, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1039–1047.

4. *Jenkins R. W., Munro M., Nash S., Chuck C. J.* Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors. *Fuel*. 103 (2013) 593–599.

5. *Samarov A., Shner N., Mozheeva E., Toikka A.* Liquid-liquid equilibrium of alcohol–ester systems with deep eutectic solvent on the base of choline chloride. *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 369–374.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ В СИСТЕМЕ МЕТИЛЕНОВЫЙ СИНИЙ – ОКСИГЕНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II)

Магомедбеков У. Г., Омаров Г. М., Исмаилова Ф. О.

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: ukhgmag@mail.ru

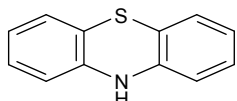
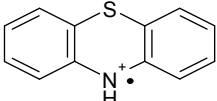
Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра «Нелинейная химия» Дагестанского государственного университета

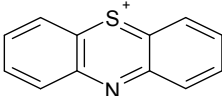
При изучении особенностей колебательных химических реакций существенное значение имеет составление и анализ математической модели кинетических закономерностей [1]. Настоящее сообщение посвящено анализу математической модели кинетики протекания окислительно-восстановительных процессов в системе метиленовый синий –

оксигенированные комплексы кобальта (II) с диметилглиоксимом (DMG) и бензимидазолом (BIA) в колебательном режиме.

При проведении кинетического анализа была использована схема протекания процессов, выведенная на основе литературных данных [1] в следующем виде:

1. $RSNH + Co_{2k}O_2^{4+} \rightarrow RSNH^{\cdot+} + 2Co_{2k}^{2+} + O_2^{\cdot-}$
2. $RSNH^{\cdot+} + O_2^{\cdot-} \rightarrow RSN^+ + HO_2^-$
3. $RSN^+ + HO_2^- \rightarrow RSNH^{\cdot+} + O_2^{\cdot-}$
4. $RSN^+ + RSNH^{\cdot+} + H^+ \rightarrow 2RSNH^{\cdot+}$
5. $2Co_k^{2+} + O_2 \rightarrow Co_{2k}O_2^{4+}$

где $RSNH -$ , $RSNH^{\cdot-} -$ ,

$RSN^+ -$ 

$Fe_kO_2^{2+}$ и Fe_k^{2+} – оксигенированная и неоксигенированная формы комплексов железа (II).

Обосновано, что кинетику окислительно-восстановительных процессов, протекающих в колебательном режиме, можно описать в виде:

$$dx/dt = b(\mu a - x - \rho z) - xy + z - 2(\xi a - \mu^{-1}\xi x - \sigma z)z$$

$$dy/dt = b(\mu a - x - \rho z) - xy + z$$

$$dz/dt = xy + z - (\xi a - \mu^{-1}\xi x - \sigma z)z$$

(a и b – безразмерные исходные концентрации реагента и оксигенированного комплекса соответственно, $\mu = k_1/k_2$; $\rho = k_1/k_3$; $\xi = k_3/k_4$; $\sigma = k_2k_4/k_2^2$; $\varepsilon = k_1^2/k_2^2$; $\dot{\varepsilon} = k_3/k_1$; k_i – константы скоростей соответствующих стадий, x , y и z – текущие концентрации частиц $RSNH^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$ и RSN^+)

При качественном анализе систем нелинейных дифференциальных уравнений необходимо определить характер стационарного состояния. Для этого решают систему алгебраических уравнений, представленную в виде:

$$b(\mu a - x - \rho z) - xy + z - 2(\xi a - \mu^{-1}\xi x - \sigma z)z = 0$$

$$b(\mu a - x - \rho z) - xy + z = 0$$

$$xy + z - (\xi a - \mu^{-1}\xi x - \sigma z)z = 0$$

Из решения системы алгебраических уравнений следует, что особая точка является единственной с координатами $\bar{x} = a/\mu$, $\bar{y} = 0$, $\bar{z} = 0$.

Характеристический многочлен имеет вид:

$$\begin{vmatrix} b - \lambda & a\mu & \rho b - 1 \\ b & a\mu - \lambda & \rho b - 1 \\ 0 & -a\mu & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

т. Е. $\lambda^3 + A_1\lambda^2 + A_2\lambda + A_3 = 0$, где $A_1 = -(b + a/\mu + 1)$; $A_2 = b(2a\mu + a\rho\mu + 1)$; $A_3 = -2a\mu\rho b^2$.

Установление устойчивости стационарного состояния было проведено на основе критерия Рауса-Гурвица. При оценке коэффициентов характеристического уравнения (A_1 , A_2 и A_3) получено, что они соответствуют:

$$\Delta_1 = A_1 < 0; \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} A_1 & 1 \\ A_2 & A_3 \end{vmatrix} = A_1A_3 - A_2 < 0 \quad \Delta_3 = A_3\Delta_2 > 0$$

Эти результаты указывают на реализацию неустойчивого стационарного состояния. Чтобы определить тип особой точки, определен знак следующего выражения [2]:

$$\Omega = -A_1^2A_2^2 + 4A_1^3A_3 + 4A_3^3 - 18A_1A_2A_3 + 27A_3^2$$

В нашем случае $\Omega > 0$; $A_2 > 0$; $A_1A_2 - A_3 < 0$. Это свидетельствует о том, что действительные корни характеристического уравнения положительны, что соответствует реализации особой точки типа неустойчивый фокус.

Показано, что проведенный качественный анализ математической модели, представленной в виде системы из трех нелинейных дифференциальных уравнений, показывает, что реализуется одно стационарное состояние, особой точкой является неустойчивый фокус, и из этой особой точки возможна бифуркация типа Андронова – Хопфа [2].

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что анализируемую математическую модель можно рассматривать в качестве одной из альтернативных при описании кинетики реализации химических осцилляций в гомогенной системе лейкометиленовый синий – метиленовый синий в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с диметилглиоксимом и бензимидазолом.

1. *Исмаилова Ф. О.* Автоколебательные процессы в системе лейкометиленовый синий – метиленовый синий в присутствии оксигенированных комплексов железа(II): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Махачкала: ДГУ, 2003. 20 с.

2. *Кольцова Э. М., Гордеев Л. С.* Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 256 с.

О КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Магомедов М. Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк) и Программы Президиума РАН (программа 6, грант 2-13)

Вопрос о наличии критической точки у фазового перехода (ФП) кристалл-жидкость (К-Ж) изучается давно. Известное утверждение Л. Д. Ландау о невозможности непрерывного перехода «между телами различной симметрии (в частности между жидкостью и кристаллом)» [1; 2 § 83] было подвергнуто сомнению в работах [3; 4, с. 513; 5; 6]. Все дело в том, что при высоких давлениях (P) и температурах (T) различие в структурах кристалла и жидкости становится незначительным [7].

В работе С. М. Стишова [3] экстраполяцией экспериментальных данных для скачков объема ($\Delta V/V_s$) и энтропии ($\Delta s/k_B$, где k_B – постоянная Больцмана) аргона и натрия на $T = \infty$ были получены конечные значения:

$$\Delta V/V_s \rightarrow 0.03 \text{ и } \Delta s/k_B \rightarrow 0.9 \text{ – для ГЦК-аргона,}$$

$$\Delta V/V_s \rightarrow 0.0034 \text{ – для ОЦК-натрия.}$$

И хотя в [3] на основании этого было сделано утверждение об отсутствии критической точки ФП К-Ж, надо признать, что вопрос является открытым и сегодня, ибо данная экстраполяция неоднозначна. Кроме того, у натрия на кривой плавления $T_m(P)$ имеется максимум [8], что делает экстраполяцию функции $\Delta V/V_s$ на $T = \infty$ не вполне корректной.

В статье [5] на основе предложенной там аналитической модели была обнаружена критическая точка ФП К-Ж. Для меди были получены следующие оценки для критических температуры и давления:

$$T_{cm} = 1.84 \cdot 10^5 \text{ K, } P_{cm} = 102 \text{ Mbar} = 10200 \text{ GPa.}$$

Было показано, что наименьшим значением P_{cm} обладают наиболее сжимаемые элементарные кристаллы.

В данной работе на основе трехфазной модели простого вещества, которая представлена в [9, 10], изучен вопрос об изменении параметров ФП К-Ж при увеличении давления и температуры. В данной модели учитываются как наличие вакансий в структуре, так и делокализация (самодиффузия) атомов по объему системы.

Расчеты уравнения состояния $P(v/v_0, T)$ были проведены для аргона, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала Ми-Леннард-Джонса, имеющего вид:

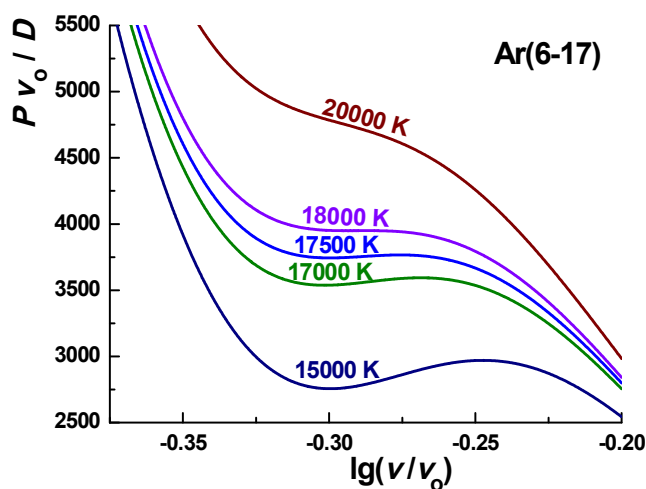
$$\varphi(r) = D[a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]/(b - a),$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a$ – параметры; $v = V/N$ – удельный объем, N – число атомов в системе, $v_0 = [\pi/(6k_p)] r_0^3$, k_p – коэффициент упаковки структуры из $(N+N_v)$ сферических ячеек, N_v – число вакантных узлов в виртуальной решетке модели.

Параметры межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса для Ar брали в виде [6, 9, 10]:

$$r_0 = 3.7555 \times 10^{-10} \text{ м}, D/k_B = 173.6 \text{ К}, a = 6, b = 17.$$

Расчеты изотерм уравнения состояния $P(v/v_0, T)$ для макросистемы (т. Е. При $N = \infty$), проведенные в [9, 10], показали, что при средних температурах уравнение состояния имеет на изотерме две S-петли, соответствующие ФП К-Ж и ФП жидкость-газ (Ж-Г). При высоких температурах S-петля ФП Ж-Г стягивается в критическую точку. При низких температурах ($T \rightarrow 0 \text{ К}$) две S-петли ФП К-Ж и Ж-Г сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл-газ (К-Г).



В данной работе была изучена эволюция S-петли ФП К-Ж на изотерме уравнения состояния $P(v/v_0, T)$ при повышении температуры. На рис. Показаны изотермы уравнения состояния в области S-петли ФП К-Ж при $T = 15000 - 20000 \text{ К}$. Из рис. Видно, что в данной трехфазной модели аргона имеется критическая точка для

ФП К-Ж с параметрами: $T_{cr} = 17750 \text{ К}$, $P_{cr} = 246.4 \text{ Гра}$, $V_{cr} = 11.61 \text{ см}^3/\text{mol}$, $v_{cr}/v_0 = 0.5148$. При этом, доля вакантных узлов в виртуальной решетке модели ($\phi_v = N_v/(N+N_v)$), доля делокализованных атомов ($x_d = N_d/N$) и первое координационное число (k_n) в критической точке ФПК-Ж равны: $\phi_{v cr} = 0.437$, $x_{d cr} = 0.134$, $k_{n cr} = 6.755$. Это указывает на то, что структура здесь близка к аморфной упаковке.

Показано, что при переходе к наносистеме (т. Е. При уменьшении числа атомов N) параметры критической точки ФМ К-Ж изменяются так

же, как и для критической точки ФП Ж-Г: критические температура T_{cr} и давление P_{cr} уменьшаются, а V_{cr} возрастает. Это дает возможность обнаружить критическую точку ФП К-Ж в наносистеме.

1. Ландау Л. Д. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7, № 1. С. 19–32.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
3. Стишов С. М. // Успехи Физических Наук. 1974. Т. 114, № 1. С. 3–40.
4. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
5. Прут В. В. // Журнал технической физики. 2008. Т. 78, № 5. С. 138–141.
6. Магомедов М. Н. // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2013. № 2. С. 28–42.
7. Киржниц Д. А. // Успехи Физических Наук. 1971. Т. 104, № 3. С. 489–508.
8. Shen G., Mao H. K. // Reports on Progress in Physics. 2016. V. 80, № 1. P. 016101 (1–53).
9. Magomedov M. N. // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 285. P. 106–113.
10. Магомедов М. Н. // Поверхность. 2019. № 9. С. 103–112.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Магомедов М. Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк) и Программы Президиума РАН (программа 6, грант 2-13)

Для расчета свойств кристалла простого (однокомпонентного) вещества представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса, который имеет следующий вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры.

Тогда для σ – удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100), а также для изохорной и изобарной производных σ по температуре можно получить выражения вида [1]:

$$\sigma(R, T) = -\frac{k_n D R^2}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} L_E(R, T), \quad (2)$$

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v = -\frac{3 k_B R^2 \gamma}{2 \alpha^{2/3} (b+2) r_0^2} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (3)$$

$$\sigma'(T)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = \sigma'(T)_v + v \cdot \alpha_p \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_T = \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma \cdot \alpha_p \cdot \Delta_p, \quad (4)$$

Здесь k_n – первое координационное число, k_B – постоянная Больцмана, $R = r_0/c$, $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, $v = V/N$ – удельный объем, $L_E(R, T) = U(R) + 3H_w(R, T)$, k_p – коэффициент упаковки структуры, $\alpha = \pi/(6k_p)$, T – температура, $U(R) = (aR^b - bR^a)/(b - a)$,

$$H_w(R, T) = \frac{6 \gamma}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E}{D k_n} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right),$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_T = 1 + \frac{1}{2L_E(R, T)} \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma \cdot t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(R, T) \right\}, \quad (5)$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a}, \quad U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a},$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}.$$

Входящие в (2)–(5) температура Эйнштейна (Θ_E), первый (γ) и второй (q) параметры Грюнайзена рассчитывались по методу из [2]. Уравнение состояния $P(V, T)$ и КТР ($\alpha_p = (\partial \ln v / \partial T)_P$) вычислялись по методу из [3].

В табл. 1 представлены параметры потенциала (1) из [4] и рассчитанные при $P = 0$ значения: σ , $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_P$, $\sigma'(P) = (\partial \sigma / \partial P)_T$. Для каждого кристалла в первой строке представлены расчеты при 300 К, во второй: при 1000 К для ОЦК-Fe и ГЦК-Au, и при 2500 К для ОЦК Nb, Ta, Mo, W. В третьей строке показаны экспериментальные оценки из [5, 6].

Эле- мент	r_o [1] 10^{-10} m	D/k_B K	b	a	$\sigma(100)$ 10^{-3} J/m ²	$-\sigma'(T)_v$ mkJ/(m ² K)	$-\sigma'(T)_P$ mkJ/(m ² K)	$\sigma'(P)$ mJ/(m ² Gpa)
Fe	2.4775	12561.53	8.37	3.09	2202.98	60.48	112.94	9.53
					2115.60	64.49	131.87	11.59
	Experiments				2040 [5] 2420–2480 [6]			
Au	2.8751	7419.16	16.05	2.80	1531.38	50.98	98.93	6.70
					1454.77	50.80	120.53	9.89
	Experiments				1363 [5] 1500–1510 [6]		500 [5]	
Nb	2.8648	21732.20	9.24	2.55	2870.66	47.02	94.32	11.78
					2632.27	47.64	119.81	18.11
	Experiments				2150 [5] 2660–2700 [6]		170 [5]	
Ta	2.8648	21318.49	7.86	3.49	2819.56	47.66	83.39	10.00
					2617.67	48.25	97.88	13.93
	Experiments				2414 [5] 2900–3150 [6]		170 [5]	
Mo	2.7200	19832.34	8.29	3.93	2907.50	49.66	82.48	8.02
					2696.50	53.52	103.01	11.3975
	Experiments				2582 [5] 2910–3000 [6]		180 [5]	
W	2.7365	25594.79	8.82	3.45	3715.79	51.60	89.72	8.58
					3497.01	53.21	105.576	11.57
	Experiments				2653 [5] 3270–3680 [6]		170 [5]	

Как видно из табл. 1, наши расчеты $\sigma(100)$ хорошо согласуются с экспериментальными оценками из [5, 6]. Заметим, что в литературе имеется очень мало данных для $\sigma'(T)_P$. А для $\sigma'(T)_v$ и для $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$ – изотермической производной σ по давлению, в литературе никаких данных (ни теоретических, ни экспериментальных) вообще нет.

1. Магомедов М. Н. // Кристаллография. 2017. Т. 62, № 3. С. 487–504.
2. Магомедов М. Н. // Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83, № 9. С. 56–62.
3. Магомедов М. Н. // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85, № 11. С. 48–54.
4. Магомедов М. Н. // Физика Твёрдого Тела. 2020. Т. 62, № 7. С. 998–1003.
5. Alchagirov B. B., Taova T. M., Khokonov Kh. B. // Transactions of JWRI. Special Issue (Japan). 2001. V. 30. P. 287–291.
6. Jiang Q., Lu H. M., Zhao M. // J. Phys.: Cond. Matt. 2004. V. 16, № 4. P. 521–530.

НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В СОСТАРЕННЫХ СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Малашенко В. В.^{1,2}, Малашенко Т. И.^{3,4}

¹ Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Украина

² Донецкий национальный университет, Украина

³ Донецкий национальный технический университет, Украина

⁴ Донецкий национальный университет экономики и торговли, Украина

E-mail: malashenko@donfti.ru

Одной из наиболее широко распространенных разновидностей функциональных материалов являются бинарные сплавы, давно и весьма успешно применяемые в различных отраслях промышленности, в частности, алюминиевые сплавы используют в качестве конструкционного материала в авиастроении, судостроении, ракетной технике и строительстве [1]. Зависимость механических свойств бинарных сплавов от плотности дислокаций при квазистатической деформации изучена достаточно детально и удовлетворительно описывается соотношением Тейлора, согласно которому, в частности, предел текучести металлов и сплавов пропорционален квадратному корню из плотности дислокаций [2]. Это соотношение является довольно универсальным и наблюдается даже при высокоскоростной деформации меди и стали. Однако в случае высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов, содержащих зоны Гинье-Престона, ситуация является более сложной. Высокоскоростная деформация имеет место при высокоэнергетическом воздействии на функциональные материалы. Она реализуется в таких технологически важных приложениях, как высокоскоростная обработка и формовка материалов, создание ударостойких материалов, пробивание защитных оболочек, ударное повреждение авиационных и космических летательных аппаратов и конструкций, при использовании сварки взрывом, при воздействии на материалы лазерными импульсами высокой мощности, при использовании метода динамического канально-углового прессования [3]. В ходе перечисленных процессов скорость пластической деформации достигает значений $10^3 - 10^9 \text{ с}^{-1}$, а дислокации совершают надбарьерное скольжение, перемещаясь со скоростями $v \geq 10^{-2} c$, где c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, и преодолевая структурные дефекты на своем пути динамическим образом. При этом механизм диссипации дислокационной энергии заключается в необратимом переходе кинетической энергии поступательного движения дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения, которые возникают при взаимодействии дислокаций с другими дефектами

структуры. Как следует из развитой нами теории динамического взаимодействия дислокаций со структурными дефектами [4–7], динамика дислокаций при таком механизме диссипации зависит от вида спектра дислокационных колебаний, в первую очередь от наличия щели в дислокационном спектре. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций значительно возрастает и может достигать значений $\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$. Благодаря этому именно взаимодействие дислокаций между собой вносит главный вклад в формирование щели в спектре дислокационных колебаний. Наличие такой щели означает, что дислокация совершает колебания в параболической потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Увеличение плотности дислокаций приводит к увеличению щели, т.е. углублению потенциальной ямы, которая ограничивает амплитуду дислокационных колебаний, а, следовательно, снижает эффективность динамического торможения. Зоны Гинье-Престона формируются на первой стадии старения сплавов и оказывают весьма существенное влияние на их механические свойства. При высокой концентрации этих зон ($n_G = 10^{23} - 10^{24} \text{ м}^{-3}$) и высокой плотности дислокаций ($\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$) реализуется случай, когда главный вклад в формирование спектральной щели вносит коллективное взаимодействие дислокаций, а главный вклад в динамическое торможение дислокаций вносит их взаимодействие с зонами Гинье-Престона. Поскольку с ростом плотности дислокаций величина этого торможения снижается, возникает отклонение зависимости предела текучести от соотношения Тейлора. Зависимость динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций в этом случае становится немонотонной: корневой рост сменяется спадом. Максимум соответствует значению плотности, при которой дислокации начинают вносить главный вклад в формирование дислокационного спектра.

1. *Abolfazl Azarniya, Ali Karimi Taheri, Kouros Karimi Taheri* // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 78115, № 4. P. 945–983.

2. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.

3. Канель Г. И., Зарецкий Е. Б., Разоренов С. В., Ашитков С. И., Фортон В. Е. // УФН. 2017. Т. 187, № 5. С. 525–545.

4. Варюхин В. Н., Малащенко В. В. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 9. С. 37–42.

5. *Malashenko V. V.* // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. V. 404, № 2. P. 3890–3892.

6. Малащенко В. В. // ФТТ. 2019. Т. 61, № 10. С. 1845–1848.

7. Малащенко В. В. // ПЖТФ. 2019. Т. 45, № 12. С. 6–8.

ПИРО- И ФОТО ОТКЛИК ПЛЕНОК $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Малышкина О. В.¹, Гиптенко О.¹, Киселев Д. А.²

¹ Тверской государственный университет, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

² Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, Россия

В работе исследованы тонкие (толщиной 200 нм) пленки $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.03, 0.06, 0.08$ и 0.12), номинальные обозначения BM3, BM6, BM8 и BM12 соответственно, нанесенные на Pt / Ti / SiO_2 / Si $\langle 100 \rangle$ подложки путем центрифугирования соответствующих растворов предшественников, полученных методами химического раствора, как описано в работе [1]. Данный материал является потенциальным материалом для использования в устройствах хранения данных. Поскольку, согласно [1] в нем присутствует темновой ток, плотность которого увеличивается с увеличением концентрации марганца, представляет интерес исследования электрического отклика системы BM_x / Pt / Ti / SiO_2 / Si на периодическое воздействие ИК-лазера с длиной волны 960 нм мощностью 60 мВт.

Измерения проводились методом динамического пироэффекта [2], с использованием прямоугольной модуляции теплового потока. Модуляция лазерного излучения осуществлялась с применением преобразователя мощности, контролируемого функциональным генератором; запись пиротока проводилась цифровым осциллографом, напряжение на который поступало после преобразователя ток-напряжение с коэффициентом преобразования 25 В/мкА, работающего в частотном диапазоне до 50 кГц. Запись производилась по двум каналам: «опорный» сигнал – используемый для модуляции ИК-лазера (в представленных осциллограммах расположен сверху) и непосредственно электрический отклик (на осциллограммах – нижний сигнал).

Как можно видеть (см. табл. 1), в отклике выделяются две составляющие – в фазе с опорным и в противофазе. Материал BM обладает сегнетоэлектрическими свойствами, следовательно, в наблюдаемом отклике должна быть составляющая пиротока. В то же время пленка BM является частично прозрачной для лазерного излучения, которое в результате должно воздействовать и на кремниевую подложку. Поскольку ширина запрещенной зоны кремния при комнатной температуре составляет 1,14 эВ, а энергия фотонов, соответствующая длине волны используемого в эксперименте лазера, 1,28 эВ, то естественно предположить, кроме электрического отклика пленки BM, наблюдаемый в эксперименте отклик содержит и вклад фототока кремния.

Для проверки данного предположения был поставлен дополнительный эксперимент для аналогичной кремниевой подложки, но с использованием обычной полиэтиленовой (ПЭ) пленки вместо ВМ. На рис. 1 приведены отклики системы для ПЭ пленок разной толщины и сводный график откликов системы ПЭ/Si и пленки ВМ3.

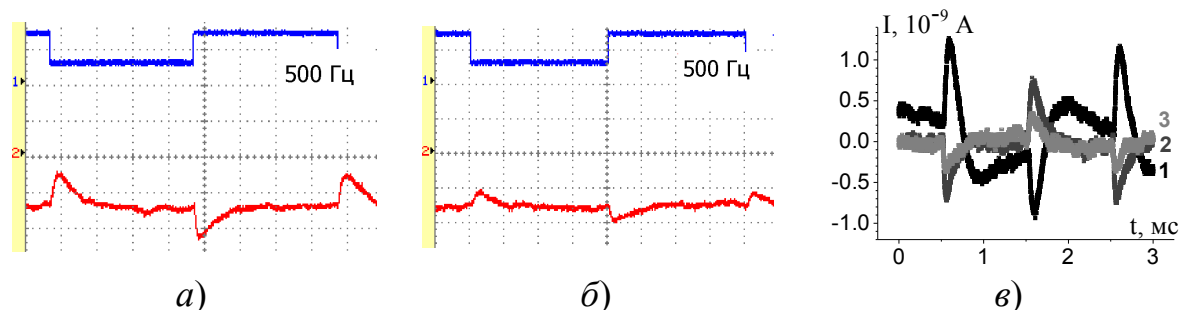


Рис. 1. Электрический отклик *а, б, в* (кривые 2, 3) системы ПЭ/Si, *а, в* (кривая 2) – толщина ПЭ 3,75 мкм, *б, в* (кривая 3) – 30 мкм; *в* (кривая 1) – системы ВМ3. $F = 500$ Гц

Таблица 1 – Электрический отклик системы ВМх / Pt / Ti / SiO₂ /Si на воздействие ИК-лазера

ВМ3	ВМ6	ВМ8	ВМ12
20 мВ/дел	50 мВ/дел		500 мВ/дел

Как можно видеть (рис. 1), воздействие ИК-лазера вызывает фототок с кремниевой подложки, амплитуда которого тем больше, чем меньше толщина пленки, т.е. чем больше энергии лазера доходит до кремния. Отклик наблюдается в противофазе с опорным сигналом.

Таким образом, та составляющая сигнала, которая в отклике системы ВМх / Pt / Ti / SiO₂ /Si наблюдается в противофазе, есть фото отклик кремниевой подложки, тогда как составляющая, наблюдаемая в фазе, есть отклик непосредственно пленки ВМ. Последний тем больше, чем больше концентрация Mn (табл. 1). В то же время, наличие у материала ВМ темнового тока [1], не позволяет на настоящий момент однозначно разделить пиро- и фото- составляющие наблюдаемого отклика системы ВМх / Pt / Ti / SiO₂ /Si.

1. *Gautam P., Singh S. K., Tandon R. P.* // Journal of Alloys and Compounds 606 (2014) 132–138.

2. Головин В. А., Каплунов И. А., Педько Б. Б., Малышкина О. В., Мовчигова А. А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. 272 с.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Маркова А. И., Ярусов М. В., Хижняк С. Д., Пахомов П. М.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: kulema1992@mail.ru

Эмульсии получили широкую популярность, поскольку эти системы применяются в сельском хозяйстве, медицине, пищевой и химической промышленности и многих других областях.

Проблема физической стабильности – центральная в технологии эмульсий. Прямые эмульсии представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза – масло (неполярная жидкость), а дисперсионная среда – вода (полярная жидкость). В связи с этим важно иметь простой, доступный и эффективный метод оценки стабильности эмульсий. Большинство имеющихся методов не удовлетворяют этим критериям. Поэтому настоящая работа направлена на разработку нового спектроскопического подхода в оптическом диапазоне длин волн (в видимой и УФ областях) для оценки стабильности эмульсий.

Объектом исследования послужила природная прямая эмульсия – сливки (М/В), капли молочного жира (дисперсная фаза), диспергированные в воде (дисперсная среда), концентрацией 0,00025%.

Эмульсию готовили с помощью мешалки WiseMix VM-10. Основными методами исследования являлись УФ спектроскопия, для контроля использовали метод динамического светорассеяния (ДСР). Регистрация УФ спектров эмульсий осуществлялась в кварцевой кювете толщиной 1 см на УФ спектрометре «EvolutionArray» фирма «ThermoScientific», размеры капель и их распределение в эмульсии определяли с помощью метода ДСР на приборе «Zetasizer ZS» фирмы «MaivernInstrumentsLtd».

Стабильность эмульсии контролировалась посредством определения изменения во времени размеров капель и их распределения в эмульсии. Электронные спектры, полученные в ходе эксперимента, обработаны по методике, представленной в работе [1].

Установлено, что рассматриваемые эмульсии являются средами, сильно рассеивающими свет. Показано, что интенсивность электронных спектров, снятых через равный интервал времени. Снижается прямо

пропорционально уменьшению размеров капель молочного жира в эмульсиях.

Сопоставляя средние размеры капель и их распределения, полученные УФ спектроскопическим методом, с данными метода ДСР установили хорошую корреляцию, что подтверждает правильность разрабатываемого спектроскопического метода для оценки стабильности эмульсий.

1. Маркова А. И., Хижняк С. Д., Пахомов П. М. // Вестник ТвГУ. Сер. «Химия». 2019. № 2 (36). С. 71–81.

РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

*Маркова М. Е.¹, Гавриленко А. В.², Степачёва А. А.², Манаенков О. В.²,
Сидоров А. И.²*

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: mashulikmarkova@gmail.com

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проекты № 18-29-06004, № 18-08-00404,
№ 20-08-00433)*

В последние годы все большее значение приобретают реакции в присутствии катализаторов на полимерной основе. В качестве полимерных носителей широко и успешно используются полистирол, полиакриламид, поли(алкилметакрилаты), различные смолы, а также сверхсшитые полимеры. Последние представляют собой класс микропористых материалов, которые получают путем интенсивного сшивания линейных и редкосшитых полимеров-предшественников. Сверхсшитые полимеры обладают высокой площадью поверхности, пористостью, а также высокой химической и термической стабильностью, что делает их перспективными носителями для металлических катализаторов [1, 2].

Одним из наиболее часто используемых полимеров является сверхсшитый полистирол (СПС). Он представляет собой взаимосвязанную трехмерную сеть, которая характеризуется пространственно неупорядоченными циклами, образованными ковалентными связями и короткими фрагментами между точками разветвления [3, 4]. В зависимости от используемых мономеров-предшественников, а также присутствия функциональных групп, СПС может быть микро-, мезо- и макропористым.

Однако, несмотря на преимущества использования сверхсшитого полистирола в качестве носителя для катализаторов, он обладает такими

недостатками, как гидрофобность и отсутствие кислотно-основных центров [5]. Одним из способов решения этих проблем является модификация поверхности путем покрытия поверхности полимера наноструктурированными неорганическими материалами. Такой метод позволяет получить новые материалы, сочетающие в себе полимерных и неорганических носителей.

В данной работе были синтезированы рутенийсодержащие катализаторы на основе СПС, модифицированного магнетитом и оксидом кремния.

Изучение структуры образцов проводилось методами низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции аммиака, магнитометрии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Полученные каталитические системы были протестированы в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша. Анализ жидкой фазы осуществляли с использованием газового хроматографа «GC-2010» и масс-спектрометра «GCMS-QP2010» («SHIMADZU», Япония). Анализ газовой фазы проводили с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс 4000М», оснащенного пламенно-ионизационным детектором и катарометром.

Синтезированные образцы представляют собой микромезопористые материалы, сходные с полимерной матрицей исходного носителя. При этом частицы модификатора (магнетита или оксида кремния) формируются на поверхности полимера, а частицы рутения на поверхности модификатора. Все синтезированные образцы проявляют высокую каталитическую активность в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша, что обеспечивает выход углеводородов C_6 – C_{12} до 82 мас.% (рис. 1).

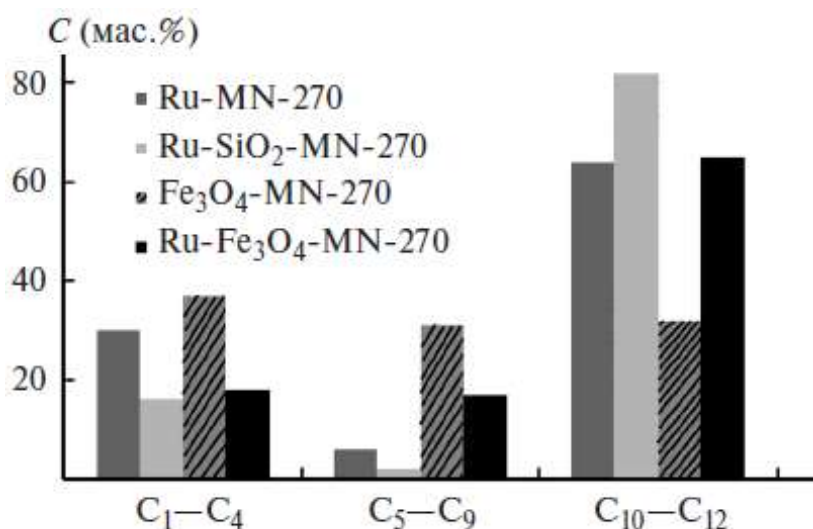


Рис. 1. Распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша для синтезированных образцов

Катализатор на основе сверхсшитого полистирола, модифицированного оксидом кремния, сохраняет свою активность и селективность минимум в течение 80 ч без регенерации, тогда как активность магнитоотделяемого катализатора остается стабильной в течение 30 ч.

1. *Tan L., Tan B.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 3322.
2. *Dawson R., Cooper A. I., Adams D. J.* // Polym. Int. 2013. Vol. 62. P. 345.
3. А.с. 948110 СССР // Бюл. Изобрет. 1983. С. 15.
4. *Veverka P., Jerábek K.* // React. Funct. Polym. 1999. Vol. 41. P. 21.
5. *Vasita R., Shanmugam K. I., Katt D. S.* // Curr. Top. Med. Chem. 2008. Vol. 8. P. 341.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛАСТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА

*Метлов Л. С.^{1,2}, Коледов В. В.³, Шавров В. Г.³, Морозов Е. В.³,
Техтелев Ю. В.^{1,4}*

¹ ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», Украина

² Донецкий национальный университет, Украина

³ Институт радио и электроники им. А. А. Котельникова РАН, Москва,
Россия

⁴ Луганский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, Украина

E-mail: lsmet@donfti.ru

*Работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В. А. Котельникова
РАН при частичном финансировании РФФИ, грант № 18-07-01320*

В последние годы новые твердотельные функциональные материалы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), и их свойства привлекают большое внимание. Они нашли важные применения в технологии сенсоров и актюаторов. Особое значительное внимание в последнее время уделяется материалам с большим эластокалорическим эффектом, как наиболее перспективных к применению в холодильной технике [1–4].

Эластокалорический эффект может быть значительно усилен, если материал находится в области критической температуры мартенситного фазового перехода, поскольку внешнее (одноосное) напряжение инициирует переход с выделением или поглощением тепла. Так как внешнее одноосное напряжение снимает энергетическое вырождение, свойственное для идеального кубического кристалла, то это приводит к возможности ограничиться более простой одномерной моделью и для описания кинетики фазового перехода использовать уравнение [5]

$$\frac{\partial e_3}{\partial t} = D \Delta e_3 - \gamma \frac{\partial \Phi}{\partial e_3}, \quad (1)$$

где e_3 – одна из компонент параметра порядка, D – коэффициент «диффузии» параметра порядка, γ – кинетический коэффициент, Φ – свободная энергия однородной области

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} a e_3^2 + \frac{1}{3} b e_3^3 + \frac{1}{4} c e_3^4 - A e_3 (1 - \cos(\omega t)), \quad (2)$$

где a , b , c – константы разложения термодинамического потенциала, последнее слагаемое представляет действие периодического внешнего напряжения амплитуды A и частоты ω .

Выражение для свободной энергии (2) в принципе пригодно для любого кубического сплава. Это обусловлено тем, что одноосное направление внешней силы выделяет из всего множества мартенситных фаз одну фазу, для которой (2) является выражением самого общего содержания и, помимо сплавов Гейслера, пригодно для описания эластокалорического эффекта в сплавах TiNi и Ti₂NiCu.

Эволюция параметра порядка e_3 в соответствии с (1) и (2) для цепочки, состоящей из 1000 элементов, при постоянном росте температуры со скоростью 0.00001 K/c и в условиях действия растягивающего напряжения с параметрами $A = 0.002$ усл. Ед., $\omega = 0.1$ усл. Ед., приведена на рис. 1, а. Графики выведены с интервалом 100 ячеек. Из рисунка видно, что при подходе к критическому интервалу температур $T_M - T_A$ материал в результате действия периодического растягивающего напряжения поочередно переходит из мартенситного состояния (М) в аустенитное состояние (А) и наоборот. В фазе роста растяжения он переходит в состояние А, а в фазе уменьшения растяжения снова возвращается в фазу М.

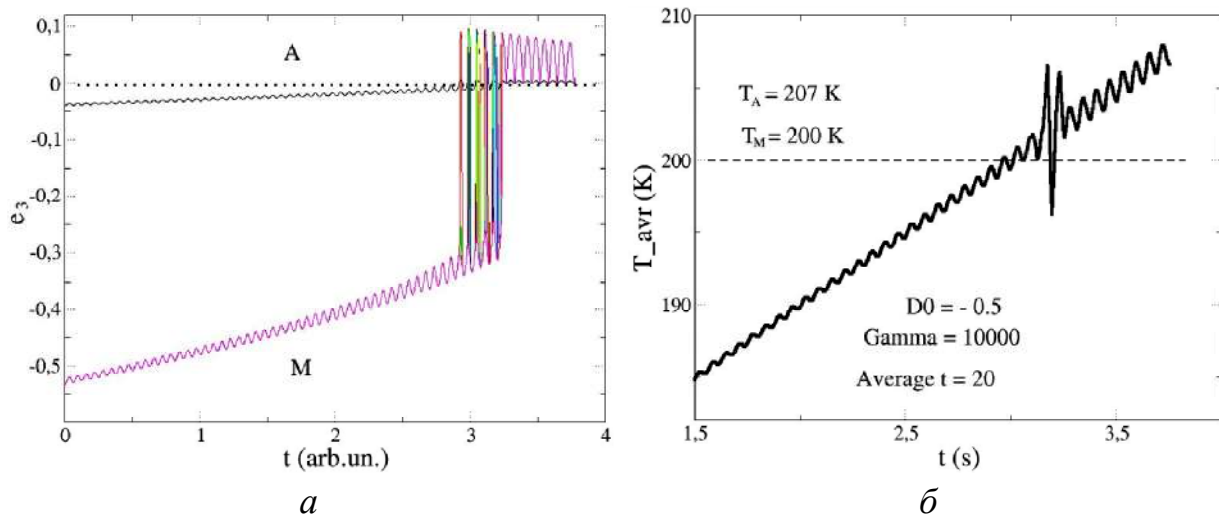


Рис. 1. Эволюция ПП (а) и адиабатической температуры (б) в процессе нагрева при прохождении через интервал лабильности при наличии периодической растягивающей силы

Адиабатическое изменение температуры в соответствии с теорией [2, 3] приведено на рис. 1, б. Зародыш новой фазы А моделировался граничными условиями в левой части цепочки заданием нулевого значения параметра порядка $e_3 = 0$, типичного для фазы А. Из рисунка видно, что до тех пор, пока температура далека от критического интервала $T_M - T_A$, наличие такого зародыша никак не сказывалось на состоянии системы, и только в области критической температуры T_M (рис. 1, б) система начала заметно реагировать на наличие такого зародыша.

1. *Sehitoglu H., Wu Y., Ertekin E.* // Scripta Materialia. 148, 122–126, (2018)
2. *Cong D., Xiong W., Planes A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 122, 255703, (2019)
3. *Mañosa L., Planes A.* // Advanced Materials. 29, 11, 1603607, (2017).
4. *Морозов Е. В., Федотов С. Ю., Быбик М. С., Коледов В. В., Шавров В. Г., Шеляков А. В.* // ФТТ. 62, (2020) (в печати).
5. *Метлов Л. С.* // ФТВД, 30, 2, (2020) (в печати).

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКТОГЕНА

Милёхин Ю. М.¹, Контелов А. А.¹, Контелов И. А.²

¹ Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский, Россия

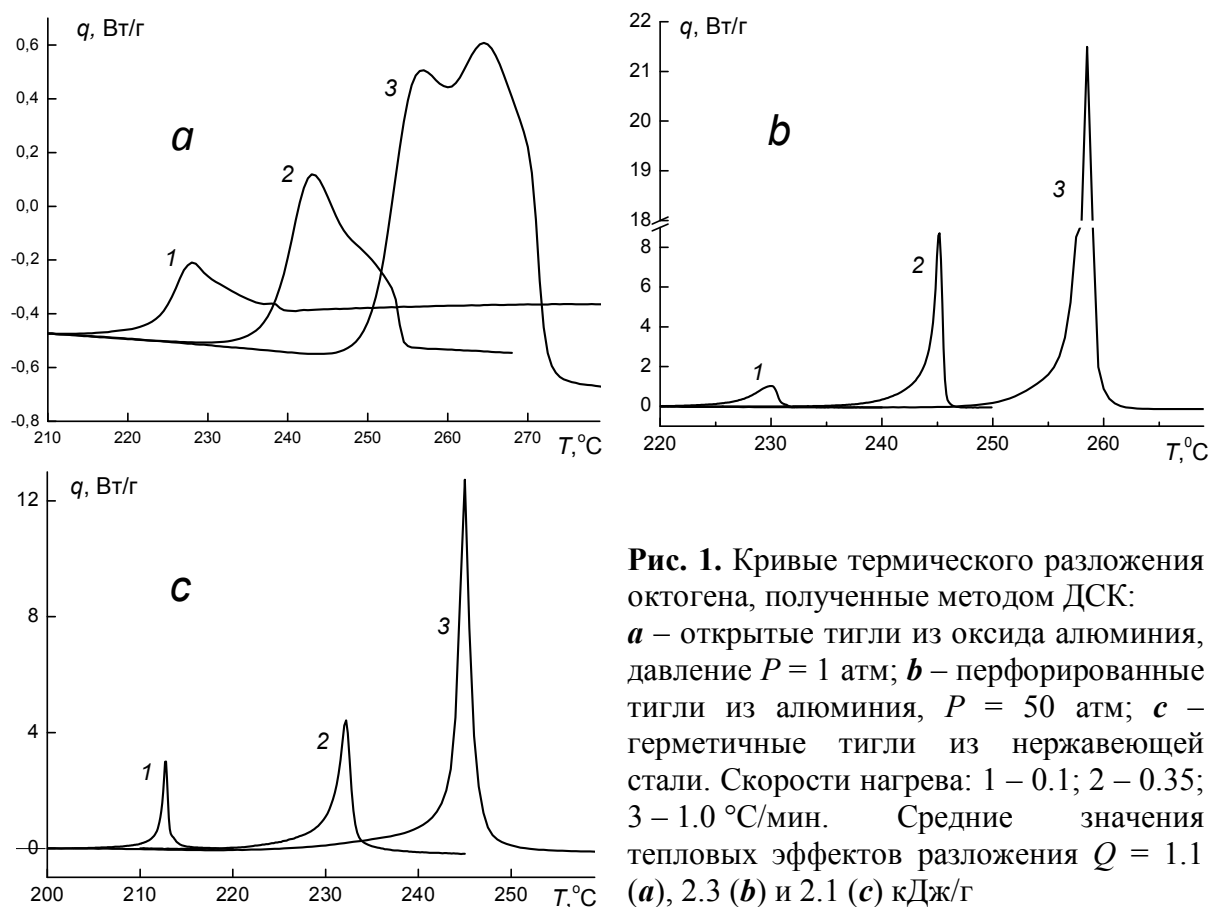
² Инновационный центр «Баррикады», Москва, Россия

E-mail: aakoptelov@gmail.com

Термическое разложение октогена (НМХ) в условиях ДСК протекает с ускорением и характеризуется значительным тепловыделением (рис. 1). Эффективную (кажущуюся) энергию активации E для процесса разложения рассчитывают различными методами по экзотермическим пикам. По определению энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы преодолевать потенциальный барьер. Для «запуска» экзотермических реакций в энергетических материалах таким барьером служат затраты энергии, необходимые для первичных разрывов молекул.

Полученные в разных лабораториях методами ДСК и ТГА наиболее реальные экспериментальные значения E для октогена по данным работы [1] лежат в основном в пределах от 140 до 195 кДж/моль. Имеются, однако, опубликованные величины E , выходящие за пределы этого интервала. Анализ многочисленных литературных данных, проведенный в работах [2, 3], привёл к некоторому среднему значению ~ 165 кДж/моль при степени разложения $\alpha = 0.1$. Эмпирические оценки E зависят как от множества экспериментальных факторов, так и от применяемых моделей

и методов расчета [2–4]. По кривым, приведенным на рис. 1, для $\alpha = 0.1$ получены значения E , равные 162 (a), 157 (b) и 161 (c) кДж/моль.



В работах последних лет неоднократно высказывалось предположение о том, что первичным (лимитирующим) актом термического разложения НМХ является разрыв связи N-NO₂. Поэтому представляет интерес сравнение экспериментальных значений E и расчетных величин энергии диссоциации этой связи (BDE), полученных в основном для молекул в газовой фазе (g) или на поверхности кристалла (s) с помощью разных вариантов метода DFT (квантовая теория функционала плотности). В работах [1, 5–9] получены следующие значения энергии диссоциации N-NO₂ (кДж/моль): 168 (g) и 156 (s) – с учетом энергии «нулевых» колебаний (ZPE) [1]; 179 (g) [5]; 155 [6]; 159–168 (g, ZPE) [7]; 156–176 (s, ZPE) [7]; 167–170 (g) [8]; 166.5 (g, ZPE) [9]. Приведенные расчетные значения BDE относятся к β -фазе НМХ, в экспериментах ДСК/ТГА исследуется разложение в δ -фазе.

В настоящее время невозможно точно оценить погрешности методов DFT и вклад в экспериментальные данные таких побочных эффектов, как диффузия, испарение, вторичные реакции внутри кристаллов и др. Тем не менее, удовлетворительное согласование опытных и расчетных значений энергии активации выглядит вполне обнадеживающим. Интервал

полученных значений E и BDE может служить ориентиром для выявления явных просчетов в методике проведения экспериментов.

1. *Tsyshevsky R. V., Sharia O., Kuklja M. M.* // *Molecules*. 2016. V. 21. Issue 2. P. 1–22.
2. *Burnham A. K., Weese R. K.* // 36th Intl. ICT Conf. Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005. UCRL-CONF-210681.
3. *Контелов А. А., Милёхин Ю. М., Садовничий Д. Н., Шишов Н. И.* // *Теплофизика высоких температур*. 2008. Т. 46, № 2. С. 290–304.
4. *Милёхин Ю. М., Контелов А. А., Баранец Ю. Н., Rogozina A. A.* // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. Вып. 7. С. 1043–1050.
5. *Wu C. J., Fried L. E.* // 11th Int. Detonation Symposium. Snowmass, CO, Aug. 31 – Sept. 4, 1998. UCRL-JC-127877.
6. *Mei Z., Zhao F., Xu S., Ju X.* // *Journal of Serbian Chemical Society*. 2019. V. 84. No. 1. P. 27–40.
7. *Sharia O., Kuklja M. M.* // *AIP Conf. Proc.*, 2012. V. 1426. P. 1223–1226.
8. *Moxnes J. F., Jensen T. L., Unneberg E.* // *Advanced Studies in Theoretical Physics*. 2016. V. 10. No. 7. P. 331–349.
9. *Chakraborty D., Muller R. P., Dasgupta S., Goddard W. A.* // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 1302–1314.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Монжаренко М. А.¹, Симанова А. Ю.¹, Степачёва А. А.¹, Матвеева В. Г.^{1,2}

¹ Тверской государственный технический университет, Тверь

² Тверской государственный университет, Тверь

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований (грант 19-08-00318) за финансовую поддержку

Жирные спирты – это общий термин для ряда алифатических углеводов, содержащих гидроксильную группу, как правило, в конечном положении. Высшие спирты широко используются в фармацевтической промышленности, в качестве моющих средств, в парфюмерии, а также в производстве пластмасс. Промышленная важность жирных спиртов заключается в большом количестве реакций гидроксильной группы, позволяющих получать различные производные (эфиры, альдегиды, амины и т.д.). Как правило, синтетические спирты, которые составляют порядка

70% от общего объема производства, получают из нефтяного сырья на основе процессов окисления углеводородов (процессы Циглера) или гидроформилирования.

Ограниченность нефтяных запасов, низкий выход продукта и использование токсичных реагентов и катализаторов – основные причины поиска новых технологий, направленных на получение спиртов из возобновляемого сырья. Так, например, для получения C_{12} - C_{14} спиртов может быть использовано кокосовое или пальмоядровое масло. Пальмовое, соевое и таловое масло является основным источником спиртов C_{16} - C_{18} . Высшие спирты, такие как C_{20} - C_{22} , могут быть получены из рапсового масла, богатого эруковой кислотой, и рыбьего жира.

В данной работе проводилось кинетическое исследование селективного восстановления карбоксильной группы высших кислот в зависимости от длины углеводородной цепи и наличия двойных связей. Лауриновая, пальмитиновая, стеариновая, линолевая и олеиновая кислоты были выбраны в качестве модельных соединений. Процесс гидрирования осуществлялся в реакторной системе серии Parr 5000 Multiple (Parr Instrument, США), оснащенной магнитной мешалкой. Гексан, бензол, толуол и циклогексан использовались в качестве растворителей. Процесс гидрирования проводился в присутствии полимерстабилизированной каталитически активной системы 1%Pd/MN-270, синтезированной методом гидротермального осаждения. Реакция проводилась при следующих условиях: температура – 80–170 °C, парциальное давление водорода – 1.0–6.0 Мпа, концентрация кислоты в гексане – 0.1 моль/л, соотношение субстрат/катализатор – 450/1. Анализ жидкой фазы проводили с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X100

Москаленко И. В.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, Россия

E-mail: i.v.m.rostov.yar@gmail.com

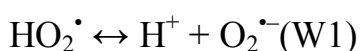
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00148

В настоящее время известно, что тяжелая вода может сдерживать распространение раковых клеток [1]. При этом практически не изучено

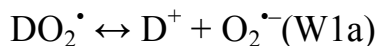
влияние D₂O на кинетику и механизм перекисного окисления липидов (ПОЛ) [2]. В качестве модели ПОЛ нами была выбрана радикально-цепное окисление метиллинолеата в мицеллах, инициированное 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлоридом (AAPH).

Скорость окисления (*R*) метиллинолеата в D₂O несколько выше, чем H₂O ($2,4 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ и $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ соответственно). Однако радикально-цепное окисление происходит в несколько стадий, поэтому некорректно сравнивать скорости окисления напрямую. Наиболее удобным значением для сравнения является длина цепи ($\nu = R/R_i$). Однако для определения длины цепи необходимо уточнить скорость инициирования AAPH (*R_i*) в тяжелой воде. Скорость инициирования была измерена методом ингибиторов (в качестве ингибитора использовался 2,2,5,7,8-пентаметил-6-хроманол). Кинетический изотопный эффект (КИЭ = $R_i(\text{H}_2\text{O})/R_i(\text{D}_2\text{O})$) для стадии инициирования составил 1,16. При этом скорость инициирования линейно зависела от изотопного состава растворителя. Видимо, данный кинетический изотопный эффект связан с уменьшением протонирования амидиниевых групп AAPH в тяжелой воде. Это может уменьшать кулоновское отталкивание генерируемых углерод-центрированных радикалов, что приводит к более низкой эффективности выхода из клетки (*e*) и уменьшению *R_i* [3].

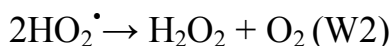
Длина цепи составила 44 ± 4 для H₂O и 62 ± 6 для D₂O. Это дает кинетический изотопный эффект $0,71 \pm 0,07$ (КИЭ = $\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{D}_2\text{O})$). Одной из причин увеличения длины цепи может быть уменьшение скорости обрыва цепи и/или увеличение скорости передачи цепи. Известно, что при инициировании окисления метиллинолеата в мицеллах AAPH образуется HO₂[•] [4], который активно ведет цепи между мицеллами. HO₂[•] в водной фазе находится в равновесии (W1):



В тяжелой воде данный процесс может приводить к замене HO₂[•] на DO₂[•] по реакции (W1a):



При этом константа скорости обрыва цепи по реакции (W2) для DO₂[•] значительно ниже, чем для HO₂[•] [5], что может привести к увеличению скорости окисления.



Таким образом, нам нужно доказать, что DO₂[•] образуется и что он продолжает цепи окисления. Доказать наличие DO₂[•] можно с помощью нитроксильных радикалов (>NO[•]): >NO[•] не реагирует с DO₂[•], что снижает стехиометрический коэффициент ингибирования (*f*) [6]. В табл. 1

приведены значение изменения f для ряда $>\text{NO}^\bullet$, имеющих разную растворимость в воде. Можно заметить, что падение f тем заметнее, чем выше липофильность $>\text{NO}^\bullet$.

Таблица 1 – Значения изменения стехиометрических коэффициентов ингибирования для ряда нитроксильных радикалов

$>\text{NO}^\bullet$	$f(\text{H}_2\text{O})/f(\text{D}_2\text{O})$	$\text{Log}P$
ТЕМПО	2.38	1.40
ТЕМПО-ол	1.79	0.90
4-оксо-ТЕМПО	1.64	0.5
4-(3,3-диметилуреидо)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил	–	–3.14

Доказать продолжение цепей по реакции HO_2^\bullet (DO_2^\bullet) с метиллинолеатом можно добавляя в реакционную смесь супероксиддисмутазу (СОД), который уменьшает концентрацию HO_2^\bullet (DO_2^\bullet) что приводит к снижению скорости окисления [7]. При концентрации 100 ед/мл СОД скорость окисления в тяжелой воде снижается на 24,3%, что говорит о наличии передачи цепи в данном случае.

Таким образом, добавление тяжелой воды может привести к увеличению окислительного стресса в клетках за счет образования DO_2^\bullet , а мицеллярное окисление метиллинолеата в тяжелой воде может быть удобной системой для изучения реакционной способности DO_2^\bullet в реакциях отрыва атома водорода.

1. *Fulczyk A. et al.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. Vol. 128, № 2. P. 599–610.
2. *Pinchuk I., Lichtenberg D.* // Chem. Phys. Lipids. 2017. Vol. 205. P. 42–47.
3. *Musialik M., Kita M., Litwinienko G.* // Org. Biomol. Chem. 2008. Vol. 6. P. 677.
4. *Roginsky V., Barsukova T.* // Chem. Phys. Lipids. 2001. Vol. 111. P. 87–91.
5. *Assali M. et al.* // Int. J. Chem. Kinet. 2020. Vol. 52, № 3. P. 197–206.
6. *Baschieri A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, № 32. P. 10354–10362.
7. *Moskalenko I. V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12, № 6. P. 987–991.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Муратова Е. Н., Налимова С. С.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), Россия
E-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020

В современном мире нанотехнологий фокус ученых направлен на то, чтобы синтезировать новые материалы, изучать их свойства и рассматривать возможные области применения [1–2]. Большая часть достижений ученых, полученных несколько десятков лет назад, перешли на новый наноуровень. В каждой области все больше изучаются не микро-, а нанообъекты, интересен не молекулярный, а атомарный уровень и т.д.

В рамках пористых керамических материалов происходит то же самое. Большой интерес вызывают керамические материалы с перспективной наноразмерной геометрией и новыми свойствами. Одним из таких материалов является пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [3]. Он представляет собой массив полых вертикальных цилиндров (диаметром от 20 до 250 нм), заключенных в диэлектрическую матрицу. Технология синтеза и исследования такого материала в общих чертах кажется простой и понятной, но имеет свои особенности [4]. Кроме того, важной задачей является выбор правильного метода его диагностики.

Цель данной работы – систематизировать возможные методы диагностики, применяемые для исследования свойств и различных параметров ПАОА.

Структуры ПАОА формируют методом электрохимического анодирования в гальвано- или потенциостатических режимах. Исходным материалом может служить алюминиевая фольга различной толщины (от 2 до 100 мкм) или тонкий слой алюминия (толщиной до 1 мкм), нанесенный на требуемую подложку в зависимости от поставленной задачи.

Выбор методов диагностики полученных образцов играет важную роль с точки зрения их структуры и дальнейшего использования. Первое, что может интересовать, – это геометрия поверхности и по всему объему. Для этого хорошо подходят некоторые зондовые методы (АСМ, СЭМ) [5–6], имеющие высокое разрешение, так как размер пор может быть менее 20 нм. При исследовании ПАОА методом резерфордовского обратного рассеяния [7–8] можно получить информацию о составе исследуемого

объекта, распределение элементов по глубине, однородность пор по отношению к нормали падения ионного пучка. Данная методика довольно редкая, но неразрушающая образец. ПАОА обладает очень интересными оптическими свойствами, которые сильно зависят от состава образца и его геометрических параметров. Для этого используются фотометрические методы (спектрофотометры, ИК-Фурье, фотолюминесцентная спектроскопия), работающие в разных диапазонах длин волн [9–10]. В данном случае могут быть исследованы только мембраны, так как образец должен обладать прозрачностью для прохождения светового луча. Данная методика также является неразрушающей. Исследование электрофизических характеристик позволяет оценить качество получаемых слоев и мембран ПАОА. Для проведения таких измерений используются измерители иммитанса (например, E7-20).

Таким образом, при выборе способа исследования керамических пористых диэлектрических структур, в частности на основе ПАОА, важно понимать, какого вида эти структуры, какую информацию нужно получить и понадобятся ли они после диагностики.

1. Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии: учеб. Пособие / под ред. проф. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. 172 с.
2. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике: монография / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 266 с.
3. Гаврилов С. А., Белов А. Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники: учеб. пособие. М: «Высшее образование», 2009. 257 с.
4. Муратова Е. Н. Дис. ... канд. техн. наук / СПбГЭТУ. СПб., 2014.
5. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V. et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358, N 2. P. 433–439.
6. Nalimova S. S., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A., Pshchelko N. S., Kadi Y. S. Smart Nanocomposites. 2014. V. 5, N 1. P. 29–38.
7. Шемухин А. А., Муратова Е. Н. // ПЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 5. С. 67.
8. Muratova E. N., Shemukhin A. A. // IEEE Conference (EexPolytech), St. Petersburg, Russia, 2019. P. 220–222.
9. Matyushkin L. B., Muratova E. N., Panov M. F. // Micro & Nano Lett. 2017. Vol. 12. Is. 2. P. 100
10. Муратова Е. Н., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 593.

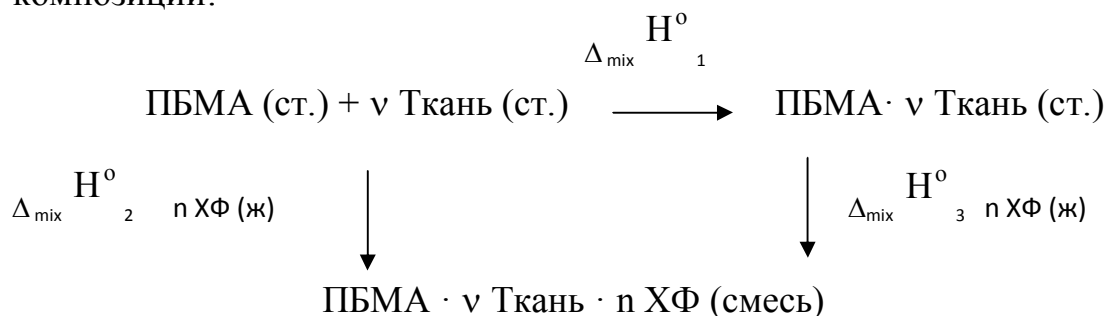
РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Мялкин И. В.

Выксунский филиал Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС», Выкса, Россия

E-mail: i.v.myalkin@gmail.com

Для расчетов энтальпий процесса получения полимерных композиций $\Delta_{\text{sol}} H^{\circ}$ используют метод прямого калориметрирования. Расчет теплового эффекта взаимодействия $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}$ (со)полимеров с целлюлозной тканью проводили с применением закона Гесса [1]. Для этого экспериментально измеряли энтальпии процессов взаимодействия с хлороформом или этилацетатом механической смеси (со)полимера с чистой тканью ΔH_2° и (со)полимера, армированного целлюлозной тканью ΔH_3° (композиция), взятых в стехиометрических количествах, отвечающих данной композиции:



В соответствии с первым началом термодинамики:

$$\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_1 = \Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_2 - \Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_3,$$

где $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_1$ – энтальпия смешения полибутилметакрилата (ПБМА) с тканевой основой, $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_2$, $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_3$ – энтальпии смешения механической смеси ПБМА и тканевой основы и наполненной композиции из них с хлороформом, соответственно. Для расчета $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_1$ значения энтальпий $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_2$, $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_3$ были измерены экспериментально.

Во всех случаях при проведении непосредственных измерений в калориметре энтальпий растворения или смешения, полученное в конкретном опыте суммарное значение теплового эффекта данного процесса, обозначенное нами как $\Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_{\text{оп}}$ или $\Delta_{\text{sol}} H^{\circ}_{\text{оп}}$, вводили суммарную поправку Σq на протекание сопутствующих искомому

процессу тепловых эффектов. Во всей работе термохимические и термодинамические характеристики веществ рассчитывали на моль вещества или на 1 моль повторяющегося звена полимера (усл.моль полимера), или на условный моль их смеси. Массу последнего определяли по формуле:

$$M_{\text{смеси}} = 100/(\omega_1/M_1 + \omega_2/M_2 + \dots \omega_n/M_n),$$

где $\omega_1, \omega_2, \omega_n$ – масс.% первого, второго, n вещества в смеси; M_1, M_2, M_n – молекулярные массы молекул или повторяющихся звеньев веществ.

1. Молодова А. А., Волкова Н. В., Емельянов Д. Н., Мялкин И. В., Кирьянов К. В. Механизм взаимодействия целлюлозной ткани с акриловым сополимером // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 12. С. 2034–2037.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Налимова С. С., Кондратьев В. М., Мошников В. А.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Россия

E-mail: sskarpova@list.ru, kvm_96@mail.ru, vamoshnikov@mail.ru

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 17-79-20239)*

В условиях неконтролируемого роста городов, увеличения количества личного и общественного транспорта, числа предприятий энергетической, ресурсодобывающей и мусороперерабатывающей отраслей, своевременное детектирование нежелательных газовых компонентов в атмосфере является актуальной задачей современной электроники. В данной области наиболее популярны сенсоры, меняющие в присутствии окисляющих или восстанавливающих газов свои электрофизические свойства, такие как электрическое сопротивление или проводимость [1–3]. Широко исследованы полупроводниковые газовые сенсоры адсорбционного типа на основе классических оксидов металлов, работоспособных в условиях существенного нагрева. Использование нагрева снижает практически до нуля возможность интеграции подобных сенсоров в современные мобильные и портативные электронные устройства, чувствительные к нагреву.

Синтез и исследование наноструктур на основе оксида цинка, разработка полупроводниковых газовых сенсоров нового типа,

работоспособных при комнатной температуре, являлись задачами, реализованными в процессе нашей работы. Наноструктуры на основе оксида цинка, используемые в качестве чувствительного слоя полупроводниковых газовых сенсоров, получены методами центрифугирования и гидротермального синтеза на поликорковых подложках с нанесёнными встречно-штыревыми контактами [4–6]. Исследование отклика сенсоров на газовое воздействие проводилось при воздействии света ультрафиолетового диапазона. Чувствительность сенсоров оценивалась в величинах сопротивления, для определения сопротивления сенсоров использовался делитель напряжения и неинвертирующий усилитель. Газовое воздействие подавалось при помощи метрологического аттестованного оборудования. Полученные зависимости позволили характеризовать взаимодействие наноструктур на основе оксида цинка с основными окисляющими и восстанавливающими газами, встречающимися в атмосфере.

1. *Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A.* Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. V. 356, N 37–40. P. 2020–2025.

2. *Красева Л. К., Димитров Д. Ц., Папазова К. И., Николаев Н. К., Пешкова Т. В., Мошников В. А., Грачева И. Е., Карпова С. С., Канева Н. В.* Синтез и характеристика наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47, № 4. С. 564–569.

3. *Nalimova S. S., Maximov A. I., Moshnikov V. A., Bobkov A. A., Mazing D. S., Ryabko A. A., Levkevich E. A., Semenova A. A.* Synthesis and Study of Zinc Oxide Layers Sensitized by Colloidal Nanocrystals // 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EexPolytech). P. 223–225.

4. *Ryabko A. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A., Nalimova S. S.* Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. V. 993, N 1. P. 012024.

5. *Nalimova S. S., Bobkov A. A., Kondrat'ev V. M., Ryabko A. A., Moshnikov V. A., Shomakhov Z. V.* Study of Doped Zinc Oxide Nanowires by X-Ray Photoelectron Spectroscopy // 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). P. 992–993.

6. *Налимова С. С., Мякин С. В., Мошников В. А.* Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлооксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42, № 6. С. 773–780.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДНО-СПИРТОВОГО РАСТВОРА В ОБЛАСТИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Наумкин А. С., Малышев Д. Ю., Борисов Б. В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия

E-mail: alexnaumserg93@mail.ru

В настоящее время ужесточаются требования к технологическим процессам по отношению к воздействиям на окружающую среду. Все промышленные стоки необходимо в конце технологического цикла доводить до требуемой степени безопасности для экологии [1]. Так, в установке комплексной подготовки газа, разработанной ОАО «Гипротюменнефтегаз», технологические отходы в виде водометанольного раствора утилизируются в процессе сжигания в горизонтальной факельной установке ГФУ-5.

В данной работе содержатся результаты теоретического исследования процесса испарения капель раствора. Рассматривается капля с содержанием объёмной доли метанола в воде 1%.

Рассматривается задача нагрева и испарения капли ВМР радиусом r_l , помещенной в печь радиусом r_2 с постоянной температурой стенки. При постановке задачи предполагалось, что теплофизические свойства газа и жидкости не зависят от температуры. Удельная теплоемкость смеси определяется как сумма массовых долей каждого компонента. Воздух рассматривается как абсолютно прозрачная среда, а эффект вязкой диссипации энергии отсутствует. Температура окружающей среды принимается равной 700 °С. В начальный момент времени температура для капли принималась T_l , для воздуха T_2 .

Процессы тепломассообмена в рассматриваемой области описываются уравнениями теплопроводности, Навье-Стокса и неразрывности.

Характеристики распределения температуры, получающие из уравнения теплопроводности, дают возможность определить массовую скорость испарения из уравнения [2]:

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla(\rho a \cdot \vec{\gamma}) = m_{l \rightarrow v} - m_{v \rightarrow l} \quad (1)$$

в которой массоперенос описывается следующим образом:

$$\text{при } T > T_{sat} \quad m_{l \rightarrow v} = coef \cdot f \cdot a_l \rho_l \frac{(T_l - T_{sat})}{T_{sat}} \quad (2)$$

$$\text{при } T < T_{sat} \quad m_{l \rightarrow v} = coef \cdot f \cdot a_v \rho_v \frac{(T_v - T_{sat})}{T_{sat}} \quad (3)$$

Уравнение испарения в среде fluent преобразуется с соответствующей моделью Герца – Кнудсена [3].

Принимались граничные условия четвертого рода. Начальными условиями задавалось температурное распределение начальный момент времени. Численный анализ проведен с использованием алгоритмов Mixture в Multiphase model с использованием неявных сил, Energy, Radiation, P1, реализующихся в среде fluent [4].

На рис. 1 представлены результаты физического и численных экспериментов при помещении капли в печь с температурой нагретой среды 700 °С. Численные эксперименты проводились при коэффициентах аккомодации 0,1; 0,105; 0,1065.

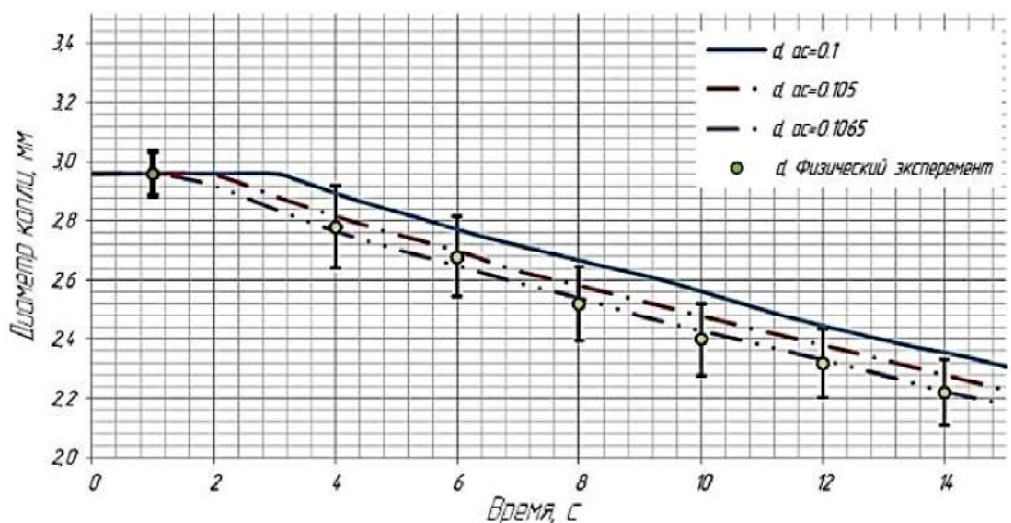


Рис. 1. Динамика изменения диаметра капли во времени

Численные эксперименты, проведенные в среде «ANSYS fluent» и сопоставление результатов математического и физического моделирования, позволили воссоздать поля температур и концентраций внутри исследуемого объема, с определением коэффициента аккомодации для выбранной модели. Так, наилучшая корреляция результатов численного моделирования с физической моделью достигается при коэффициенте аккомодации, равном 0,1065.

Данные параметры процесса испарения предполагается использовать в дальнейших исследованиях по утилизации ВМР с целью выбора наиболее эффективных режимов этого процесса.

1. Иванов В. П., Дронченко В. А. Утилизация сточных вод с нефтесодержащими отходами эмульгированием и сжиганием // Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. 2015. №. 4.
2. Lee W. H. A Pressure Iteration Scheme for Two-Phase Flow Modeling (Technical Paper No. LA-UR-79-975) // Los Alamos, New Mexico, USA: Los Alamos National Laboratory. 1979.

3. Tanasawa I. «Advances in Condensation Heat Transfer». Advances in Heat Transfer. 21. 55–139. 1991.

4. Rybdylova O. et al. A model for droplet heating and its implementation into ANSYS Fluent // International Communications in Heat and Mass Transfer. 2016. T. 76. С. 265–270.

КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА PbSb_2Te_4

Немов С. А.^{1,2,3}, Улашкевич Ю. В.⁴, Андреева В. Д.¹, Ломова Л. С.²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, Россия

³ Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия
E-mail: Nemov_s@mail.ru

Исследованы температурные зависимости основных кинетических коэффициентов (электропроводности, Холла, термоэдс, Нернста-Эттингсгаузена) и их анизотропия в диапазоне 77–450 К сильно анизотропных кристаллов PbSb_2Te_4 , имеющих ромбоэдрическую структуру с инверсионно-поворотной осью третьего порядка (C_3). Кристаллы существуют в двух фазах с пространственными группами симметрии $R\bar{3}m$ и $R32$. Структура кристаллов слоистая, состоит из чередующихся в направлении тригональной оси семи- и одиннадцатислойных пакетов атомных плоскостей.

Кристаллы PbSb_2Te_4 кристаллизуются с большим отклонением от стехиометрического состава с образованием большого количества разнообразных точечных дефектов, которые электрически активны и приводят к дырочной проводимости с концентрацией носителей тока $p \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (определена из величины коэффициента Холла при $T = 77 \text{ К}$).

Анализ температурных зависимостей кинетических коэффициентов указывает на сложное строение валентной зоны. Простейшая модель, которая используется в подобных ситуациях, – двузонная модель. Ее существенной особенностью является наличие межзонного рассеяния [1] в кристаллах с уровнем Ферми, пересекающим оба экстремума. В этом случае носители тока без изменения энергии могут переходить из одного экстремума в другой с изменением своего импульса. Таким образом включается дополнительный канал рассеяния носителей тока, на энергетической зависимости времени релаксации появляется характерная особенность в виде излома кривой.

В кристаллах PbSb_2Te_4 межзонное рассеяние приводит к существенному снижению термоэдс. Только при учете межзонного рассеяния удастся согласовать расчеты с экспериментальными данными по кинетическим коэффициентам и сделать обоснованные оценки параметров зонного спектра носителей тока.

В рамках двузонной модели (легкие и тяжелые дырки) сделаны оценки эффективных масс носителей тока (m_1^* и m_2^*), энергетического зазора (ΔE_v) между неэквивалентными экстремумами валентной зоны и отношение подвижностей (b) легких и тяжелых дырок. Эти параметры имеют следующие значения при 100 К:

$$m_1^* \approx 0.5 m_0 \text{ (} m_0 \text{ – масса свободного электрона);}$$

$$m_2^* \approx 1 m_0;$$

$$\Delta E_v \approx 0.24 \text{ эВ;}$$

$b \approx 4 - 6$ (значение параметра b получено из температурной зависимости коэффициента Холла путем ее экстраполяции до максимума, который достигается при температуре около 500 К).

С ростом температуры, как показывают оценки, энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами валентной зоны с ростом температуры уменьшается примерно со скоростью $(1 - 2) \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

На кристаллах PbSb_2Te_4 также были измерены спектры отражения $R(\nu)$ при комнатной температуре с ориентацией вектора напряженности электрического поля световой волны в плоскости скола кристалла и в направлении тригональной оси. Спектры измерялись в диапазоне частот $50\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. В спектрах отражения наблюдаются характерные особенности, связанные с плазменными колебаниями свободных носителей относительно заряженной кристаллической решетки (глубокий минимум отражения) и особенности, связанные со вкладом оптических колебаний в $R(\nu)$ в длинноволновой части спектра. Наблюдается анизотропия спектра отражения в области проявления плазменных колебаний. В рамках теории Друде-Лоренца с учетом вкладов в отражение плазменных колебаний и двух фононных мод получено удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными данными и сделана оценка анизотропии времени релаксации κ_τ . Последняя оказалась невелика, $\kappa_\tau \approx 2$.

1. Колomoец Н. В. // ФТТ 8, 4, 997 (1966).

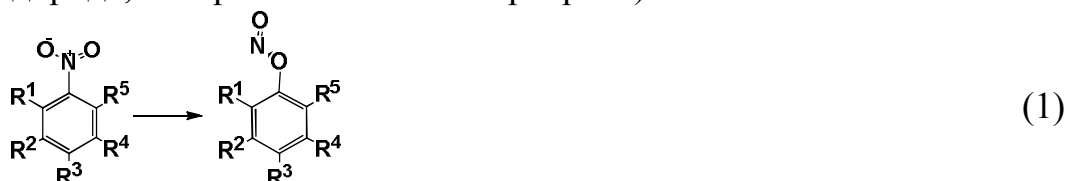
РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ НИТРО-НИТРИТНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК В ПРОЦЕССАХ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМОРАСПАДА НИТРОАРЕНОВ

Николаева Е. В., Чачков Д. В., Шамов А. Г., Храпковский Г. М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

E-mail: nikol_ek@mail.ru

Роль реакции перегруппировки нитроаренов в нитриты с *транс*-расположением кислорода нитритной группы и C₆H_n (где n – количество атомов водорода, которое зависит от нитроарена):

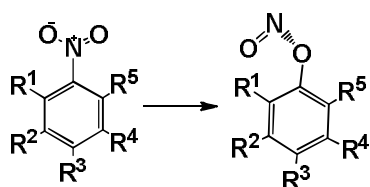


в процессах их термического разложения обсуждается достаточно давно и на данный момент времени является бесспорной (табл. 1 и 2) [1–8]. Как экспериментально, так и теоретически показано, что этот механизм может конкурировать с радикальным распадом при сравнительно невысоких температурах (например, для нитробензола при температуре ниже 500 К).

Таблица 1 – Активационные параметры – энергии (ΔE^\ddagger , кДж/моль), предэкспоненциальные множители ($\lg A$, с⁻¹) и константы скорости (k , с⁻¹) альтернативных реакций первичного акта газофазного мономолекулярного распада нитробензола, рассчитанные при различных температурах (T , К)

Метод	Реакция												
		T, K	298	718	1125	1175	298	718	1125	1175	298	718	1125
B3LYP/ 6-31G(d,p)	ΔE^\ddagger	295.1	288.5	294.0	293.8	266.0	269.6	271.3	271.4	291.6	295.7	297.4	297.5
	lgA	–	–	–	–	13.4	14.2	14.4	14.4	17.1	23.2	28.5	29.1
	k	–	–	–	–	$6.7 \cdot 10^{-34}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	67.3	$2.3 \cdot 10^2$	$3.7 \cdot 10^{-34}$	50.2	$4.9 \cdot 10^{14}$	$7.9 \cdot 10^{15}$
wB97XD/ 6-31+G(2df,p)	ΔE^\ddagger	308.4	309.3	307.6	307.3	273.0	276.6	278.2	278.4	300.4	301.2	–	–
	lgA	–	–	–	–	13.4	14.0	14.1	14.1	15.2	17.8	–	–
	k	–	–	–	–	$3.7 \cdot 10^{-35}$	$8.3 \cdot 10^{-7}$	16.2	54.7	$3.4 \cdot 10^{-38}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	–	–
Эксперимент	ΔE^\ddagger	–	291.6±5.9	274.6	285.3±7.1	–	–	–	–	–	–	–	–
	lgA	–	17.3±0.3	15.3	15.5±0.5	–	–	–	–	–	–	–	–

Относительно недавно нами был обнаружен еще один возможный механизм перегруппировки нитроаренов в нитриты *цис*-расположением указанных выше групп:



(2)

Попытки локализовать переходное состояние указанной реакции для нитробензола были также у наших зарубежных коллег, в частности, в работе [7]. В своих исследованиях они использовали метод пошагового сканирования поверхности потенциальной энергии при изменении угла O-N-C, требующий последующего досчета точки с максимальной энергией для локализации переходного состояния, но, судя по приведенным в работе данным, для реакции (2) досчет не был выполнен. Близость полученных нами аррениусовских параметров для процесса образования *цис*-фенилнитрита из нитробензола к экспериментальными значениями (табл. 1) позволяет утверждать, что данная реакция (2) может конкурировать с радикальным механизмом. В переходном состоянии процесса (2) значительно (до 300 пм) растянута связь CN, что объясняет резкое увеличение предэкспоненциального множителя нерадикального процесса.

Таблица 2 – Расчетные (ΔE^\ddagger) и экспериментальные ($\Delta E_{\text{эксп}}^\ddagger$) [1, 4] значения энергий активации (кДж/моль) альтернативных механизмов первичного акта термического разложения, а также длины связи CN (R(CN), пм) двух вариантов нитро-нитритных перегруппировок некоторых нитроаренов. Расчетные значения получены при T = 298 К методом B3LYP/6-31+G(2df,p)

Соединение	Рад.распад	Процесс (1)		Процесс (2)		$\Delta E_{\text{эксп}}^\ddagger$
	ΔE^\ddagger	ΔE^\ddagger	R(CN)	ΔH^\ddagger	R(CN)	
нитробензол	284.1	261.1	172.1	286.1	331.1	291.6±5.9
м-нитротолуол	287.3	260.6	172.5	286.7	330.0	284.0, 284.5
п-нитротолуол	291.4	264.5	170.8	290.9	330.1	275.0, 298.7
м-нитроанилин	288.2	260.5	172.8	287.2	329.4	301.0, 295.0
п-нитроанилин	305.1	275.0	166.0	304.1	327.4	308.0, 302.1
м-нитрофенол	283.8	259.2	172.4	283.5	332.6	297.9
2,4-динитротолуол (для положения 2)	262.4	239.2	169.9	263.3	341.1	282.0 ± 7.1

Хотя исследования процесса (2) для замещенных нитробензола нами продолжаются, можно на основании уже полученных данных (табл. 2) утверждать, что данный процесс может конкурировать с радикальным при термическом разложении мета- и пара-производных нитробензола, где радикальный механизм считался ранее единственно возможным.

1. Матвеев В. Г., Дубихин В. В., Назин Г. М. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1978, 4, 783.
2. Xu Sh., Lin M. C. // J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 8367.

3. Kosmidis C., Ledingham K.W.D., Clark A., Marshall A., Jennings R., Sander J., Singhal R. P. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc., 1994, 135, 229.
4. Gonzales A. C., Larson C. W., McMillen D. F., Golden D. M. // J. Phys. Chem., 1985. 89. 4809.
5. Khrapkovskii G. M., Nikolaeva E. V., Chachkov D. V., Shamov A. G. // Russ. J. Gen. Chem., 2004, 74 (6), 908.
6. Khrapkovskii G. M., Shamov A. G., Nikolaeva E. V., Chachkov D. V. // Russ. Chem. Rev., 2009, 78 (10), 903.
7. Nikolaeva E. V., Egorov D. L., Chachkov D. V., Shamov A. G., Khrapkovskii, G. M. // Russ. Chem. Bull., 2019, 68 (8), 1510.
8. Peng Y., Xiu X., Zhu G., Yang Y. // J. Phys. Chem. A, 2018, 122 (42), 8336. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b06458.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ - «КОМПАНИОНЫ» И ПРОГНОЗ НА ИХ ОСНОВЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Петрик Г. Г.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики,
филиал ОИВТ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: galina_petrik@mail.ru

При описании энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) до сего дня чаще всего применяют центральные потенциалы Ми(n-m), учитывающие притяжение и отталкивание модельных объектов в виде точечных центров. Параметры – координаты минимума потенциальной кривой (ПК) восстанавливают по данным о свойствах веществ – втором вириальном коэффициенте и вязкости. Индексы n, m (либо только n) по тем же свойствам восстанавливают довольно редко. Обычно они задаются априори. Именно простейшая молекулярная модель – взаимодействующих точечных центров (ВТЦ) – лежит в основе разрабатываемой нами молекулярно-термодинамической модели, цель которой – получить физически обоснованное уравнение состояния.

Впервые был введен параметр, сравнивающий проявления сил притяжения и отталкивания в отношении доступного для объектов объема. Новый параметр оказался управляющим для термодинамического уровня, определяя все параметры уравнения состояния и критический фактор сжимаемости Z_c [1]. Удалось связать его с управляющим параметром молекулярного уровня, найденным раньше для более реалистичной модели сферических оболочек. Тем самым было обосновано возвращение к проблемам моделирования взаимодействий многоатомных молекул [2]. Исходным положением на новом этапе стали полученные ранее

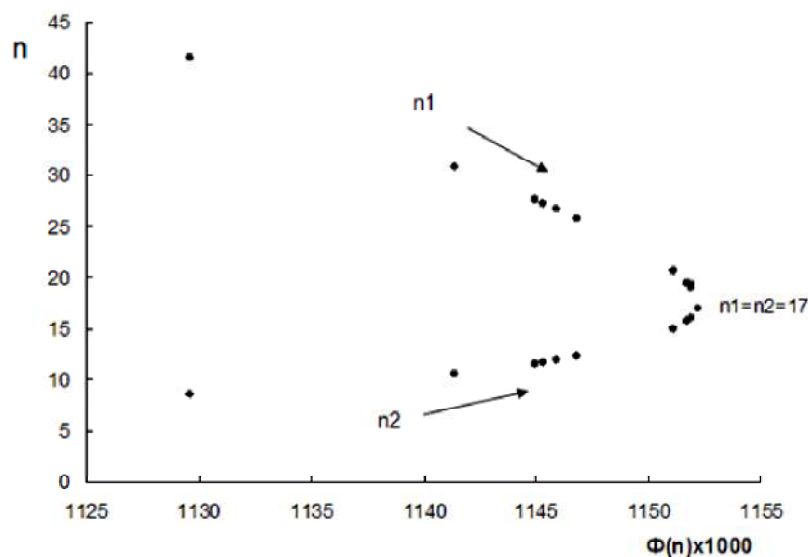
результаты, а именно – введенная в описание ПК точка перегиба – и установленная связь двух ее координат с критическими параметрами [3].

Как и ожидалось, введение в описание третьей особой точки ПК усилило аналитические возможности модели. Получено общее соотношение, связавшее четыре параметра – координаты особых точек – минимума и перегиба ПК – и индексы n , m , определяющие форму отдельных вкладов в потенциалы $Ми(m-n)$. Предложено несколько вариантов интерпретации общего уравнения связи. Первым рассмотрен вариант, отвечающий произведению двух введенных факторов формы ПК – кривизны и относительной глубины:

$$\Phi_R = \frac{r_p}{r_m} = \left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{1}{n-m}}, \Phi_E = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = \left(\frac{m+1}{n+1} \right)^{\frac{m}{n-m}} \left(1 + \frac{m}{n+1} \right)$$

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right) \left(\frac{r_p}{r_m} \right) \Phi(n, m) = 1 \quad \left(\frac{n+1}{n+1+m} \right) \left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{m-1}{n-m}} = \Phi(n, m)$$

Была поставлена цель реализовать новые возможности при анализе потенциалов, восстановленных стандартным методом по данным о свойствах веществ. Подробный анализ результатов, полученных в [4] для 10 молекул-глобул – индексы n для потенциала $Ми(n-6)$ и значения координат минимума ПК выявил ряд проблем, источником которых оказались данные для молекулы WF_6 . В результате было введено новое понятие ПК-«компаньоны», характеризующие каждый объект. Расчеты координат точек перегиба ПК-«компаньонов» показали, что одна из них (ПК с большим значением $n=n1$) лучше прогнозирует критическую температуру, а другая (ПК с меньшим значением $n=n2$) – критический объем. Представляло интерес найти единую ПК с совпавшими значениями индексов, расчет для которой обеспечит корректный прогноз двух величин одновременно. Такая ПК нашлась (см. рис.).



Для нее $n_1=n_2=17$, $m=6$. (Отношение индексов m/n для этой ПК равно 0.35). Полученные результаты, несомненно, представляя фундаментальный интерес, порождают новые вопросы и требуют продолжения исследований.

1. Петрик Г. Г. Об уравнении состояния для модели взаимодействующих точечных центров и управляющем параметре молекулярного уровня // Мониторинг. Наука и технологии. 2011. № 4. С. 81–90.

2. Петрик Г. Г., Алибеков Б. Г. Связь потенциала сферической оболочки с потенциалом $Mi(m-n)$. Критерий выбора индексов $(m-n)$. Расчёт параметров // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 5. С. 1228–1234.

3. Петрик Г. Г., Тодоровский Б. Е, Гаджиева З. Р. О возможности расчета критических параметров (T_c , V_c) вещества на основе информации о взаимодействии образующих его молекул // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Спец. Выпуск № 10. 2002. С. 301–304.

4. Фокин Л. Р., Заркова Л., Дамянова М. Потенциалы взаимодействия девяти квазисферических молекул в базе ЭПИДИФ по транспортным свойствам газов // ТВТ. 2004. Т. 42, № 6. С. 878–884.

ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОБАВОК АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ПОЛУКОКСОВОЙ СМОЛЫ ИЗ ГАЗОВОГО УГЛЯ

Печень В. А., Бутузова Л. Ф., Купич В. А., Бутузов Г. Н.

ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», Украина

Изучение процесса полукоксования, как важнейшей стадии процесса коксования, позволяет сделать научно-обоснованный выбор спекающих добавок для коксовых шихт с высоким содержанием слабоспекающихся компонентов, которые образуют недостаточное количество жидких продуктов в пластическом состоянии.

Выход первичной смолы или «дегтя» является важнейшей характеристикой технологического процесса полукоксования. В его состав входит до 35% фенолов, 3–5% олефинов, до 10% нафтеновых, 15–25% ароматических углеводородов, 1–2% органических оснований и 2–10% парафиновых углеводородов.

В настоящей работе объектом исследования служили газовые угли, которые являются одним из основных компонентов коксовой шихты. Однако, увеличение их доли в шихте приводит к уменьшению количества жидких нелетучих продуктов в пластической массе. Для компенсации

этого эффекта рекомендуется использование мезогенных спекающих добавок. Выбор в качестве спекающей добавки антраценовой фракции каменноугольной смолы обусловлен тем, что при кристаллизации она легко образует кристаллы небольших размеров и сорбирует большое количество жидкой фазы, со значительным трудом отделяясь от масла.

Антраценовая фракция является последней фракцией, получаемой при ректификации каменноугольной смолы. В ее состав входит 1–3% высококипящих фенолов, 3–5% нафталина, 2–4% пиридиновых оснований, 16–20% сырого антрацена и 75–80% антраценового масла. Особенностью кристаллизации антраценового масла являются очень высокая вязкость продукта и близость структуры и свойств твердой и жидкой фаз. Вязкие продукты, подобные антраценовому маслу, обладают внутренней анизотропией, что приводит к формированию в жидкой фазе своеобразных кристаллоподобных фрагментов.

Целью настоящей работы является сравнительный анализ поведения газового угля в температурном интервале полукоксования без и в присутствии добавки различного количества антраценовой фракции.

В работе использованы следующие стандартные методы исследования: технический и элементный анализы по ГОСТ Р 53357-2013 и ГОСТ Р 53355-2009 соответственно; определение выхода продуктов полукоксования по ГОСТ 3168-93; определение объемной доли компонентов в газах по ГОСТ 5439-76.

Характеристика исследуемого угля представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика исследуемого угля

Шахта	Марка угля, пласт	Тип	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf		
			W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	C	H	O+N
Центральная	Г, к ₇	a	2,2	5,2	1,22	36,0	85,1	5,11	8,71

Установлено, что при увеличении процентной доли антраценовой добавки в смеси от 0 до 15% резко увеличивается выход смолы T_{SK}^d % (от 6,3 до 17,8), уменьшается выход пирогенетической воды W_{SK}^d % (от 5,4 до 2,8), полукокса (sK)^d % (от 77,3 до 69,6) и полукоксового газа (на 2,8%).

Полукоксовые смолы являются сырьем для получения моторных топлив, фенолов, парафинов, углеводородов ароматического ряда. Фенолы находят применение в производстве пластических масс, лаков, синтетических волокон, фармацевтических препаратов. Парафины служат сырьем для производства поверхностно-активных веществ и моющих препаратов.

В теоретическом аспекте увеличение выхода первичной смолы свидетельствует об увеличении спекаемости смеси.

Основным компонентом полукоксового газа является метан. При добавлении антраценовой добавки в газе увеличивается выход углеводородов и суммы кислых газов – диоксида углерода и сероводорода. Этот факт свидетельствует о том, что полученный полукокс содержит меньше гетероатомов кислорода и серы, т.е. является более калорийным и менее сернистым.

Снижение содержания оксида углерода и водорода под влиянием добавки свидетельствует о реализации процессов синтеза в органической массе угля и, как следствие, должно отражать улучшение его спекаемости.

Вывод

Проведенные лабораторные исследования показывают целесообразность использования антраценовой фракции для увеличения выхода смолистых продуктов пиролиза и, соответственно, для увеличения доли слабоспекающихся газовых углей в коксовой шихте.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Fe^{3+} НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ХИЗЛЕВУДИТА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Пичугина А. И.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

Известно, что в составе природного хизлевудита содержатся примеси Fe, Pd и Co [1]. В связи с этим актуальным становится исследование влияния этих ионов на удельную скорость растворения Ni_3S_2 в различных средах.

Оценку влияния катионов Fe^{3+} на скорость растворения хизлевудита проводили в растворах азотной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³. В более ранних работах [2] показано, что эта концентрация относится к диапазону нулевого порядка по HNO_3 .

В присутствии катионов Fe^{3+} исследована зависимость удельного количества никеля, переходящего в 1-молярный раствор азотной кислоты (Q , моль/дм²) от продолжительности опыта (τ , с). Из которой, начиная с первой экспериментальной точки, наблюдается линейная зависимость удельного количества переходящего в раствор никеля от времени.

Изучено влияние концентрации ионов железа на удельную скорость растворения хизлевудита (рис. 1).

Как видно из рисунка, добавление в 1-молярный раствор азотной кислоты катионов железа(III) концентрацией до $2 \cdot 10^{-3}$ моль·экв/дм³ приводит к резкому увеличению скорости перехода никеля в раствор.

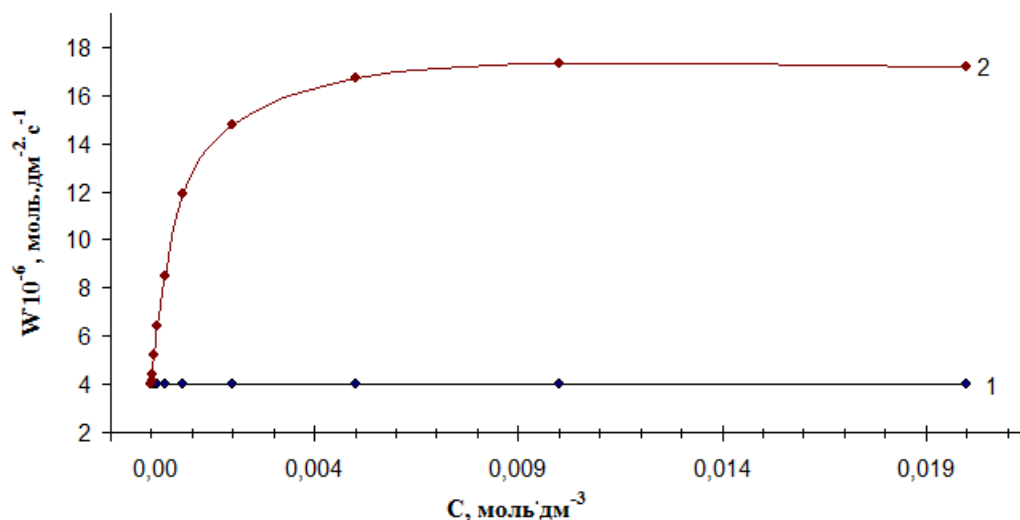


Рис. 1. Зависимость удельной скорости растворения хизлевудита в азотной кислоте (1) от концентрации Fe^{3+} (2) при 298 К и $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

В диапазоне концентраций от 0 до $0.001 \text{ моль·экв/дм}^3$ порядок скорости по этим ионам несколько превышает единицу, что характерно для каталитических процессов. Дальнейшее повышение концентрации катионов железа не приводит к существенному росту скорости растворения хизлевудита в азотной кислоте. Удельная скорость растворения Ni_3S_2 в азотной кислоте в присутствии Fe^{3+} при концентрациях $C(\text{Fe}^{3+}) > 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль·экв/дм}^3$ выше в 4 раза, чем в их отсутствие.

При концентрации $C(\text{Fe}^{3+}) > 0.005 \text{ моль·экв/дм}^3$ наблюдается нулевой порядок по ионам Fe^{3+} , вероятно, связанный с адсорбционным насыщением поверхности сульфида ионами железа.

С целью получения более полной информации о растворении хизлевудита в HNO_3 в присутствии катионов Fe^{3+} построена математическая модель этого процесса, описывающая зависимость удельной скорости растворения от величин влияющих факторов.

Для построения модели выбраны следующие условия. Диапазон значений влияющих факторов: концентрация HNO_3 от 0.5 до 3 моль/дм^3 ; диапазон температуры (Т) от 293 до 323 К и частота вращения диска (ω) от 1.6 до 10 с^{-1} , при этом концентрация ионов Fe^{3+} оставалась постоянной – $0.005 \text{ моль·экв/дм}^3$. Проведены опыты в соответствии с планом полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^3 [3].

Уравнение скорости процесса растворения хизлевудита в присутствии катионов Fe^{3+} имеет вид:

$$W = 3.52 \cdot 10^{-3} \cdot c^{0.25} \cdot e^{-1102/T} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0.$$

Из уравнения видно, что интенсивность перемешивания не влияет на скорость перехода Ni^{2+} в раствор. Порядок по кислоте близок к нулю. Рассчитанная константа скорости растворения хизлевудита в кислоте с катионами железа равна $1.73 \cdot 10^{-4} \text{ моль·дм}^{-1.9} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации

принимает значения 9.2 ± 0.3 кДж/моль. Наблюдается кинетический режим взаимодействия в условиях адсорбционного насыщения.

Каталитическое влияние катионов Fe^{3+} , способствующее к значительному увеличению скорости растворения хизлевудита, связано с переносом электрона от гидратированной поверхности к окислителю NO_2 .

Предполагаемый механизм можно представить следующим образом.

После адсорбции Fe^{3+} на протонированной поверхности хизлевудита катионы железа принимают электрон от атома серы. Далее протекает окисление образовавшегося Fe^{2+} оксидом азота. В результате, ионы железа остаются неизменными, выполняя роль катализатора окислительного растворения в азотной кислоте.

1. *Набойченко С. С.* Гидрометаллургия: состояние, перспективы // VI Международный конгресс «Цветные металлы и минералы-2015». 2015. 742 с.

2. *Кротова И. Г., Пичугина А. И.* Кинетика окислительного растворения хизлевудита и миллерита в кислых средах // Сборник трудов девятой международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 20–24 мая 2019 года). Тверь: ТвГУ, 2019.

3. *Луцук В. И., Соболев А. Е.* Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов // Тверь: ТГТУ, 2009. 140 с.

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ КВАНТОВОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ МЕТАНА В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

Прохоров А. Ю.¹, Леонтьева А. В.², Дмитриев Ю. А.³

¹ Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород, Россия

E-mail: vesta-news@yandex.ru;

² Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Украина

E-mail: tonya.leont@gmail.com;

³ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия

E-mail: dmitrievyuriy@gmail.com

К началу данного столетия создалось впечатление, что твердый метан досконально изучен как теоретическими, так и экспериментальными исследованиями. Однако, важно отметить, что вплоть до 2010 г., термодинамика метана изучалась только в рамках модели идеального газа [1].

Поначалу экспериментальные исследования твёрдого метана превалировали лишь в области низких температур (вблизи α - β перехода при температуре 20,48K). Обнаружены квантовые особенности твёрдого метана, например, при исследовании пластичности последнего, когда по мере понижения температуры ниже 9K, где термические флуктуации практически отсутствовали, пластичность метана начинала существенно увеличиваться [2].

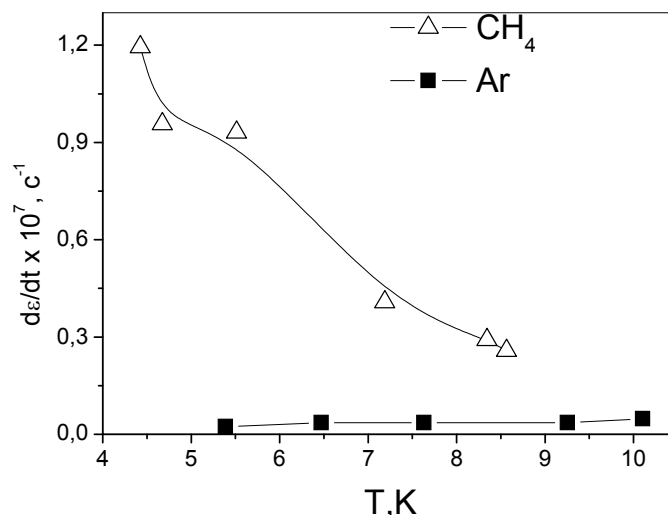


Рис. 1. Температурная зависимость скорости стационарной ползучести твердых метана и классического (не квантового) аргона в интервале температур 9-4 K [2]

В ЭПР-исследованиях [3, 4] радикалов, матрично-изолированных в твердых метанах CH₄ и CD₄, при температурах ниже α - β перехода в состоянии частичного или полного ориентационного порядка молекул матрицы, обнаружена туннельная вращательная переориентация примесных молекул. На примере метильных, CH₃, и формильных, HCO, радикалов показано, что это ориентационное движение является достаточно быстрым для значительного усреднения анизотропий тензоров сверхтонкого взаимодействия и g -тензоров радикалов. Оценки дают частоту туннелирования порядка 40 МГц даже при температуре жидкого гелия (4,2K) [4]. Обнаружено, что ориентационное туннелирование является температурно-ассистированным, демонстрирующим увеличение своей частоты с ростом температуры образца. Представляется очевидным, что в плотноупакованной и упорядоченной по ориентациям молекул структуре матрицы, вращение примесных радикалов в положениях замещения возможно только при наличии низкотемпературного вращения молекул метана и, при этом, коррелированного. В этом случае следует ожидать увеличения эффективного момента инерции I , радикала и, следовательно, уменьшения эффективной вращательной постоянной, $B = \eta^2 / 2I$. Действительно [4], в твердом дейтерометане постоянная B для

метильного радикала CH_3 уменьшается на 53% по сравнению со значением для свободной молекулы, $B_{\text{св}} = 6,76$ К. Примерно такое же изменение $B_{\text{св}}$ мы обнаружили и для CH_3 в матрице легкого метана, CH_4 . Сравнение, проведенное нами, показывает, что описанное уменьшение вращательной постоянной метила в твердых метанах является много большим, чем для того же радикала в других матрицах твердых газов.

Таким образом, динамика примесного метильного радикала доказывает наличие туннельного вращения молекул метана в твердых CH_4 и CD_4 . Разумным также выглядит предположение о необычайно большом эффективном моменте инерции этих молекул при низких температурах, вблизи 4,2 К.

В последние годы периодически в литературе возникали разрозненные работы, указывающие, что и в области высоких температур выше $0,5T_{\text{пл}}$ кристаллический метан ведёт себя аномально. Это работы Томита [5], Леонтьевой [6], Прохорова [7], Киричека [8] и др. Как оказалось, и во множестве других исследований эти аномалии авторами либо наблюдались, но никак не объяснялись, либо были просто пропущены [9]. Интересно то, что температуры вновь открытого аномального поведения термодинамических, спектральных, пластических, упругих и других свойств твёрдого метана располагались в одном и том же интервале температур (60–70 К). Как было показано в наших работах, квантовые особенности метана существенны именно до этих высоких температур!

В нашей работе [10] впервые сделано предположение о том, что в твердом метане из-за межмолекулярного взаимодействия вместо независимого вращения отдельных молекул, характерных для газовой фазы, следует рассматривать коллективные возбуждения вращательных степеней свободы молекул. Такое представление находится в согласии с результатами Полинга [11] и применимо при температурах между точкой фазового перехода (20,48 К) из низкотемпературной, упорядоченной по ориентации молекул кубической фазы, в ориентационно-разупорядоченную по атомам водорода ГЦК фазу, и точкой плавления. Им впервые указано, что в твёрдом метане из-за межмолекулярного взаимодействия вместо независимого вращения отдельных молекул, характерного для газовой фазы, следует рассматривать коллективное возбуждение вращательных степеней свободы молекул метана.

Первое экспериментальное доказательство вращения молекул в твёрдом метане было получено при исследованиях ядерного магнитного резонанса в работе Томита (1953 г.) [5]. Томита установил удивительный факт: в интервале температур 60–65 К резко изменяется характер вращения молекул твёрдого метана от заторможенного к более свободному, приближающемуся к жидкому состоянию. Самое важное в этом эффекте состоит в том, что вращательные степени свободы молекул в твёрдом

метане не заморожены, как этого вполне можно было ожидать в твёрдом состоянии. По аналогии с Полингом [11], в наших работах [10, 12] была выдвинута гипотеза о том, что в твёрдом метане за счёт квантовых свойств молекул происходит коллективизация их вращательных степеней свободы.

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Физматлит, 2010. 616 с.
2. Романуша В. А., Леонтьева А. В., Прохоров А. Ю. // ФНТ. 1988. 14, 305.
3. Adrian F. J., Kim B. F., Bohandy J. // J. Chem. Phys. 1985. 82, 1804.
4. Dmitriev Yu. A., Benetis N. P. // J. Phys. Chem. 2018. A 122, 9483.
5. Tomita K. Phys. Rev. 89, 429 (1953).
6. Леонтьева А. В., Маринин Г. А., Прохоров А. Ю., Сухаревский Б. Я. // ФНТ. 1994. 20, 815.
7. Prokhorov A. Y., Leont'eva A. V., Dmitriev Yu. A. // J. of Physics. Conf. Ser. 2019. 1352, 01204.
8. Kirichek O., Church A. J., Thomas M. G. et. al. // Cryogenics. 2012. 52, 325.
9. Manzhelii V. G., Prokhvatilov A. I., Gavrilko V. G., et al. Structure and thermodynamic properties of cryocrystals: Handbook, Begell House Inc., New York, Wallingfort, U.K., 1998. 316 p.
10. Захаров А. Ю., Леонтьева А. В., Прохоров А. Ю. и др. // ФТТ. 2014. 56 (7), 1446.
11. Pauling L. // Phys. Rev. 1931. 36, 430.
12. Zakharov A. Yu., Leont'eva A. V., Prokhorov A. Yu. et al. // J. of Low Temperature Phys. 2016. 185, 140.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОУПРУГИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ DyCo₂ В УСЛОВИЯХ АДИАБАТИЧЕСКОГО И ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ракунов П. А., Дунаева Г. Г., Карпенков А. Ю.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: pavel.rakunov@mail.ru

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности (проект FEMS-2020-0007)

Для использования в качестве рабочих тел тепловых насосов, необходимо знать свойства соединения в условиях, приближенных к

реальному рабочему циклу, включающего процессы как изотермического, так и адиабатического изменения поля.

Соединение DyCo_2 – зонный метамagnetик, представляющий особый интерес в низкотемпературных магнитокалорических применениях. Данное соединение характеризуется фазовым переходом первого рода, где наряду с магнитным переходом происходит кубически-тетрагональное искажение кристаллической решётки [1–2].

Исходный образец соединения DyCo_2 был синтезирован методом индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона.

Прямые измерения продольной и поперечной магнитострикции соединения DyCo_2 проводились тензометрическим методом на экспериментальной установке, позволяющей одновременно регистрировать сигналы температуры и изменения линейных размеров образца.

На рис. 1 представлены температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции для соединения DyCo_2 , измеренные при изотермических и адиабатических условиях и $\mu_0 H = 1,85$ Тл (серые кривые). Как видно из графика зависимости принимают максимальные значения $\lambda_{\parallel, \text{изотерм}} = 380$ ppm и $\lambda_{\perp, \text{изотерм}} = 500$ ppm при температуре 142 К. Необходимо отметить, что магнитострикции, измеренные в разных направлениях, принимают противоположные по знаку значения, однако в образце имеет место большое расширение решетки (магнитообъемный эффект).

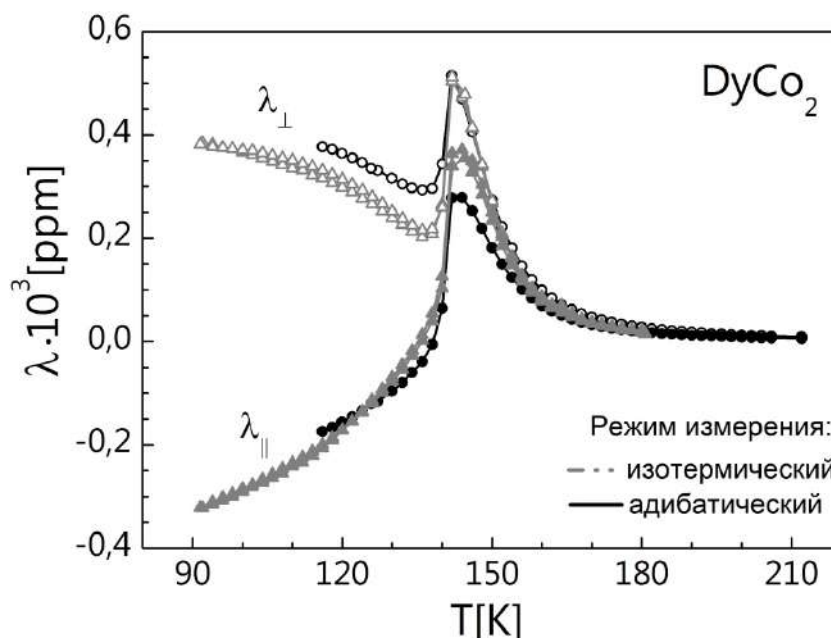


Рис. 1. Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции для соединения DyCo_2 в магнитном поле 1,85 Тл, измеренные в адиабатических и изотермических условиях

Исследования показали что, максимумы на температурных зависимостях при адиабатических и изотермических условиях наблюдаются при температуре 142 К, однако величина адиабатической магнитострикции меньше на 20% по сравнению со значениями при изотермических измерениях.

1. *Tishin A. M., Spichkin Y. I.* The magnetocaloric effect and its applications. CRC Press, 2016; *Minakata R., Shiga M., Nakamura Y.* Spontaneous volume magnetostriction of RCo₂ compounds // Journal of the Physical Society of Japan. 1976. T. 41, № 4. С. 1435–1436.

2. *Zhuang Y., Chen X., Zhou K., Li K., Ma C.* Phase structure and magnetocaloric effect of (Tb_{1-x}Dyx)Co₂ alloys // Journal of Rare Earths. 2008. V. 26. P. 749–752.

КИНЕТИКА ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Рудь Д. В., Яблокова Н. С., Степачёва А. А.

Тверской государственный технический университет, Россия

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований (грант 19-08-00318) за финансовую поддержку

Растущий интерес к чистым технологиям на основе возобновляемых ресурсов объясняется сокращением нефтяных запасов, колебаниями цен на нефть и экологическими проблемами, связанными с выбросами при сжигании топлива. Увеличение производства и потребления энергии напрямую коррелирует с ростом населения и его благосостояния. Из-за этих факторов наблюдается значительный рост индустрии биотоплива во всем мире. Одним из наиболее актуальных ресурсов для производства энергии является биомасса, которая позволяет получать широкий спектр твердого, жидкого и газообразного топлива. Липиды как один из компонентов биомассы, в частности растительные масла и животные жиры, за счет своего состава могут служить источником для получения топлив дизельного ряда [1].

На сегодняшний день переработка масличной биомассы в промышленном масштабе ограничивается, в основном, процессами переэтерификации, служащими для производства метиловых или этиловых эфиров жирных кислот (биодизельного топлива). Биодизель уже получил широкое распространение на мировом рынке. Однако многие исследователи подвергают сомнению экономическую и экологическую выгоду от производства биодизеля. Процессы переэтерификации требуют

использования большого количества низших спиртов (в частности метанола, являющегося токсичным соединением), кислот или щелочей (в качестве катализаторов). Также производство метиловых эфиров включает в себя трудоемкие стадии очистки сырья, удаления воды и отделения глицерина, являющегося побочным продуктом [2].

Перспективной альтернативой переэтерификации является процесс деоксигенирования, который основан на технологиях гидроочистки, используемых в нефтеперерабатывающей промышленности [3]. Основными недостатками процесса деоксигенирования являются высокие температуры и давления, длительность проведения процесса. Использование сверхкритических растворителей в процессе деоксигенирования позволяет существенно сократить время достижения полной конверсии сырья, а также снизить температуру проведения процесса [4].

В данной работе проводилось кинетическое исследование деоксигенирования модельного соединения – стеариновой кислоты, в среде сверхкритического гексана. Процесс проводился в реакторной системе серии Parr 5000 Multiple (Parr Instrument, США). В качестве катализатора был выбран 10%Ni/СПС, синтезированный методом гидротермального осаждения. Анализ жидкой фазы проводили с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

На основании данных по влиянию температуры на скорость процесса гидрирования была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса. Температурный коэффициент реакции составил 5.2. Величина кажущейся энергии активации составила 36.8 кДж/моль (рис. 1). На основе данных, полученных при изучении влияния концентрации субстрата на процесс деоксигенирования стеариновой кислоты, был рассчитан порядок реакции гидрирования по стеариновой кислоте (рис. 2).

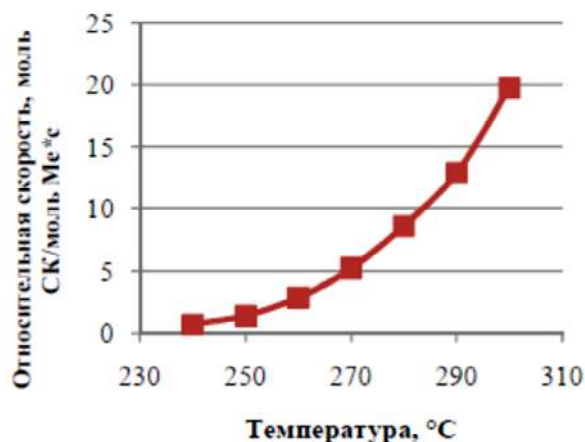


Рис. 1. Влияние температуры на деоксигенирование стеариновой кислоты



Рис. 2. Влияние концентрации стеариновой кислоты на скорость деоксигенирования

Интересно отметить, что при низких соотношениях процесс деоксигенирования может относиться к реакциям первого порядка. При соотношении субстрат-катализатор выше 30 происходит изменение порядка реакции на 0, что указывает на насыщение активных центров катализатора молекулами стеариновой кислоты. На основе данных, полученных при изучении кинетики процесса сверхкритического деоксигенирования, была рассчитана начальная скорость процесса и удельная скорость расходования стеариновой кислоты при 30% конверсии субстрата.

1. *Glisic S. B., Orlović A. M.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. Vol. 31. P. 708–725.

2. *Hermida L., Abdullah A. Z., Mohamed A. R.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 42. P. 1223–1233.

3. *Arun N., Sharma R. V., Dalai A. K.* // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 48. P. 240–255.

4. *Заленугин Д. Ю., Тилькунова Н. А., Чернышова И. В., Поляков В. С.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1, № 1. С. 27–51.

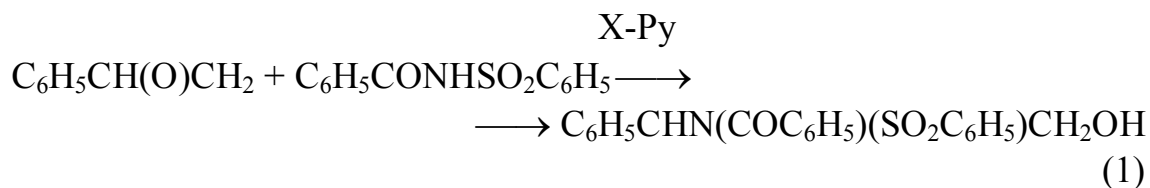
ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ В КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПИРИДИНАМИ РЕАКЦИИ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-БЕНЗОИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДОМ

Садовая И. В., Шпанько И. В.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: sadovaya@bk.ru

Изучено перекрестное влияние структуры (заместители X) и температуры на скорость реакции фенилоксирана (S) с N-бензоилбензолсульфонамидом (NH) в ацетонитриле при 293, 308 и 323 К в присутствии каталитических добавок пиридинов X-Py (X = 3-CN, 3-COOC₂H₅, H, 4-C₂H₅):



Реакцию проводили при значительном избытке S (1.63 – 1.91 моль/л) относительно начальных концентраций NH (0.112 – 0.155 моль/л). Концентрация X-Пу (m) варьировали в интервале 0.0116 – 0.0860 моль/л. В этих условиях выполняются первые частные порядки по S, NH и катализатору, так что скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[\text{NH}]/dt = k_1[\text{NH}] = k_3[\text{S}]_0[\text{NH}]m \quad (2)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_1 сохраняли постоянство значений по ходу процесса. Константы скорости второго порядка определяли из соотношения $k_2 = k_1/[\text{S}]_0$. Между величинами k_2 и m выполняются экстраполированные в начало координат линейные зависимости $k_2 = k_3m$ ($r \geq 0.998$), из которых были рассчитаны константы скорости третьего порядка k_3 ($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) каталитического процесса. Их значения обрабатывали по уравнениям Гаммета (3) и Эйринга (4).

$$\text{Lg } k_3 = \text{lg } k_H + \rho_X^T \sigma_X, \quad (3)$$

$$\text{lg } (k_3/T) = A + B_T^X \cdot (1000/T). \quad (4)$$

Коэффициент чувствительности ρ_X^T в уравнении Гаммета и угловой наклон B_T^X в уравнении Эйринга не зависят соответственно от температуры [ρ_X^T (T, K) = -0.85 ± 0.02 (293), -0.77 ± 0.05 (308), -0.816 ± 0.005 (323)] и заместителей X в пиридине [B_T^X (X) = -3.8 ± 0.01 (3-CN), -3.81 ± 0.01 (3-COOC₂H₅), -3.7 ± 0.2 (H), -3.77 ± 0.02 (4-C₂H₅)]. Это указывает на аддитивность совместных эффектов структуры пиридина и температуры в реакции (1).

На основании данных многофакторного кинетического эксперимента рассчитана полилинейная регрессия (5), учитывающая совместное влияние структуры катализатора и температуры на скорость реакции (1).

$$\text{Lg } k_3 = (7.8 \pm 0.1) + (-0.81 \pm 0.02)\sigma_X + (-3.83 \pm 0.04)10^3/T, \quad (5)$$

$$s = 0.019, R = 0.999, n = 12, F = 4920.$$

Обсуждено влияние перекрестно варьируемых факторов на механизм процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Сальникова К. Е., Матвеева В. Г. Сульман М. Г., Сульман Э. М.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: salnikova.k.e@yandex.ru

Данная исследовательская работа была выполнена при финансовой поддержке программой «УМНИК-2018» (50098) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 19-38-90049

В последние десятилетия ученых все больше начала привлекать область применения отходов биомассы и поэтому прилагаются огромные усилия для расширения подходящего каталитического процесса для производства топлива и химических веществ с добавленной стоимостью. Основное внимание исследователей уделяется производству топлива/присадок к топливу, полученных из биомассы, в связи с прогрессирующим сокращением запасов и минимизации экологических проблем ископаемого топлива. Фурфурол является основным химическим продуктом, который получают из биомассы, главным образом, путем гидролиза/дегидратации гемицеллюлозы, превращаясь в различные химические вещества высокой ценности, такие как фурфуриловый спирт, 2-метилфуран, тетрагидрофурфуриловый спирт и 2-метилтетрагидрофуран (рис. 1). Среди них фурфуриловый спирт является одним из важных производных фурфурола, который используется в качестве сырья для промышленного синтеза тонкодисперсных химикатов, включая литейные смолы, синтетическое волокно, сельскохозяйственные химикаты и клеи [1].

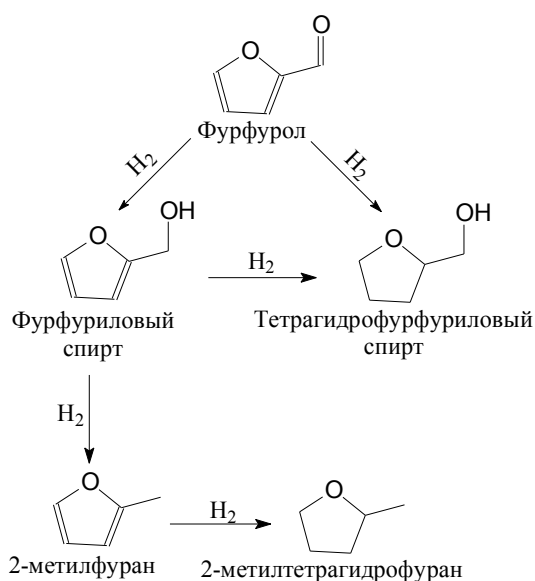


Рис. 1. Схема реакции каталитического гидрирования фурфурола

Существует два способа получения фурфуроливого спирта: газофазное гидрирование и жидкофазное гидрирование фурфурола. В промышленности фурфуроловый спирт получают каталитическим гидрированием фурфурола в жидкой или паровой фазе. В случае жидкофазного гидрирования условия реакции более мягкие, и можно использовать как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы на основе моно- (Pd, Pt, Ru, Ni, Cu) и биметаллов (Pd-Ni, Pd-Ir, Pd-Ru, Pt-Sn). В зависимости от условий процесса, а именно от типа катализатора и природы растворителя, гидрирование фурфурола происходит в различных направлениях и с образованием большого количества продуктов [2].

В данной работе было проведено жидкофазное гидрирование фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов, с использованием реактора автоклавного типа the Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instruments). Время одного эксперимента составляло 180 мин. В типичном эксперименте 0,1 г катализатора Ru добавляли в 48 мл пропанола-2 и 2 мл фурфурола и проводили гидрирование в течение 180 минут при температуре реакции (120 °C) и давлении (6,0 Мпа) при перемешивании (1000 об/мин).

После проведения эксперимента были построены графики зависимости конверсии фурфурола и селективности по фурфуроливному спирту от времени (рис. 2).

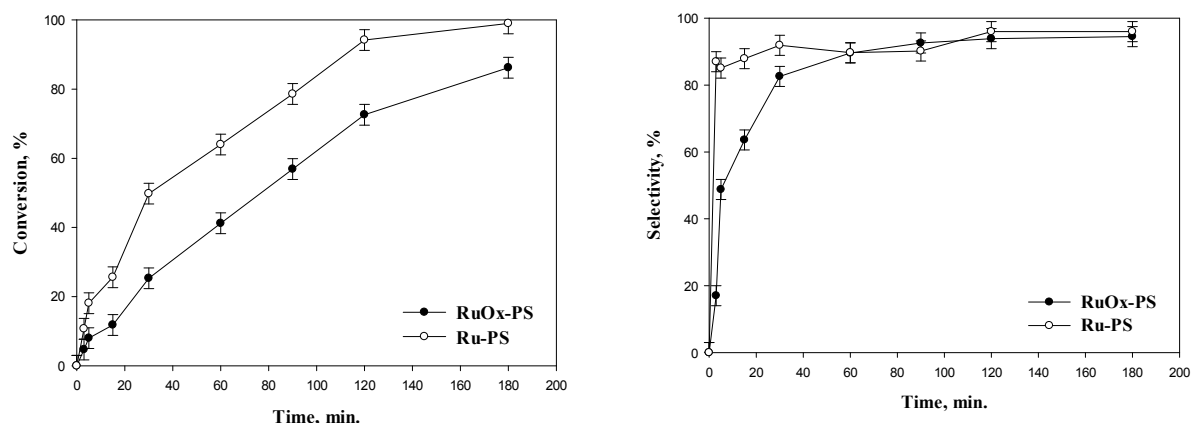


Рис. 2. Графики зависимости конверсии фурфурола и селективности фурфуроливого спирта от времени

1. Nagaiah P., Gidyonu P., Ashokraju M., Rao M. V., Challa P., Burri D. R., Rao Kamaraju S. R. // *ChemestrySelect*. 2019. Vol. 4. P. 145–151.

2. Salnikova K. E., Matveeva V. G., Larichev Yu. V., Bykov A. V., Demidenko G. N., Shkileva I. P., Sulman M. G. // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 329. P. 142–148.

О ФЛУКТУАЦИЯХ И ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА АНСАМБЛЕЙ ГИББСА К НАНОРАЗМЕРНЫМ ОБЪЕКТАМ

© Самсонов В. М. *, Талызин И. В.

Тверской государственный университет, Россия

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности (теоретические оценки) и РФФИ, грант № 18-03-00132 (МД моделирование)

В дискуссиях на конференциях иногда приходится слышать утверждения, что для наночастиц следует использовать какую-то особую температуру, ссылаясь, в частности, на А. Д. Суханова. Однако в работе [1] указанный автор вёл речь об особой температуре атомного ядра, а не наночастицы. Не вызывает каких-либо сомнений правомерность идеи Т. Хилла [2] о том, что термодинамические и иные характеристики следует относить не к отдельному малому объекту, а к ансамблю таких объектов. Вместе с тем, подход Хилла, связанный с использованием делительного потенциала, не представляется нам перспективным, поскольку даже для достаточно крупных объектов этот потенциал пропорционален квадрату радиуса частицы, т.е. ведёт себя как экстенсивная величина. Вместе с тем, в должной мере не анализировались даже границы применимости более общего подхода – метода ансамблей Гиббса. В количественном плане в методе Гиббса какие-либо ограничения снизу на размер элементов ансамбля отсутствуют. Более того, монография [3] посвящена применению микроканонического ансамбля к малым объектам.

Далее будем исходить из идеи А. Г. Самойловича [4], связанной с возможностью замены микроканонического распределения каноническим. Интересное развитие этой идеи представлено в работе А. Ю. Захарова [5]. Согласно [4], если относительная среднеквадратичная флуктуация $\varepsilon_E = \left(kT^2 c_v / N \overline{E_1}^2\right)^{1/2}$ энергии E_1 элемента канонического ансамбля в расчёте на один атом (молекулу) мала, то микроканоническое распределение можно заменить каноническим и использовать обычное понятие температуры T даже применительно к системам микроканонического ансамбля. Здесь k – постоянная Больцмана, c_v – изохорическая теплоёмкость, $\overline{E_1}$ – среднее значение E_1 , N – число атомов, содержащихся в системе. Для идеального газа $\varepsilon_E = 1/\sqrt{N}$. В нашей работе [6] было показано, что в высокотемпературной области ($T > \theta_D$, где θ_D – температура Дебая) теплоёмкость наночастиц превышает теплоёмкость

соответствующей объёмной фазы не более, чем на 20%. С учётом этого для ансамбля металлических наночастиц можно положить, что теплоемкость отвечает значению для объёмной фазы и, с учетом закона Дюлонга и Пти, получить соотношение $\varepsilon_E = 1/\sqrt{N} \cdot 1.7kT/E_{\text{св}}^{(1)}$, где $E_{\text{св}}^{(1)}$ – энергия связи в расчёте на один атом. Соответственно, даже при $N = 10$ модели идеального газа отвечает $\varepsilon_E \cong 30\%$, а ансамблю металлических наночастиц ε_E , равное 1%.

Можно также показать, что значение $1/\sqrt{N}$, отвечающее идеальному газу, является верхней границей величины относительной среднеквадратичной флуктуации плотности нелетучих наночастиц. Соответственно, при $N = 100$ флуктуация плотности должна составлять не более 10%. Интересно, что, несмотря на свое критическое отношение к ряду общепринятых концепций термодинамики малых систем, автор монографии [7] приводит на с. 148 такое же значение флуктуации числа молекул в капле. В таблице представлены значения флуктуаций энергии ε_E (канонический ансамбль) и температуры ε_T (микроканонический ансамбль), найденные расчетным путем и с использованием молекулярно-динамического (МД) моделирования.

N	ε_E , МД, %	ε_E , расч., %	ε_T , МД, %	ε_T , расч., %
135	0,06	0,11	5,1	8,6
10005	0,01	0,02	0,82	1,0

Видно, что мнения об огромных флуктуациях свойств наночастиц являются, мягко говоря, сильно преувеличенными.

В значительной степени появлению данной работы способствовали замечания В. В. Туровцева на защите кандидатской диссертации И. В. Талызина по поводу очень больших (сотни процентов) значений флуктуаций свойств наночастиц. Авторы выражают ему признательность за эти замечания. Мы также благодарны А.Ю. Захарову за дискуссию и ссылки на статьи и монографии, связанные с тематикой данного сообщения.

1. Суханов А. Д. // Теоретическая и математическая физика. 2008. Т. 154, № 1. С. 183.
2. Hill T. Thermodynamics of small systems. N.Y. Dover Pub. Inc. 1991.
3. Gross D. Microcanonical Thermodynamics Phase Transition in “Small” Systems. Singapore – New Jersey – London – HongKong: World Scientific Pub Co Inc. 2001.
4. Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика. М.: ГИТТЛ, 1953.
5. Захаров Ю. В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 19. С. 1.

6. Gafner S. L., Redel L.V., Gafner Yu.Ya., Samsonov V. M. // Journ. Nanoparticle Research. 2011. V. 13. P. 6419.

7. Товбин Ю. К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018.

РАЗНООБРАЗИЕ ПРОЦЕССОВ КОАЛЕСЦЕНЦИИ И СПЕКАНИЯ

© Самсонов В. М.^{1*}, Талызин И. В.¹, Васильев С. А.^{1,2}, Алымов М. И.²

Тверской государственный университет, Россия

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения

им. А. Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка,

Московская область, Россия

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности

Коалесценцией называют процесс слияния частиц или пузырьков с формированием более крупной дочерней частицы (пузырька). Обычно данный термин используется применительно к слиянию капель, тогда как процесс образования единой стабильной структуры (агломерата) из двух и более твердых частиц называют спеканием или коагуляцией. Первоначально термин «спекание» имел исключительно техническое звучание и отвечал завершающему этапу технологии порошковой металлургии, которому предшествуют получение порошков, их смешивание и прессование. Четкое разграничение между коалесценцией и спеканием отсутствует, хотя вполне очевидно, что в порошковой металлургии спекание осуществляется при некоторой температуре T , меньшей температуры плавления $T_m^{(\infty)}$ (верхний индекс (∞) означает, что речь идет о температуре плавления объемной фазы).

В 40-х гг. XX столетия стало понятным, что процессы коалесценции и спекания представляют интерес не только с прикладной, но и научной точки зрения, и начало научному изучению спекания было положено Ф. Сауэрвальдом. Затем Я. И. Френкель [1] разработал первую физическую теорию спекания, и идеи Я. И. Френкеля, по крайней мере, четверть века определяли деятельность всех тех, кто занимался изучением этого процесса. Поскольку Я. И. Френкель видел в строении твердых тел и жидкостей гораздо больше сходства, чем различия, он сводил процесс спекания к вязкому течению твердых тел. Однако в наших предыдущих работах [2, 3] и в данном сообщении показано, что как исходная теория [1],

так и ее уточненный вариант, предложенный нами, достаточно адекватно описывают только кинетику коалесценции, но как макроскопических, так и наноразмерных капель. Что же касается закономерностей и механизмов спекания, то они, в соответствии с нашими результатами, не сводятся к механизму вязкого течения. Так, в соответствии с нашими молекулярно-динамическими (МД) результатами, начальная стадия спекания наночастиц золота сопровождается небольшими поворотами относительно друг друга, завершающимися формированием двухзеренной структуры, подобной структурам, наблюдавшимся экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии [4, 5]. В процессе релаксации (отжига) может происходить рекристаллизация дочерней частицы, завершающаяся формированием наноразмерного монокристалла [2–5].

К настоящему времени отсутствует не только четкое разграничение между коалесценцией и спеканием, но и классификация этих процессов. В работе [6] предложено различать две принципиально различные ситуации: 1) коалесценция осуществляется в ансамбле покоящихся частиц; 2) коалесценция движущихся частиц. Большая часть теоретических и экспериментальных исследований, включая отмеченные выше работы, относится к первому случаю, а именно к ситуации, когда слиянию или агломерации предшествует установление контакта между частицами. К этому же случаю относится коалесценция Лифшица-Слезова [7], когда покоящиеся частицы растут в пересыщенном растворе за счет диффузионного переноса вещества.

Методом молекулярной динамически (МД) нами были исследованы некоторые системы, в которых имеют место особые сценарии спекания/коалесценции. В частности, было проведено МД моделирование спекания/коалесценции двух наночастиц Ni, находящихся как в матрице другого металла (Pb, Cu и Al), так и в вакууме. Было установлено, что 1) при прочих равных условиях (температуре, размере наночастиц) степень спекания наночастиц Ni, находящихся в матрице другого металла, существенно меньше, чем в вакууме; 2) спекание/коалесценция наночастиц одного металла, находящихся в матрице другого металла, возможна, только если поверхностная энергия этих металлов сильно различается. В противном случае при низких температурах спекание практически не происходит, а при более высоких температурах наночастицы быстро разрушаются за счет диффузии. Проведенные нами МД эксперименты показали, что наночастицы Ni практически не спекаются в матрице Cu и Al, но спекаются в матрице Pb.

1. Френкель Я. И. // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 29.
2. Samsonov V. M., Alymov M. I., Talyzin I. V., Vasilyev S. A. // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1352, N. 1. P. 012044.

3. Самсонов В. М., Талызин И. В., Васильев С. А., Алымов М. И. // Докл. Академии наук. 2019. Т. 489, № 5. С. 465.
4. Yuk J. M., Jeong M., Kim S. Y. et al. // Chem. Comm. 2013. V. 49. P. 11479.
5. Surrey A., Pohl D., Schultz L. et al. // Nano Letters. 2012. V. 12. P. 6071.
6. Гегузин Я. Е., Калинин В. В., Макаровский Н. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. С. 1319.
7. Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479.

О ПРОБЛЕМЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСИСТЕМ

© Самсонов В. М.^{1*}, Дж. Кантай²

Тверской государственный университет, Россия

Департамент нанотехнологии университета Мишкольц, 606. E/7

Egyetemváros, Miskolc 3515, Hungary

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности

К настоящему времени опубликовано достаточно много работ, посвященных построению фазовых диаграмм для наносистем (ссылки см. в наших работах [1] и [2]). Однако, как отмечалось в [1], в имеющихся работах явно недостаточно обсуждалось, чем же именно отличаются фазовые диаграммы для макро- и наносистем. В [1] основное внимание было уделено проблеме распространения метода Calphad (Calculation of phase diagrams) на наносистемы. При этом под наносистемами понимались системы, у которых хотя бы один размер меньше 100 нм. Однако данное сообщение мы начнем с обсуждения отличия самого понятия фазовой диаграммы применительно к наночастицам даже безотносительно к распространению на них метода Calphad. Нахождение фазовой диаграммы для макросистем основывается на термическом анализе, т.е. построении кривых охлаждения бинарного или многокомпонентного расплава [3]. По мере охлаждения расплава из него выделяются твердые фазы, которые до достижения линии солидуса находятся в равновесии с расплавом, а ниже линии солидуса остаются только твердые фазы. В дополнение к термическому анализу для идентификации образующихся при охлаждении фаз используют рентгеноструктурный и иные виды инструментального анализа. Однако при построении фазовых диаграмм для наносистем с использованием

Calphad исходят из равновесия между какими-либо двумя заранее выбранными макро- или нанофазами. Например, в [4] при расчете фазовых диаграмм для систем Au-Si были рассмотрены равновесия между следующими системами: 1) объемной твердой фазой и нанокapлей расплава; 2) нанопроволокой и нанокapлей; 3) твердой наночастицей и нанокapлей; 4) твердой и жидкой объемными фазами. Уже из этого можно сделать ряд важных выводов:

1. Для наносистем понятие фазовой диаграммы неоднозначно.
2. Само понятие фазовой диаграммы для наносистем, которое представлено в литературе, отличается от этого понятия для соответствующих объемных фаз.
3. Прямой аналог фазовой диаграммы для объемной фазы, отвечающий построению кривой охлаждения для отдельной наночастицы или наносистемы с использованием экспериментальных или расчетных данных, к настоящему времени очевидно не рассматривался.

Иными словами, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения представляет интерес выяснить, что же именно происходит в нанокapле по мере ее охлаждения. Помимо образования кристаллических нанофаз, могут наблюдаться сегрегационные и иные явления. Однако и те типы фазовых диаграмм, которые, следуя [4], отмечены выше, также представляют интерес и с фундаментальной, и с практической точек зрения. Например, знание диаграммы равновесия между вискером Si и нанокapлей расплава Au-Si позволяет оптимизировать процесс выращивания нановискеров Si по методу «пар-жидкость-кристалл». Конкретные проблемы построения таких фазовых диаграмм с использованием метода Calphad обсуждались в работе [1]. Отметим также некоторые специфические особенности наносистем, которые необходимо учитывать при разработке методов расчета отвечающих им фазовых диаграмм:

1. В качестве дополнительной независимой переменной корректнее выбирать не размер системы, а число содержащихся в ней атомов.
2. Для наночастицы правило фаз Гиббса модифицируется: максимальное число сосуществующих фаз P_{max} будет равно $(C + 3)$, а не $(C + 2)$.
3. При размерах системы менее 100 нм необходимо учитывать капиллярные эффекты 2-го рода, т.е. зависимость поверхностных характеристик как от размера системы в целом, так и от размеров, формы и расположения нанофаз [5].
4. Необходимо учитывать не только свободные поверхности, но и вклады межфазных границ раздела, хотя эти вклады в энергию Гиббса системы меньше по величине, чем вклады свободных поверхностей. Вместе с тем, даже вопрос о том, насколько правомерно использовать избыточные величины применительно к внутренним (межфазным)

границам нанофаз вместо континуального описания, является, в той или иной степени, дискуссионным.

1. *Kaplay G.* // J. Matter Sci. 2012. V. 47 (24). P. 8320.
2. *Талызин И. В., Картошкин А. Ю., Васильев С. А., Самсонов В. М.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наносплавов. 2015. № 11. С. 364.
3. *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. М.: Металлургия, 1976.
4. *Hourlier D., Perrot P.* // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 653. P. 677.
5. *Щербаков Л. М.* // Исследования в области поверхностных сил. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 28.

DFT ИССЛЕДОВАНИЕ *cis*-ИНТЕРМЕДИАТОВ ВТОРОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ БРОММЕТИЛКЕТОНА К ФУЛЛЕРЕНУ

Саттарова А. Ф., Биглова Ю. Н.

УФИЦ РАН «Уфимский институт химии», г. Уфа, Россия

E-mail: brux1995@mail.ru

Квантовая химия открывает широкие возможности для изучения термодинамических и кинетических параметров реакций, благодаря чему реализуется комплексный подход в исследовании сложных, многоступенчатых процессов. Так, для реакции нуклеофильного циклопропанирования фуллерепа со стабилизированными карбанионами в присутствии сильного основания, не так давно открытой Бингелем [1], осуществлен квантово-химический расчет интермедиатов по второй стадии на примере модельной реакции циклоприсоединения бромметилкетона к фуллерену (схема 1).

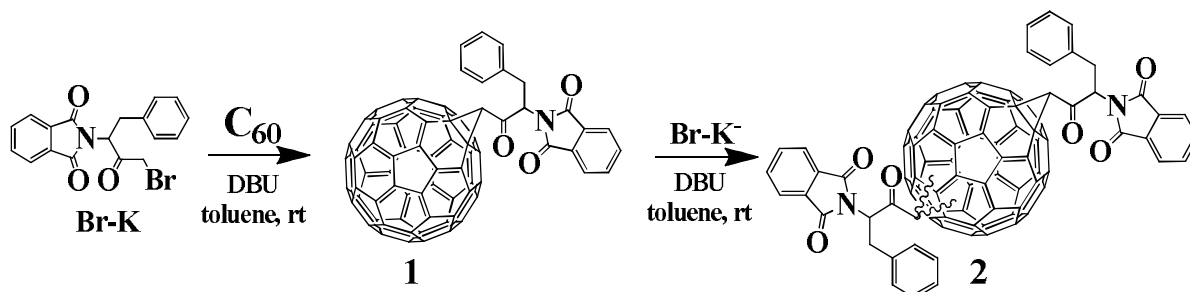


Схема 1. Синтез и химические структуры моно-аддукта 2-{1-бензил-2-[циклопропан [1^f,2^f][60]фуллерен]-2-оксиэтил}-1Н-изоиндол-1,3(2Н)-дион (**1**) и бис-аддукта 2,2'-[бициклопропано[60]фуллерен бис(1-окси-3-фенилпропан -1,2-диил)]бис(1Н-изоиндол-1,3(2Н)-дион) (**2**)

Изучаемое взаимодействие сопровождается образованием девяти региоизомеров диприсоединения **2**. В настоящей работе интермедиаты образования трех возможных *cis*-региоизомеров **2** исследовались на уровне теории функционала плотности M062х, который, в согласии с литературными данными, является наиболее точным методом в исследованиях химии фуллерена и с помощью валентно расщепленного базисного набора Попла 6-31G с добавлением одной поляризационной функции (d). Расчеты проводились в программном пакете Gaussian'09 [2], результаты обрабатывались в программе ChemCraft. В качестве термодинамического параметра использовалась свободная энергия Гиббса, рассчитанная в газовой фазе и толуоле (рис. 1.)

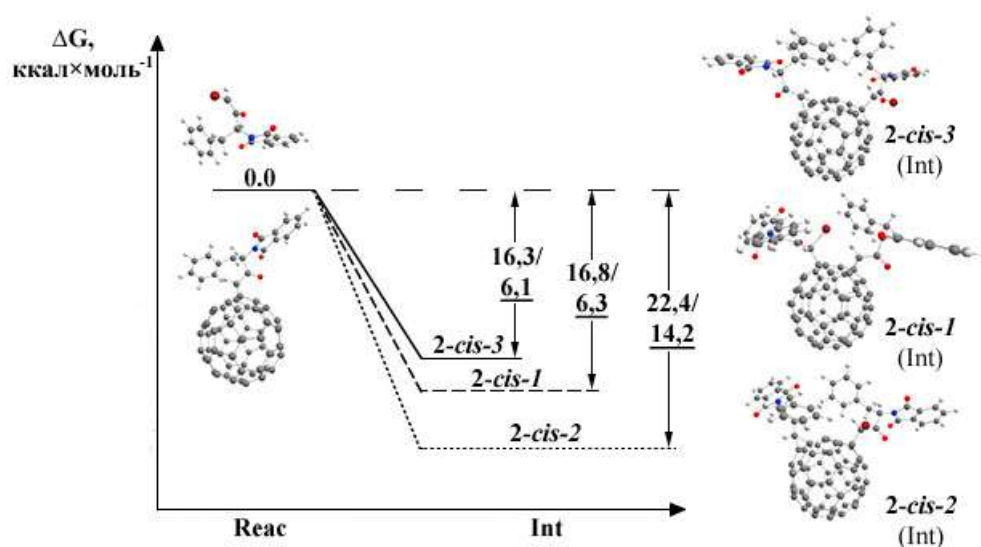


Рис. 1. Энергетический профиль образования интермедиата на пути реакции **1**→**2** (в газовой фазе – без подчеркивания, в толуоле – подчеркнутые цифры)

Поскольку реакции с фуллереном, как правило, проходят под кинетическим контролем, вероятнее образование более устойчивого региоизомера **2-cis-3** с большим выходом относительно остальных *cis*-региоизомеров, что объясняется стерическим затруднением более близкого расположения аддендов и согласуется экспериментально установленным рядом фундаментальных закономерностей региохимии полиприсоединения к фуллерену [3]. Следует также отметить, что данные, полученные с применением методов моделирования сольватационной оболочки (SCRF), значительно лучше согласуются с экспериментальными показателями.

1. *Bingel C.* Cyclopropanierung von Fullerenen // *Chem. Ber.* 1993. V. 126. P. 1957–1959.

2. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J.,*

Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Bakken J. V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J. And Fox D. J., Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.

3. Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F., Hirsch A. Regiochemistry of twofold additions to [6,6] bonds in C₆₀: influence of the addend-independent cage distortion in 1,2-monoadducts // Chemistry – A European Journal. 1996. V. 2. P. 1537.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ КОРРОЗИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ Cu-Pt

Сдобняков Н. Ю., Самсонов В. М., Мясниченко В. С., Савина К. Г.,
Колосов А. Ю., Соколов Д. Н., Васильев С. А., Григорьев Р. Е., Ершов П. М.
Тверской государственный университет, Россия
E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и 20-37-70007), а также при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности

В данной работе проведено исследование избирательной коррозии в наночастицах Cu–Pt. Методика проведения эксперимента апробирована нами в [1] для наночастиц Au–Ag. Для решения поставленных задач исследования использовались две независимо разработанные нами компьютерные программы, реализующие альтернативные вычислительные методы: метод Монте-Карло (МК) и метод молекулярной динамики (МД). В обоих случаях межатомное взаимодействие описывалось многочастичным потенциалом Гупта, и задавалась постоянная температура 300 К. Параметры потенциала были взяты из работы [2]. Программа, использующая метод МК [3], основана на схеме Метрополиса [4], метод МД реализован с использованием термостата Нозе-Гувера в программе [5]. Начальная конфигурация представляла собой фрагмент идеальной ГЦК решетки, содержащий заданное число атомов, при этом распределение

компонентов было равномерным, а состав эквиатомным. В ходе моделирования регулярно удалялся один атом с наименьшим значением потенциальной энергии. Изменение состава наночастицы в процессе избирательной коррозии представлено на рис. 1.

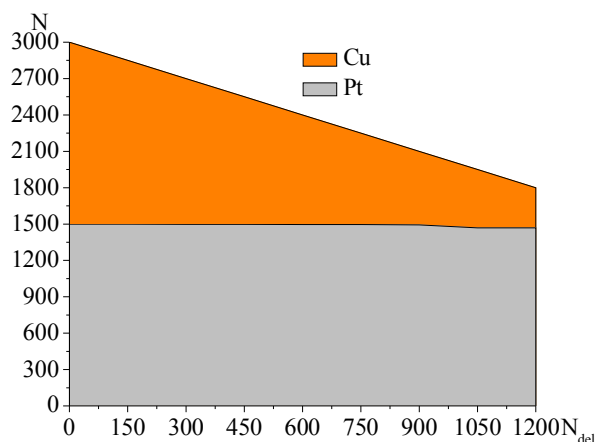


Рис. 1. Изменение состава при избирательной коррозии для системы $Cu - Pt$. Метод Монте-Карло

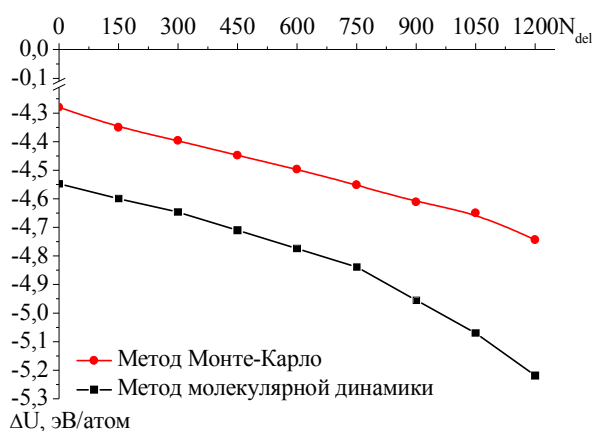


Рис. 2. Изменение удельной потенциальной энергии нанокластера $Cu - Pt$ при избирательной коррозии

На рис. 2 представлены зависимости удельной когезионной энергии (потенциальной части внутренней энергии в расчете на один атом) от числа удаленных из частицы атомов N_{del} . Обе зависимости близки к линейной, но смещены относительно друг друга примерно на 0,3 эВ, хотя и характеризуются одним и тем же коэффициентом наклона при малом значении удаляемых атомов.

На рис. 3 представлены зависимости средних межатомных расстояний в наночастицах от числа удаленных из них атомов Cu . Видно, что с увеличением числа удаляемых атомов оба метода дают близкие по величине значения.

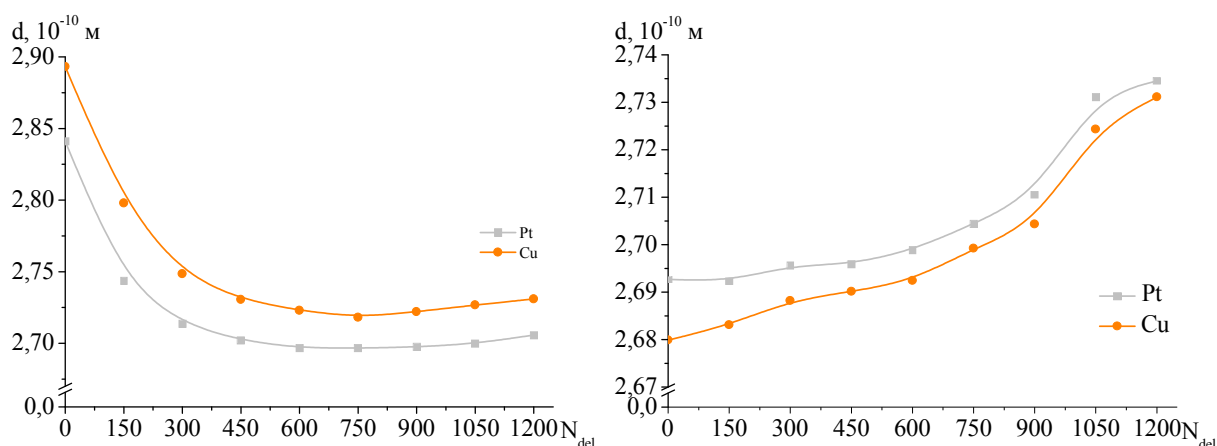


Рис. 3. Изменение среднего межатомного расстояния при избирательной коррозии для системы $Cu - Pt$: слева – метод МК; справа – метод МД

Таким образом, два альтернативных алгоритма компьютерного моделирования адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах $Cu-Pt$. Оба метода фиксируют различный состав и размер центральной части частицы (core phases). При этом, по мере удаления атомов Cu возрастает степень дефектности частицы, которая в целом приобретает поверхностную структуру, отличную от структуры наночастиц того же размера, не подвергавшихся избирательной коррозии. На рис. 4 показана конечная форма НЧ при использовании МД метода.



Рис. 4. Вид (а, серые атомы Pt) и координационные числа атомов НЧ (б) после избирательной коррозии

1. Мясниченко В. С., Самсонов В. М., Сдобняков Н. Ю. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 487–499.

2. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22–33.

3. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis.

4. Metropolis N., Ulam S. // J. Am. Statis. Ass. 1949. V. 44, № 247. P. 335–341.

5. Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация. КластерЭволюшн.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ СТРУКТУР НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Селезнёв Б. И.¹, Драгутъ М. В.^{1,2}, Васильев П. С.²

¹ Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, Россия

² АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород, Россия

E-mail: dragutmv@okbplaneta.ru

Арсенид галлия (GaAs) и различные типы его эпитаксиальных структур являются важнейшими полупроводниковыми материалами, на основе которых производится широкая номенклатура дискретных приборов и СВЧ монолитных интегральных схем (МИС). Применение

низкотемпературной газоразрядной плазмы для локального травления (микропрофилирования) полупроводниковых материалов позволяет контролируемо получать микроструктуры с параметрами, недостижимыми для других способов обработок. Поэтому изучение процесса плазмохимического травления (ПХТ) твёрдых тел имеет большую практическую и научную важность. Одной из наиболее сложных и ответственных технологических операций при производстве СВЧ МИС является создание интегральных элементов, обеспечивающих заземление. Наиболее оптимальный и универсальный способ заземления в СВЧ диапазоне – это использование сквозных отверстий в кристалле МИС, которые формируются при помощи ПХТ.

ПХТ производилось в индуктивно-связанной плазме (ИСП) на установке Sentech SI-500. Экспериментальные образцы представляли собой утончённые до 100 мкм GaAs пластины диаметром 76 мм. В качестве маскирующего материала использовался двухслойный фоторезист (ФР) ФП-2550 [1]. ПХТ велось в реакционной среде $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ с соотношением расходов газов – (40:20:5) сссм [2]. Результат ПХТ зависит от большого количества параметров, что делает отработку и оптимизацию этого процесса длительным и затратным мероприятием. Поэтому были выделены важнейшие технологические параметры: рабочее давление p и мощность источника индуктивно-связанной плазмы $P_{\text{ИСП}}$. Методика исследования заключалась в фиксации одного из параметров p или $P_{\text{ИСП}}$, в то время как другой изменялся в рамках установленного диапазона оптимальных значений. В ходе исследований определялись скорости травления GaAs, профиль получаемых отверстий и состояние фоторезистивной маски. Устанавливалась её плазмостойкость и определялась скорость травления ФР, для получения информации о максимальной возможной глубине локального травления и расчёта селективности GaAs / ФР. На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные зависимости скоростей травления GaAs и ФР от мощности источника ИСП и давления.

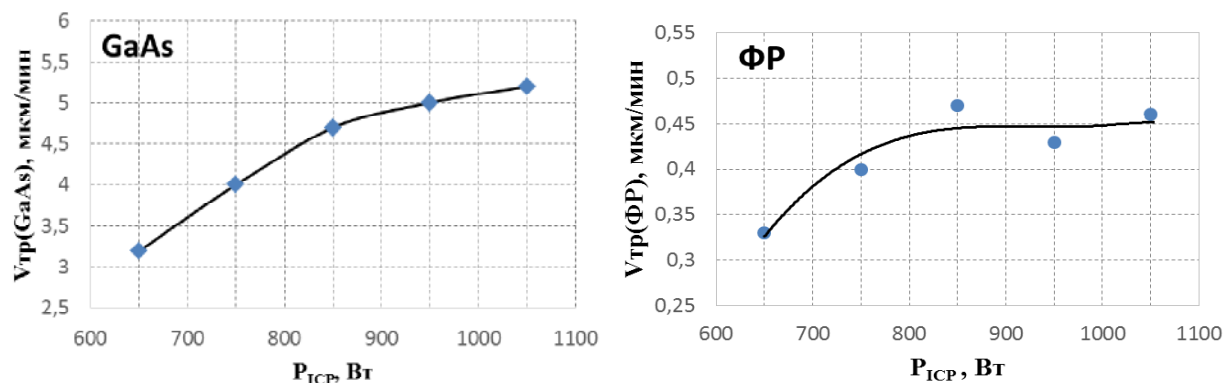


Рис. 1. Зависимости скорости травления GaAs и ФР от мощности источника ИСП ($p = 2$ Па, $U_{\text{RF}} = 50$ Вт)

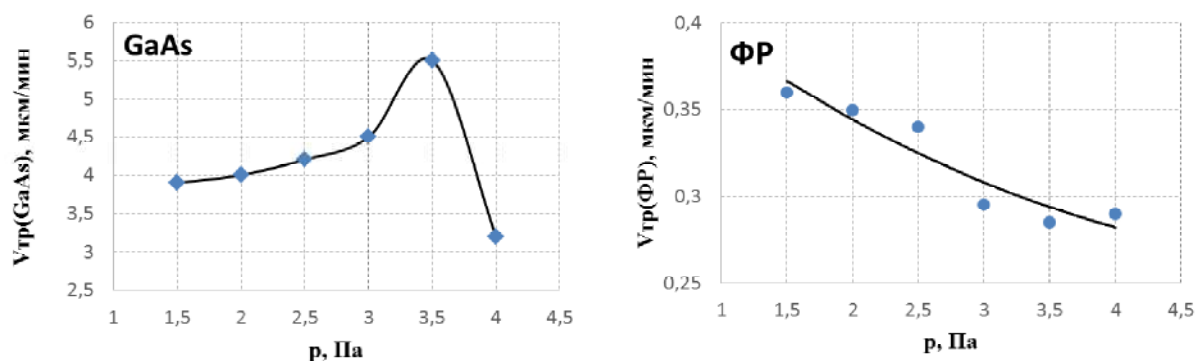


Рис. 2. Зависимости скорости травления GaAs и ФР от давления ($P_{\text{ICP}} = 850$ Вт, $U_{\text{RF}} = 50$ Вт)

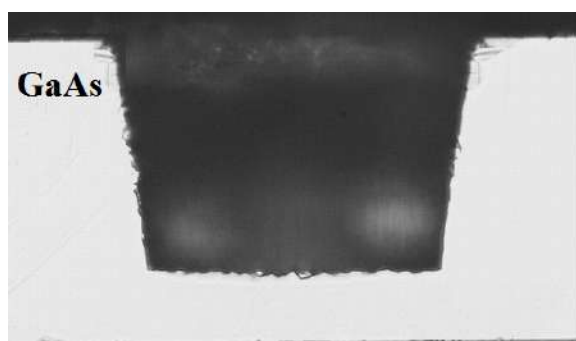


Рис. 3. Морфология боковых стенок и дна профилируемой пластины ($h=100$ мкм)

В работе установлено сильное влияние на результат ПХТ GaAs и плазмостойкость ФР температуры подложки. Для получения наименее выраженной морфологии боковых стенок, что важно для обеспечения хорошего качества их металлизации, обратную сторону обрабатываемой пластины необходимо либо охлаждать гелием, как это производилось в нашем случае (рис. 3), либо осуществлять процесс травления циклично, с перерывами.

Проведённое изучение процесса ПХТ GaAs позволило отработать технологию и воспроизводимо формировать сквозные металлизированные отверстия в кристаллах СВЧ МИС, выполняющие функцию широкополосного заземления интегральных элементов в X и Ku диапазонах частот.

1. Васильев П. С., Драгутъ М. В., Мишарин Д. М. Разработка технологии плазмо-химического травления сквозных отверстий в арсениде галлия // Твердотельная электроника. Сложные функциональные блоки РЭА. Г. Дубна, 2017. С. 121–124.

2. Васильев П. С., Драгутъ М. В., Кузьмин Е. В., Усик Д. А. Разработка технологии формирования сквозных отверстий в GaAs при помощи плазмохимического травления // Мокеровские чтения. 2019. С. 43–44.

МЕЗОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИО-НЕФТИ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Семенова А. М.¹, Дмитриева А. А.², Степачёва А. А.¹, Гавриленко А. В.¹,
Луговой Ю. В.¹, Сульман Э. М.¹

¹ Тверской государственный технический университет, Россия

² Тверской государственный университет, Россия

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

*Авторы благодарят Российский Научный Фонд (проект 19-79-10061).
Исследование катализаторов проводилось в рамках проекта 20-08-00080
финансируемого Российским Фондом Фундаментальных Исследований*

Неуклонно растущий спрос на моторное топливо, истощение запасов нефти, снижение качества добываемой нефти, а также экологические проблемы, связанные с выбросом парниковых газов в атмосферу, приводят к необходимости замены ископаемого топлива альтернативными, экологически чистыми энергоресурсами, к которым относится биомасса. Существующие жидкие виды топлива из биомассы (включая био-нефть и биодизель) не всегда обладают хорошей смешиваемостью с нефтяными топливами и требуют дополнительной модификации для соответствия топливным стандартам. Эта модификация заключается в удалении кислорода и изомеризации полученных углеводородов в присутствии водорода (так называемая гидроочистка) [1]. Как правило, при гидроочистке топлива из биомассы используются те же условия и катализаторы, что и при гидроочистке нефтяных фракций (гидродесульфуризация, гидрокрекинг, гидроизомеризация). Поэтому интеграция процессов гидроочистки биотоплива в существующие технологии гидроочистки нефтяных фракций является одним из перспективных направлений производства жидкого моторного топлива [2].

Существующие процессы совместной переработки нефтяного сырья и биотоплива, как правило, осуществляются без использования растворителей в проточном режиме с высоким расходом газообразного водорода. Нефтяные углеводороды, в данном случае, играют роль растворителей. Однако высокая вязкость нефтяных углеводородов требует применения высоких температур. Низкая растворимость водорода в таких смесях приводит к необходимости высоких давлений газа для проведения процессов. Все это влияет на эффективность и экономичность процессов совместной переработки [3]. Использование сверхкритического растворителя, который легко отделяется от конечного продукта (или входит в состав продукта), позволяет, во-первых, снизить температуру процесса, а во-вторых, заменить молекулярный водород атомарным, образующимся из молекул растворителя в сверхкритическом состоянии.

В настоящее время существует большое количество исследований по совместной переработке нефтяных фракций и биомассы. Основными направлениями исследований являются гидроочистка растительных масел и дизельной фракции, гидроочистка био-нефти и бензиновой фракций, каталитический крекинг био-нефти и вакуумного газойля. Процессы гидрообработки обычно проводят в проточном режиме при температуре 280–420 °С при высоких давлениях (50–90 бар) с высоким соотношением водород: сырье. В качестве катализаторов используются сульфидные или фосфидные CoMo и NiMo, нанесенные на Al₂O₃ [4]. В ряде работ исследуется эффективность Pt- и Rh-катализаторов, нанесенных на оксид алюминия или углерод [5].

В данной работе описано применение новых мезопористых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола для совместной переработки тяжелых нефтяных фракций и продуктов конверсии биомассы (био-нефти) в среде комплексного сверхкритического растворителя (пропанол-2 – гексан).

Для оценки влияния состава растворителя на конверсию био-нефти и тяжелых нефтяных фракций были проведены эксперименты по варьированию концентрации пропанола-2 (от 0 до 50 об. %) в гексане. Исследования были выполнены с использованием модельных соединений. Анизол был использован в качестве модельного соединения био-нефти. В качестве модельного соединения тяжелой нефти использовался антрацен.

Результаты исследования влияния состава растворителя на конверсию модельных соединений показали, что растворитель, состоящий из 40 об. % пропанола-2 и 60 об. % гексана, является наиболее оптимальным.

Исследование влияния состава модельной смеси проводили с использованием катализатора 1% - Ru-10% - Ni-MN-270 в растворителе, состоящем из 40 об. % пропанола-2 и 60 об. % гексана. Добавление анизола к антрацену увеличивает выход углеводородов C₆ до 98%. Это можно объяснить синергетическим эффектом разрыва связей C-C и C-O в ходе процесса. Бензол и циклогексан оказались основными продуктами реакции с селективностью около 65 и 32% соответственно.

1. *Peralta-Ruiz Y., Obregon L. G., González-Delgado Á.* // Chemical Engineering Transactions. 2018. Vol. 70. P. 1045–1050.

2. *Ali A. A. M., Mustafa M. A., Yassin K. E.* // Biofuels. 2018. DOI: 10.1080/17597269.2018.1519758

3. *Bezergianni S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubička D.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2018. Vol. 68. P. 29–64.

4. *Toth C., Baladincz P., Hancsok J.* // Topics in Catalysis. 2011. Vol. 54. Is. 16–18. P. 1084–1093.

5. *Naik D. V., Kumar V., Prasad B., Poddar M. K., Behera B., Bal R., Khatri O. P., Adhikari D. K., Garg M. O.* // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 398–405.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ РАСКРЫТИЕ ЦИКЛА ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНА БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ КАК КЛЮЧЕВАЯ СТАДИЯ СИНТЕЗА ЭПОКСИДОВ: КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Синельникова М. А.^а, Швед Е. Н.^б, Беспалько Ю. Н.^в.

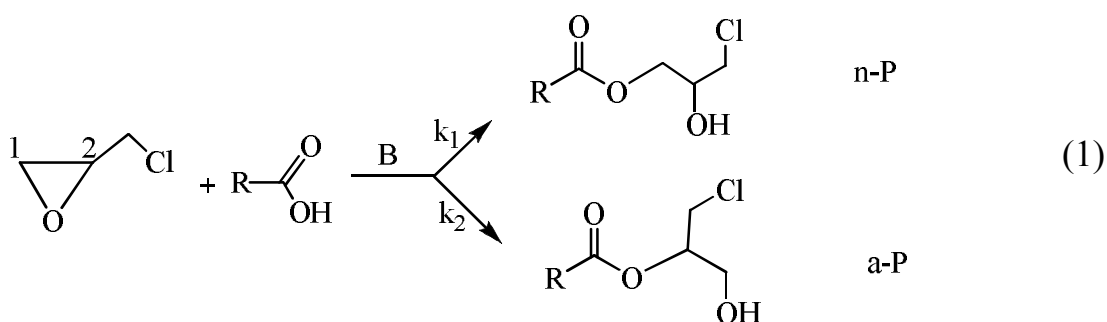
^а Донецкий национальный университет, Украина

^б Донецкий национальный университет им. Василя Стуса,
г. Винница, Украина

^в Лёвенский Католический университет, г. Лёвен, Бельгия

E-mail: maryna_synel@mail.ru

Реакции оксиранов с протонсодержащими нуклеофилами (Нну – карбоновые кислоты, фенолы, спирты и т.п.) широко используются в синтезе эпоксидных соединений, составляющих основу для получения эпоксидных смол, композиционных материалов, пластификаторов, препаратов медицинского назначения. Данная реакция является модельной при изучении процессов детоксикации эпоксидных соединений в живых организмах. Важное значение в практическом применении эпоксидных соединений имеет их региоселективная чистота, которая определяется, в первую очередь, региоселективностью реакции. Поскольку у несимметричных оксиранов (схема 1) есть два конкурирующих реакционных центра (C^1 и C^2), то реакции с реагентами Нну могут протекать по двум направлениям: с раскрытием цикла по связи C^1-O (α -разрыв) в соответствии с правилом Красуского и по связи C^2-O (β -разрыв). При этом получают изомерные продукты реакции – **n-P** («нормальный» продукт) и **a-P** («аномальный» продукт):



Анализ литературных данных показывает, что на соотношение продуктов **n-P** и **a-P** влияет структура субстрата, природа протонсодержащего реагента (нуклеофила), катализатора, растворителя, температуры. Использование в качестве катализаторов реакции (1) органических оснований, в частности, третичных аминов, галогенидов тетраалкиламмония – значительно повышает ее региоселективность.

Целью данной работы является исследование методами химической кинетики и квантово-химического моделирования влияния природы нуклеофила на региоселективность раскрытия оксиранового цикла в системе «хлорметилоксиран – бензойная кислота – третичный амин / галогенид тетраалкиламмония».

В качестве основных катализаторов выбраны триэтиламин, N,N-диметиланилин, бромид тетраэтиламмония, а также бензоат тетраэтиламмония, образование которого как интермедиата предполагается в случае третичных аминов и галогенидов тетраалкиламмония. Такой набор катализаторов позволяет создать условия, в которых состояние интермедиатов в реакционной системе будет унифицировано. Экспериментальные исследования региоселективности реакции (1) проведены при 60.0 ± 0.1 °C в избытке хлорметилоксирана. Квантово-химические расчеты проведены с использованием программного комплекса PC FIREFLY 7.1.G. Построение и визуализация структур модельных объектов реализована с помощью программы ChemCraft.

Сопоставление результатов квантово-химических расчетов с закономерностями, которые характерны для механизмов нуклеофильного замещения, и экспериментальными данными, позволяет сделать выводы относительно стерео- и региоселективности реакции (1). Так, использование третичных аминов в качестве катализатора позволяет увеличить региоселективность процесса в сравнении с солями тетраалкиламмония. Данный факт можно объяснить, учитывая образование в присутствии третичных аминов комплексов с водородной связью «третичный амин – бензойная кислота», что снижает вероятность образования комплексов «2-(хлорметил)оксиран – бензойная кислота» с последующим переносом протона и раскрытием оксиранового цикла и, соответственно, вероятность протекания процесса по S_N1 механизму. Бензоат-анион как нуклеофил уменьшает вклад атаки на стерически более затруднённый вторичный атом C^2 , что приводит к уменьшению вклада «пограничного» S_N2 механизма и повышает региоселективность реакции (1). Значительно более благоприятной атакой на C^1 является тыловая атака бензоат-анионом (S_N2 механизм), которая приводит к более высокой стереоселективности реакции с образованием хлоргидринового эфира с обратной конфигурацией, чему дополнительно способствует E-конфигурация бензоат-аниона и $-CH_2Cl$ в переходном состоянии.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

*Синкевич А. И., Карпенков А. Ю., Семенова Е. М., Ляхова М. Б.,
Пастушенков Ю. Г., Ракунов П. А., Дунаева Г. Г.*
Тверской государственный университет, Россия
E-mail: semenova.em@tversu.ru

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО ТвГУ

В работе представлены результаты анализа кристаллической структуры серии квазибинарных соединений $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$, полученных методом индукционной плавки. Особенностью этих составов является изменение типа магнитокристаллической анизотропии при частичном замещении кобальта железом [1–3]. Предварительный анализ методами оптической металлографии показал, что образцы находятся в однофазном состоянии. Далее часть каждого слитка измельчалась в порошок мелкой фракции, который набивали в кюветы. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-7.0 с использованием $FeK\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,193735$ нм).

Анализ рентгенограмм показал, что все образцы являются однофазными и в интервале составов $x = 0,03 - 0,18$ имеют ромбоэдрическую структуру типа Th_2Zn_{17} (пространственная группа $R3m$). Дальнейшее увеличение содержания железа ($x > 0,18$) приводит к переходу от ромбоэдрической к гексагональной структуре типа Th_2Ni_{17} (пространственная группа $R6_3/mmc$). Определены параметры решетки a и c для всей серии образцов. Показано, что увеличение относительного содержания Fe приводит к изменению типа кристаллической структуры соединений $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ ($x=0,03-0,88$) и к росту параметров решетки.

1. Perkins R. S., Nagel H. The magnetocrystalline anisotropy of $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ // Physica 80B. 1975. P. 143–152.

2. Семенова Е. М., Ляхова М. Б., Синкевич А. И., Карпенков А. Ю., Айриян Э. Л., Пастушенков Ю. Г., Ракунов П. А., Дунаева Г. Г. Влияние относительного содержания железа и кобальта на доменную структуру соединений $Y_2(Fe,Co)_{17}$ // IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: сборник научных трудов / под ред. Ю. Д. Орлова; Тверской государственный университет. Тверь, 2019. С. 305.

3. Kardellass S., Servant C., Selhaoui N., Iddaoudi A., Ait Amar M., Bouirden L. A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 583. P. 598–606.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАММЫ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ КАК ИНФОРМАЦИОННЫЙ ИСТОЧНИК ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Соболь О. В.¹, Корвякова Н. П.²

¹ ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка, Украина

² ГУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк, Украина
E-mail: cluck@mail.ru

Анализ термограмм дает обширную информацию о процессах, происходящих в растворах выше и ниже температуры плавления, влияющих на тот или иной вид кристаллизации. Это позволяет выдвигать различные механизмы взаимодействия молекул, кластеров и зародышей, приводящие к тому или иному виду фазовых превращений.

При исследовании кристаллизации бинарных водно-солевых растворов эвтектических систем были установлены определенные закономерности, связанные с влиянием различных факторов (концентрации компонентов x , термической предыстории растворов, условий проведения экспериментов, внешних воздействий, примесей и др.) на предкристаллизационные переохлаждения, как относительно линии ликвидус ΔT_L^- , так и относительно линии солидус ΔT_E^- .

Величины переохлаждений учитываются при анализе различных термодинамических и кинетических характеристик фазовых превращений: работы образования зародышей, критических размеров, скорости зародышеобразования, скорости роста кристаллов, степени кристалличности, константы массовой кристаллизации и т.д. Также по термограммам вычисляется целый спектр кинетических параметров: время и скорость фазового превращения, инкубационный период зародышеобразования, время и скорость коагуляции зародышей, скорость взрывной кристаллизации, массовая скорость затвердевания, энтальпия кристаллизации и пр.

На рис. 1 приведены разнообразные варианты записей кривых охлаждения растворов, получаемые методами циклического термического анализа (ЦТА) в координатах температура-время и дифференциального термического анализа (ДТА). Кривая охлаждения I на этом рисунке характеризует процесс равновесной кристаллизации с непрерывным экзотермическим эффектом тепловыделения по направлению $b \rightarrow d \rightarrow d_1$. Кривые II и III отражают равновесную кристаллизацию сплавов с дискретным характером экзоэффектов. Термограммы IV – VI записываются при неравновесной кристаллизации относительно температуры ликвидус и равновесной кристаллизации относительно линии солидус (т. Е. При эвтектической температуре T_E). При этом термограммы

IV – VI отражают взрывной характер кристаллизации, о чем свидетельствует быстрый подъем температуры от точки c до точки b (или b'). Термограмма III свидетельствует о невзрывном типе кристаллизации от точки c до точки M . Следующие три термограммы VII – IX записываются при различных видах кристаллизации относительно температур ликвидус и дальнейшей вторичной кристаллизации взрывного типа относительно температуры T_E .

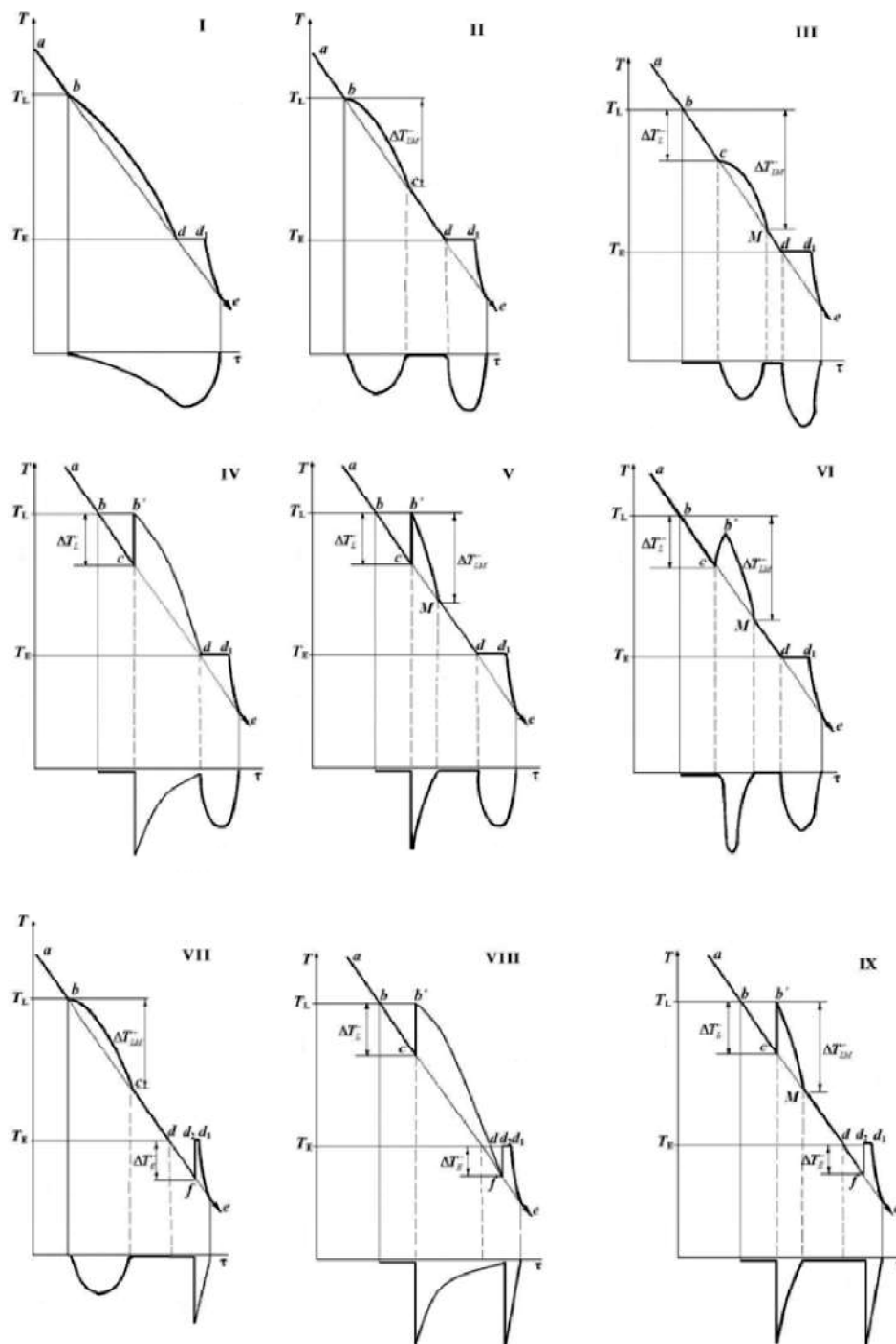


Рис. 1. Кривые охлаждения, отражающие различные виды равновесной и неравновесной кристаллизации непрерывного и дискретного типа

На рис. 2 приведены экспериментальные кривые охлаждения, полученные методом ЦТА, для различных водно-солевых систем.

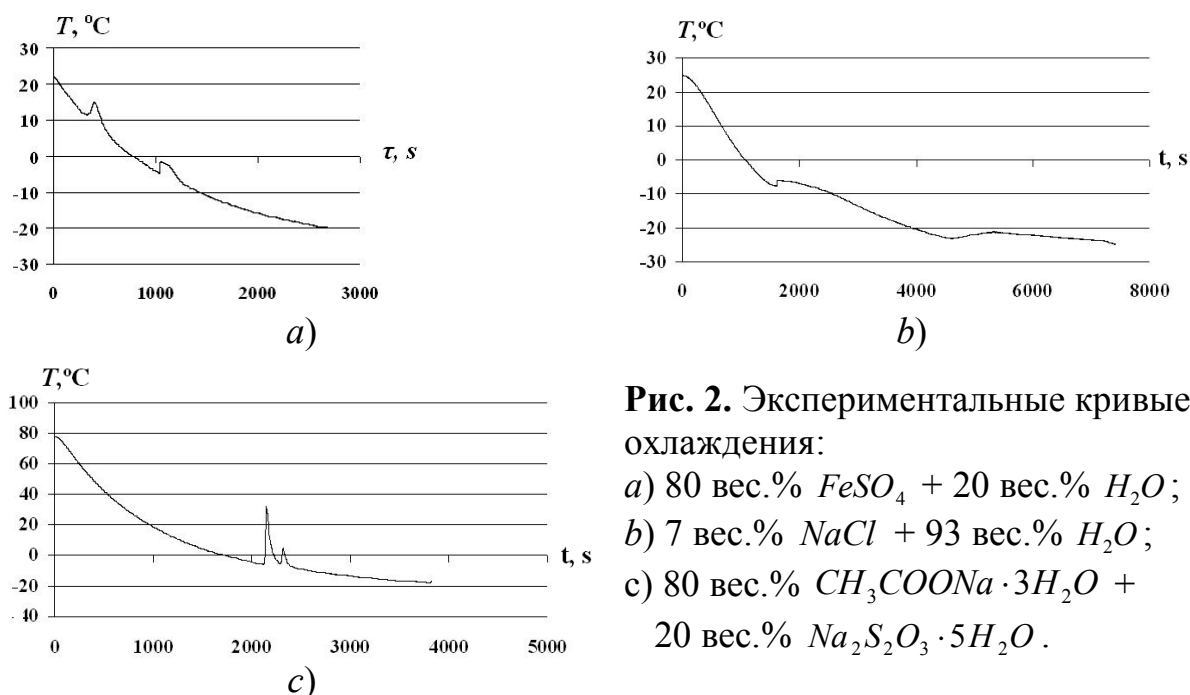


Рис. 2. Экспериментальные кривые охлаждения:

a) 80 вес.% $FeSO_4$ + 20 вес.% H_2O ;

b) 7 вес.% $NaCl$ + 93 вес.% H_2O ;

c) 80 вес.% $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ +
20 вес.% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА: МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

*Соколов Д. Н., Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Самсонов В. М.,
Савина К. Г., Мясниченко В. С., Васильев С. А., Богданов С. С.,
Вересов С. А., Веселов А. Д.*

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и 20-37-70007), а также при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности

Целью данной работы является исследование проблемы стабильности/нестабильности наноструктур Co/Au и Au/Co с использованием другого многочастичного потенциала – потенциала Гупта с параметризацией [1]. Для решения поставленных в работе задач исследования использовались две независимо разработанных нами компьютерные программы, основывающиеся на применении метода

изотермической молекулярной динамики (МД) и метода Монте-Карло (МК). При использовании МД моделирования (программа 1 [2]) термостатирование осуществлялось по методу Берендсена. Программа, использующая метод Монте-Карло (программа 2 [3]), основана на схеме Метрополиса [4]. Более детальное исследование энергетических характеристик системы было проведено с использованием программы 2. Исследование стабильности/нестабильности было проведено на примере наноструктур $Co_{2500}(c) - Au_{2500}(s)$ и $Au_{2500}(c) - Co_{2500}(s)$ (здесь и далее «с» – core (ядро), «s» – shell (оболочка)). Начало эксперимента соответствовало температуре 300 К, далее система разогревалась до температуры полного разупорядочения (в зависимости от системы и использованной программы моделирования диапазон температур составлял 1200–1800 К) с последующим охлаждением до начальной температуры.

Нами установлено, что система $Au_{2500}(c) - Co_{2500}(s)$ разрушается при значительно большей температуре (конфигурации $Au_{2500}(c) - Co_{2500}(s)$ при температуре 800 К практически соответствуют по форме $Co_{2500}(c) - Au_{2500}(s)$ при температуре 1400 К), однако. В отличие от $Co_{2500}(c) - Au_{2500}(s)$, она не просто разрушается, а быстро распадается на несколько отдельных фрагментов. При дальнейшей релаксации такой системы при температуре 1500 К в закрытой ячейке моделирования в течение 10 млн. Шагов (10 нс) фрагменты снова объединяются и образуют единую частицу. Этот эффект, в какой-то мере, является аналогом эффекта самосборки, который характерен для наночастиц Au [5], где основой (матрицей) выступают наночастицы кобальта. В диапазоне температур 1500–1800 К наночастица $Co_{2500}(c) - Au_{2500}(s)$ может оставаться стабильной, причем как было нами установлено основным фактором возможного повторного проявления нестабильности является время релаксации при определенной температуре, а не само значение температуры.

Применение альтернативного метода моделирования – метода Монте-Карло позволило комплексно изучить проблему стабильности структур Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка). Кроме того, с целью более тщательного исследования структуры наночастиц Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка) нами были получены энергетические спектры рассматриваемых систем. Можно заметить, что в процессе моделирования возникают области, содержащие атомы со значительно более низкой энергией, по сравнению с остальными атомами (до 1,5 эВ/атом), входящими в состав наночастиц Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка). Визуальный пространственный анализ показывает, что вероятным сценарием поведения структур Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка) является образование дефектов – полостей (см. рис. 1). При этом в системе Co (ядро)– Au (оболочка) появление достаточно крупных дефектов –

полостей в ядре обнаруживается при температуре 1670 К. Для системы *Co* (оболочка) – *Au* (ядро) заметных дефектов – полостей в ядре не обнаруживается, однако начиная с температур порядка 1550 К и выше наблюдается отслоение оболочки из кобальта, что является фактором неустойчивости системы, предсказываемым при моделировании методом молекулярной динамики, в окрестности температуры 1500 К. Данные дефекты-полости достаточно легко залечиваются и склонны к постоянной миграции, что говорит в пользу эффекта самосборки [5], отмеченного нами выше.

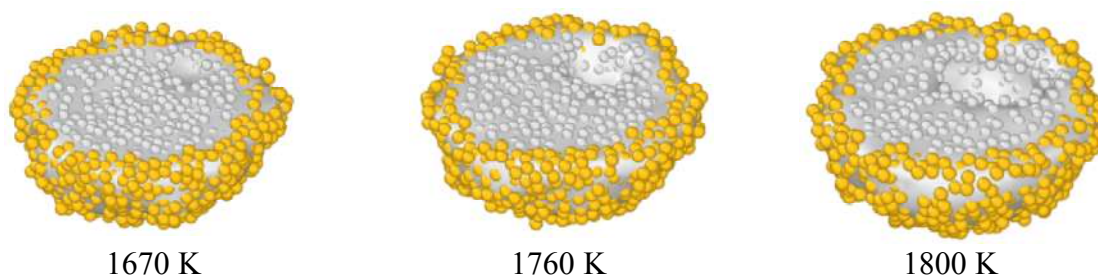


Рис. 1. Эволюция дефектов в системе *Co*(ядро) – *Au* (оболочка) при различных температурах. Наночастица в разрезе плоскостью.

1. *Cleri F., Rosato V.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. I. 1. P. 22–33.
2. Свидетельство № 2013610101 Российская Федерация. Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров.
3. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis.
4. *Metropolis N., Ulam S.* // *J. Am. Statis. Ass.* 1949. V. 44, № 247. P. 335–341.
5. *Комаров П. В., Кутилин П. С., Жеренкова Л. В., Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н.* // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2011. Вып. 3. С. 96–105.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ИЗОМЕРНЫХ НИТРООКИСЕЙ СТИРОЛА

Сохина С. И., Шевченко О. Н, Селютин Ю. В.

Донбасская академия строительства и архитектуры, Украина

E-mail: sochina6969@mail.ru

Ингибирующие свойства нитроаминосодержащих смолистых отходов ранее были нами изучены и использованы в качестве компонентов защитных покрытий.

В связи с этим значительный интерес представляет изучение возможности использования этих отходов и в качестве ингибиторов для травильных растворов

Исследуемые отходы представляют собой смолистую массу, близкую по содержанию азота (13,20%) к аминостиролу (11,76%), содержат (по данным ИК-спектроскопии) NO_2 – группу ($1360; 1520 \text{ см}^{-1}$) и NH_2 – группу (3450 см^{-1}), и являются смесью первичных, вторичных и третичных нитрооксиаминов такого состава:

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ – 19–21%;

$(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2)_2\text{NH}$ – 60–63%;

$(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2)_3\text{N}$ – 7–8%;

Неидентифицированный остаток – 11–13%.

Такой широкий спектр функционально-активных групп и структур отдельных компонентов сложной смеси отходов обусловил выбранную последовательность изучения ингибирующих свойств.

Изучение ингибирующих свойств отдельных компонентов смеси позволит выявить вклад каждого из них в суммарный защитный эффект. Так как основные свойства вторичных и третичных аминов выражены в меньшей степени по сравнению с первичными за счет перераспределения электронной плотности на атоме азота аминогруппы и большей окислительной способности, связанной с большим числом нитрогрупп, в качестве модельного соединения был изучен первичный амин:

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, называемый далее «оксиамином».

Работа посвящена изучению вопросам защиты металла в кислых растворах (20% HCl , 1н. и 2н. Растворах H_2SO_4) на стальных образцах (Ст.3) с использованием потенциодинамического и гравиметрического методов (табл. 1).

По изменению стационарного потенциала электрода (ΔE) и наклону таффелевских участков поляризационных кривых, выражающих степень затрудненности протекания электродных реакций, определены катодная и анодная поляризуемости (b_k и b_a). Скорость растворения металла определяли по плотности тока (электрохимическая скорость – K_n) и по потере масса образца (гравиметрическая скорость – $K_{гр}$), по которым рассчитывали соответствующие коэффициенты ингибирования (γ_n и $\gamma_{гр}$).

Вычисленные на основании экспериментальных данных кинетические характеристики растворения образцов стали Ст.3 в кислых растворах с добавлением ингибирующих добавок свидетельствуют о том, что и чистый «оксиамин», и смолистые отходы, растворенные в кислоте, относятся к ингибиторам смешанного типа при смешанном контроле, так как наблюдается увеличение поляризуемости анодных и катодных процессов как в чистой кислоте (фоновый раствор), так и в растворе кислоты с

используемыми добавками. Кроме этого, в зависимости от концентрации последние могут как ингибировать, так и стимулировать коррозию железа.

Таблица 1 – Кинетические характеристики растворения металла в растворах кислот с ингибирующими добавками

№	C. % • 10 ⁻³	Потенциодинамические исследования						Гравиметр. Исследования	
		–E _{ст} , мВ	ΔE _{ст} , мВ	K _п •10 ⁴ , А/см ²	B _к	B _а	γ _п	K _{гр} •, г/м ² •час	γ _{гр}
20% раствор HCl с добавлением нитроаминосодержащих отходов									
1	1100	110	102	23,70	0,188	0,124	0,53	15,34	0,50
2	440	130	82	6,92	0,182	0,139	1,82	7,65	1,12
3	170	160	52	4,79	0,197	0,096	2,63	5,89	1,45
4	70	180	32	8,32	0,228	0,095	1,51	4,68	1,82
5	28	215	–3	13,80	0,226	0,117	0,91	6,89	1,24
6	2,8	218	–6	20,89	0,160	0,121	0,60	11,84	0,72
7	0,56	221	–9	15,50	0,167	0,120	0,81	13,99	0,61
8	0,14	220	–8	13,34	0,182	0,114	0,94	15,35	0,56
9	0	212	–	12,58	0,167	0,125	1,00	8,53	1,00
1н раствор серной кислоты с добавлением «оксиамина»									
1	10,0	215	45	7,90	0,143	0,038	0,67	14,64	0,43
2	4,0	234	26	4,17	0,143	0,046	1,27	3,24	1,95
3	1,6	232	28	5,01	0,148	0,046	1,06	4,36	1,45
4	0,64	244	16	5,37	0,148	0,053	0,99	11,22	0,56
5	0,00	260	–	5,31	0,125	0,067	1,00	6,33	1,00
2н раствор серной кислоты с добавлением оксиамина									
1	10,0	140	110	12,59	0,450	0,110	0,36	–	–
2	4,0	200	50	5,23	0,300	0,125	0,87	–	–
3	1,6	215	45	3,31	0,250	0,133	1,38	–	–
4	0,64	260	–10	4,57	0,200	0,200	1,00	–	–
5	9,00	250	–	4,57	0,167	2,00	1,00	–	–

Наложение зависимостей коэффициента ингибирования (γ) от $-\lg C$, полученных двумя независимыми методами, позволило определить интервал концентраций, где добавка ведет себя как ингибитор коррозии (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л для «оксиамина» или от 0,035 масс.% до 0,55масс.%. для нитроаминосодержащих отходов).

МИКРОСТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_z$ В ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОМ СОСТОЯНИИ

*Стречень А. С., Семенова Е. М., Ляхова М. Б., Пастушенков Ю. Г.,
Иванова А. И., Карпенков А. Ю.*

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: semenova.em@tversu.ru

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования ТвГУ в рамках государственного задания по научной деятельности (проект FEMS-2020-0007)

Сплавы $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_z$ имеют сложную гетерогенную структуру, которая реализуется как на микро-, так и на наноуровне. Постоянные магниты (ПМ) на их основе применяются при создании оборудования, работающего при относительно высоких температурах потому, что они обладают высокой температурой Кюри и слабой температурной зависимостью остаточной намагниченности [1, 2]. Благодаря серии термических обработок в этих материалах формируется наноструктура, обеспечивающая высокие потребительские свойства ПМ на их основе. Информация об условиях формирования высококоэрцитивного состояния и механизмах коэрцитивности является крайне важной при оптимизации свойств известных магнитных материалов и разработке новых.

В данной работе исследуется микро- и наноструктура сплавов $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_z$ в высококоэрцитивном состоянии. Микроструктура сплавов выявлялась методами оптической и растровой электронной микроскопии, а наноструктура методами АСМ. На рис. 1 показана типичная наноструктура зерна сплава с высокой коэрцитивной силой. Размер ячеек в среднем составил 100 нм. Показано, что термические обработки влияют главным образом не на микроструктуру сплава, а на его структуру на наноуровне. Данные о структуре сопоставляются с результатами измерений.

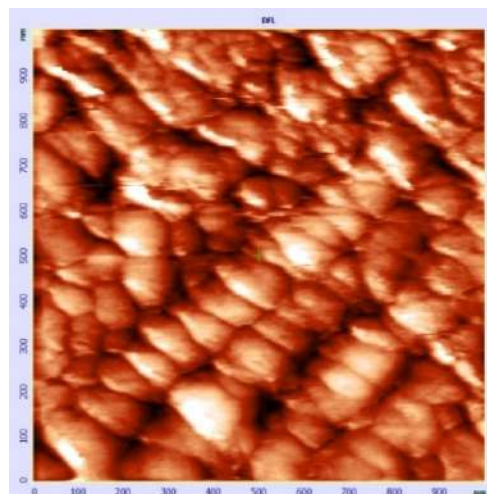


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности зерна сплава, подвергнутого изотермическому отжигу (1x1 мкм)

1. *Liu S.* Sm-Co high-temperature permanent magnet materials // Chin. Phys. B. 2019. V. 28, No 1. 017501.

2. Sepehri-Amin H., Thielsch J., Fischbacher J., Ohkubo T., Schrefl T., Gutfleisch O., Hono K. Correlation of microchemistry of cell boundary phase and interface structure to the coercivity of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{Fe}_{0.100}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.028})_{7.19}$ sintered magnets // Acta Materialia. 2017. V. 126. P. 1–10.

РАЗЛИЧНЫЕ СЦЕНАРИИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОКАПЕЛЬ И СПЕКАНИЯ НАНОЧАСТИЦ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© Талызин И. В., Самсонов В. М.

Тверской государственный университет, Россия

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности

Коалесценция Лифшица-Слезова отвечает одному из случаев коалесценции в жидкой среде. Однако, возможны и другие случаи такого рода коалесценции/спекания, в том числе на наномасштабах. Методом молекулярной динамики (МД) нами было проведено сравнительное моделирование процессов спекания/коалесценции двух наночастиц Ni, находящихся в вакууме и помещённых в матрицу другого металла: Pb, Cu и Al. Обнаружено, что степень спекания наночастиц Ni в вакууме существенно выше, чем в матрице другого металла (рис. 1).



Рис. 1. Центральные сечения дочерних наночастиц, образовавшихся при спекании двух наночастиц Ni, содержащих 3000 атомов, в течение 1 нс при $T=600$ в вакууме (а) и в матрице Cu (б)

Установлено, что спекание/коалесценция наночастиц одного металла, находящихся в матрице другого металла, возможна, только если поверхностные энергии этих металлов сильно различаются. В противном случае при низких температурах спекание практически не происходит, а при более высоких температурах наночастицы быстро разрушаются за счет диффузии. Проведенные нами МД эксперименты показали, что

наночастицы Ni спекаются в матрице Pb (рис. 2, *а*), но практически не спекаются в матрице Cu и Al, (рис. 2, *б, в*). При температурах, превышающих температуру плавления матрицы, процесс диффузионного распада наночастиц Ni, помещённых в матрицу Cu или Al, резко ускоряется, и при этом наблюдается их взаимное отталкивание (рис. 2, *в*). В противоположность этому, наночастицы Ni, помещенные в жидкую матрицу Pb, полностью объединяются и при этом их диффузионного распада не происходит, поскольку этот процесс полностью подавляется процессом атомной сегрегации.

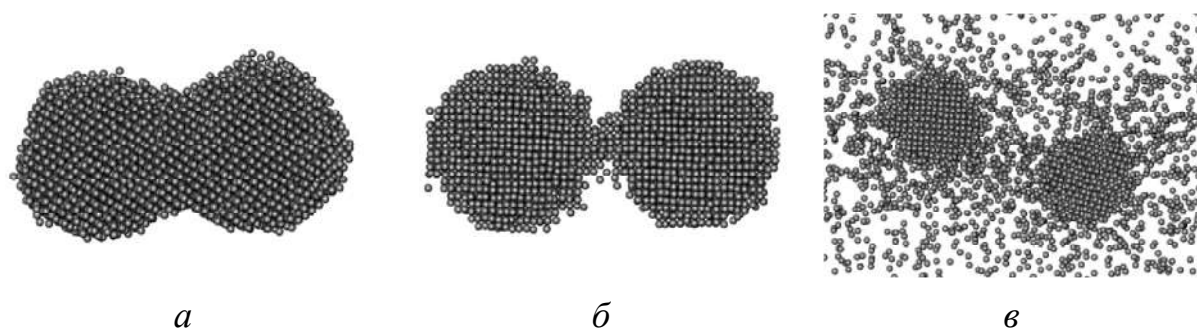


Рис. 2. Центральные сечения дочерних наночастиц, образовавшихся при спекании двух наночастиц Ni, содержащих 3000 атомов, при $T=1000$ К спустя 1 нс в матрице Pb (*а*), Cu (*б*) и спустя 0,5 нс в матрице Al (*в*) (показаны только атомы Ni)

Также методом МД с использованием потенциала Леннарда-Джонса нами было проведено моделирование процесса коалесценции/спекания нанок капель/наночастиц этана. На протекание этого процесса оказывают существенное влияние присутствующие в такой системе молекул пара этана, которые, испаряясь с поверхности нанок капель и наночастиц, приводят их, изначально неподвижных, в состояние броуновского движения. Именно за счёт этого броуновского движения и происходят столкновения наночастиц/нанок капель и их последующее спекание/коалесценция (рис. 3).

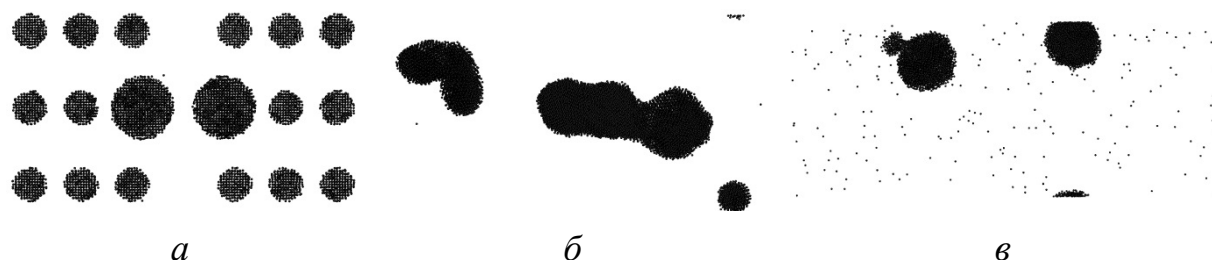


Рис. 3. Мгновенные конфигурации системы, состоящей из двух наночастиц этана, содержащих по 3043 атомов каждая и 16 наночастиц этана, содержащих по 531 атому каждая. *А* – начальная конфигурация, *б* – после 10 нс релаксации при $T=90$ К, *в* – после 10 нс релаксации при $T=120$ К

Если же вокруг близко расположенных наночапель этана создать пересыщенный пар, то этот пар будет конденсироваться на них и приталкивать их друг к другу по механизму, предложенному Ж. Л. Лесажем (рис. 4).



Рис. 4. Мгновенные конфигурации системы, состоящей из двух наночастиц этана, содержащих по 3043 атомов каждая и 1410 атомов пересыщенного пара этана. *а* – начальная конфигурация, *б* – после 10 нс релаксации при $T = 70$ К

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ОБУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ СТУДЕНТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО ВУЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ EDUCATIONAL VISUAL DATA MINING

Ташкинов Ю. А., Шевченко О. Н., Сохина С. И., Малинина З. З.
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры», Украина
E-mail: chemistry@donnasa.ru

13 декабря 2012 года произошло обрушение строящегося здания в Таганроге; в сети есть видео с изображением здания буквально за считанные часы до чрезвычайной ситуации. Если мы имели бы возможность прогнозирования ЧС в реальном времени, в ходе получения новых данных, то подобных катастроф можно было бы избежать. В ходе профессиональной подготовки инженеров-строителей проблема предсказания неудач не стоит так же остро, как в ходе их дальнейшей работы. Но всё же лучше спрогнозировать проблемы в обучении заранее, чем на этапе получения неудовлетворительной оценки на экзамене.

Физическая химия занимает важное место в профессиональной подготовке студентов, которые обучаются по профилям подготовки «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций» и «Автомобильные дороги», относится к обязательной части учебного плана и формирует две общепрофессиональные и одну профессиональную компетенции.

В зарубежной практике всё чаще применяют технологию Educational Data Mining [2] с целью прогнозирования образовательных результатов студентов, однако, успехи по физической химии в отечественной литературе на данный момент ещё не моделировались. Мы использовали разработанную ранее технологию Visual Mining [1] для дифференцированного обучения физической химии ряда студентов, обучающихся по направлению подготовки «Строительство». Для этого собрали информацию об оценках студентов академической группы по ряду тем курса «Химия», который они изучали на первом курсе, и от знания которых зависит результат изучения курса «Физическая химия». Психологи обратили внимание, что лучше всего люди воспринимают числовую информацию, если она представлена визуально: в виде графика, диаграммы, схемы и т.п. Но первое место среди визуальных форм занимает опознавание лиц. Американский математик Г. Чернов воспользовался этой особенностью, и в 1973 году разработал одно из популярных сейчас направлений интеллектуальной обработки данных – пиктограммы «Лица Чернова». Разные наблюдения схематично представляются в виде человеческих лиц. При этом выбранные переменные соответствуют конкретным элементам (чертам) лица, например, длине носа, углу наклона бровей, ширине лица, изгибу рта и т.п. В качестве рабочего инструмента выбрали программный комплекс Statistica. *Ширина лица* отражает балл студента по теме «Термохимия и основы термодинамики», *уровень расположения уха* – среднюю оценку по темам «Свойства растворов неэлектролитов и электролитов», «Гидролиз солей», «Дисперсные системы», *высота средней части лица* – оценку по темам «Химическая кинетика и химическое равновесие», *верхняя часть лица* отображает достижения студента-строителя по «Окислительно-восстановительным реакциям и электрохимическим процессам». Кривизна рта характеризует экзаменационный балл студента по курсу «Химия»: если студент получил четвёрку, он «улыбается», если получил «отлично» – улыбается значительно шире, если достиг только удовлетворительного результата – начинает «грустить».

Видим, что при разбиении группы на подгруппы для прохождения лабораторного практикума, эффективнее в первую подгруппу взять студентов, обведённых рамкой, а во вторую – оставшихся.

Провели сравнение экзаменационных оценок разбитого таким образом потока студентов по курсам «Химия» и «Физическая химия», и обнаружили, что повысилась успеваемость всех студентов. Средний прирост успеваемости составил 5,3%. Следовательно, технология Visual Mining (пиктограммы «Лица Чернова») является эффективным средством педагогического прогнозирования образовательных результатов в ходе изучения курса «Физическая химия».

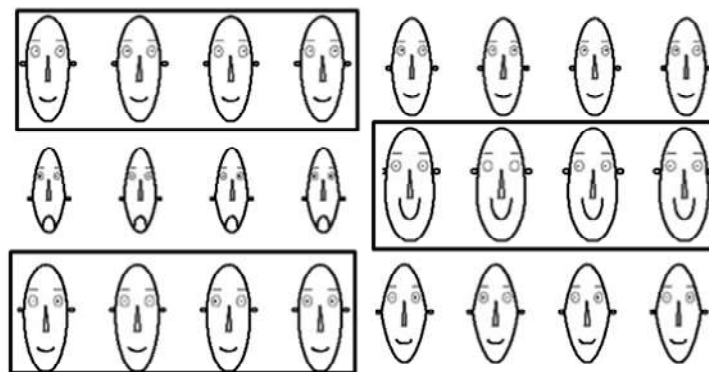


Рис. 1. Пиктограмма «Лица Чернова» для разбиения группы на подгруппы.

1. *Коляда М. Г., Ташкинов Ю. А.* Реализация элементов дифференцированного обучения в математике с использованием пиктограмм «Лица Чернова» // Дидактика математики: проблемы и исследования: международный сборник научных работ. Донецк, 2019. Вып. 49. С. 73–82.

2. *Ташкинов Ю. А.* Обзор возможностей Education Data Mining, как эффективного средства педагогического прогнозирования в профессиональном образовании // Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. Т. 6. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2019. С. 317–319.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИГОНОВ ТКО С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЁКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

*Тимченко А. В.¹, Плешанов И. М.², Белорус А. О.³, Шеримов Д.³,
Кошевой В. Л.⁴, Агафонова Д. С.³*

¹ Балтийский Федеральный университет имени И. Канта, Калининград, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова, Россия

⁴ Санкт-Петербургский горный университет, Россия
E-mail: pim93@mail.ru

Объекты размещения твердых коммунальных отходов (ТКО) представляют значительную опасность для окружающей среды и здоровья человека.

И если на действующих полигонах ТКО осуществляется постоянный контроль за их состоянием со стороны человека, то на закрытых свалках такого контроля нет. Между тем свалки подвержены частым пожарам.

Возгорания мусора способствуют протеканию на полигонах ТКО неконтролируемых физико-химических и биохимических процессов, продуктами которых являются многочисленные токсичные вещества [2, 5]. В процессе горения ТКО в окружающую среду выделяются такие соединения, как диоксины, фураны, фенолы; при низкотемпературном горении пластиков в воздух попадают ядовитые вещества, например, диоксид азота, вызывающий раздражение дыхательных путей [1]. Нередко такие вещества распространяются до селитебных зон.

Указанная проблема актуальна и для Калининградской области: только летом 2019 года в органы исполнительной власти поступило множество сообщений о горении на закрытых свалках вблизи пос. Долгоруково Багратионовского городского округа и в г. Светлом, сопровождающихся жалобами на ухудшение самочувствия.

Всего в регионе вблизи практически каждого относительно большого населенного пункта имеется закрытая свалка. Большинство таких объектов на сегодняшний день не рекультивировано и продолжает оказывать негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду, которое значительно усиливается во время пожаров на них.

В этой связи особое значение имеет оперативность обнаружения возгораний на полигонах ТКО, что, в свою очередь, является необходимым условием для своевременной локализации пожаров.

Эффективным средством обеспечения безопасности полигонов ТКО могут стать оптические датчики, применяемые для контроля температуры и детектирования электрической искры.

Для датчиков в качестве чувствительного элемента используются стекла различного состава. Стекла, использованные в данной работе, были синтезированы методом ионного обмена. В данном случае стекло помещают в расплав, содержащий соль соответствующего металла AgNO_3 . В процессе ионного обмена в приповерхностном слое стекла ионы щелочных металлов заменяются на ионы серебра. Часть ионов серебра восстанавливается за счёт захвата электронов с дефектов сетки стекла и за счет взаимодействия с гидроксильными группами адсорбированной воды, которая присутствует в приповерхностных микротрещинах стекла [3].

Главной характеристикой таких чувствительных элементов является квантовый выход люминесценции [4, 6]. Были разработаны методы детектирования искры и контроля температуры с помощью люминесценции. Для исследования таких датчиков была синтезирована серия образцов, которые представляют оксифторидные стёкла с молекулярными кластерами серебра, квантовый выход люминесценции которых достигает более 60%.

Преимуществом рассматриваемых датчиков является их невосприимчивость к электромагнитным помехам – они могут использоваться там, где использование электрических датчиков ограничено условиями эксплуатации, в том числе полигонах ТКО.

1. *Алешина Т. А.* Причины возгораний на свалках ТБО // Вестник МГСУ. 2014. № 1. С. 119–124.

2. *Садовников П. В., Куркина М. В.* Актуальность изучения микрофлоры почвогрунтов вблизи полигонов ТБО (на примере Калининграда) // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Сер.: Естественные и медицинские науки. 2013. № 7. С. 21–26.

3. *Сидоров А. И.* Молекулярные кластеры металлов и полупроводников: синтез, свойства, применение: учеб. Пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2018. 97 с.

4. *Pleshanov I. M., Agafonova D. S., Belorus A. O., Pastukhov A. I., Sherimov D.* Study of Oxyfluoride Glasses with Silver Molecular Clusters for Application in Sensoric and Optoelectronics // 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EexPolytech). 2018. P. 275–278.

5. *Powell J., Townsend T., Zimmerman J.* Estimates of solid waste disposal rates and reduction targets for landfill gas emissions // Nature Climate Change. 2016. № 6. P. 162–165.

6. *Sherimov D., Belorus A. O., Agafonova D. S., Gorchakov O. I., Pleshanov I. M.* Investigation of Oxyfluoride Glasses with Ag Clusters and Sm Ions on Temperature Sensitivity Sensory Applications // Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019. 2019. P. 917–919.

КИНЕТИКА АВТООКИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРОГАЛЛОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Тихонов И. В., Бородин Л. И.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, Россия

E-mail: tikhonoviv.ysu@gmail.com

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00644

Известно, что полифенолы в водной среде окисляются кислородом воздуха. Данный процесс, протекающий с образованием радикалов HO_2^\bullet , может снижать эффективность антиоксидантного действия полифенолов. Так, производные пирогаллола не ингибируют окисление метиллинолеата

в мицеллах при рН 7,4. В настоящей работе исследована кинетика автоокисления полифенолов по поглощению кислорода в данном процессе.

Скорость окисления полифенолов при рН 7,4 нелинейно возрастает с ростом их концентрации. Спрямление зависимостей в координатах уравнения (1) позволяет получить порядок реакции по фенолу: 0,7–0,8 для пирогаллола (при рН 7,4–8,0) и 0,8 для галловой кислоты. В аналогичных условиях при рН 7,4 пропилгаллат окисляется с существенно меньшей скоростью, а пирокатехин, ванильная, протокатеховая и кофейная кислоты вообще не окисляются. Таким образом, автоокисление производных пирогаллола протекает значительно быстрее, чем для остальных классов фенолов, и объясняют отсутствие у них антиоксидантных свойств при рН 7,4.

$$\text{Lg } W = \text{lg } k' + n \text{lg } C \quad (1)$$

$$1/C = 1/C_0 + k_{\text{эф}} t \quad (2)$$

Скорость поглощения кислорода при автоокислении пирогаллола возрастает с увеличением его концентрации. Общий порядок реакции автоокисления определяли при равных начальных концентрациях (0,2 мМ) пирогаллола и кислорода (рис. 1). Кинетические кривые хорошо спрямляются в координатах кинетического уравнения второго порядка (2), позволяя определить значения эффективных констант скоростей автоокисления $k_{\text{эф}}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$): 1,7 (рН 7,4), 9,6 (рН 8,0), 60,6 (рН 8,6). Величина $\text{lg } k_{\text{эф}}$ линейно зависит от рН раствора, а тангенс угла наклона данной зависимости 1,3 соответствует формальному порядку реакции по ионам OH^- (отражает влияние рН на эффективную константу скорости).

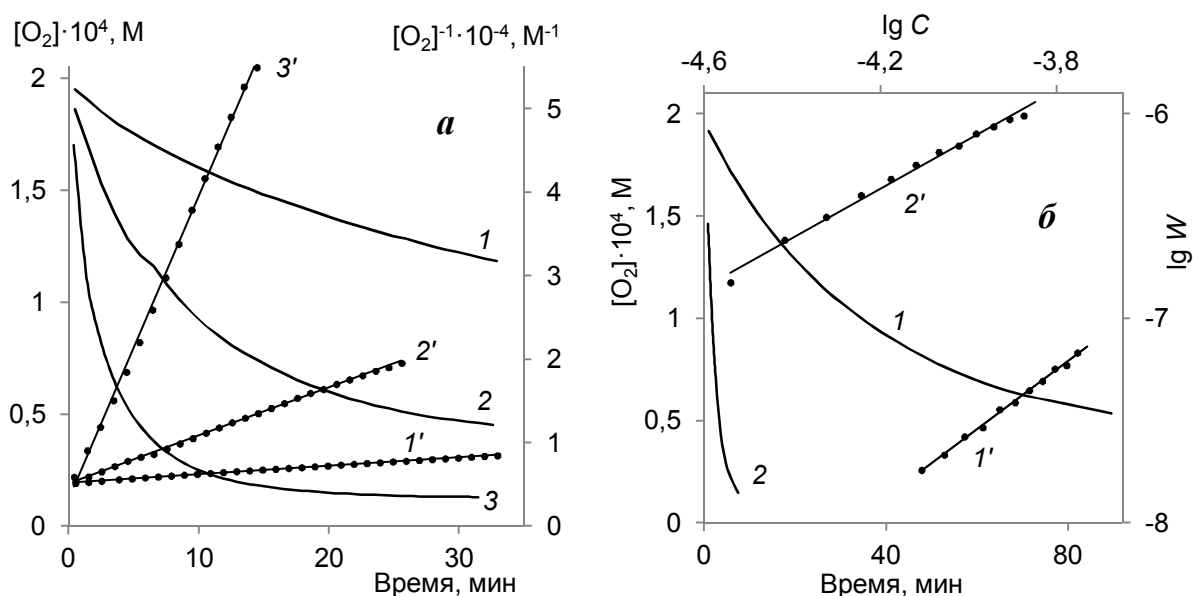
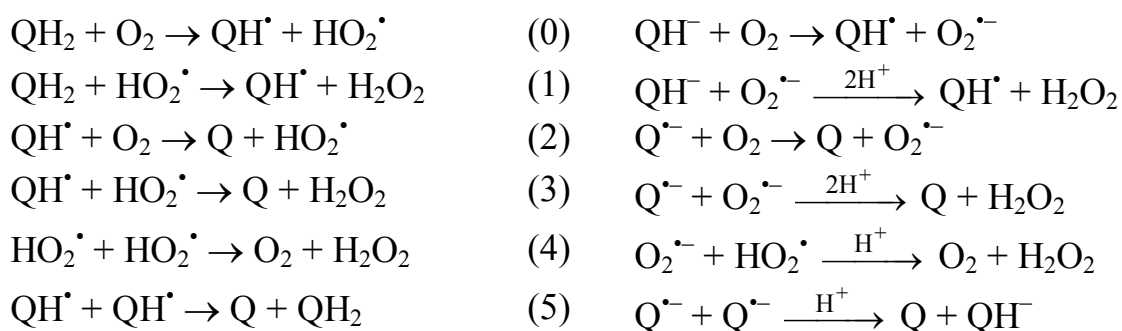


Рис. 1. Кинетики поглощения кислорода при автоокислении 0,2 мМ (а) и 1,0 мМ (б) пирогаллола при рН 7,4 (1), 8,0 (2), 8,6 (3), а также их анаморфозы в координатах уравнений (2) и (1) соответственно.

Для определения частного порядка реакции по кислороду была исследована кинетика поглощения O_2 в избытке фенолов (рис. 1, а). По кинетическим кривым в отдельные интервалы времени были определены средние скорости поглощения кислорода W , после чего построены зависимости (рис. 1, б) в координатах уравнения (1). Поскольку расходом фенолов в данном случае можно пренебречь, тангенс угла наклона данных зависимостей соответствует частному порядку реакции по O_2 . Для пирогаллола он составил 1,4 (рН 7,4) и 1,2 (рН 8,0); для галловой кислоты 1,1 (рН 7,4). Сумма частных порядков по фенолу и кислороду во всех случаях составляет $2,0 \pm 0,1$ (совпадает с общим порядком реакции).

Механизм автоокисления полифенолов можно описать схемой:



Из данной схемы следует уравнение для скорости автоокисления:

$$W = k_0^{0,5} k_1 [QH_2]^{1,5} [O_2]^{0,5} \left(k_4 + k_3 \frac{k_1 [QH_2]}{k_2 [O_2]} + k_5 \left(\frac{k_1 [QH_2]}{k_2 [O_2]} \right)^2 \right)^{-0,5}$$

В этом уравнении константы скорости отдельных стадий представляют собой эффективные значения, учитывающие протекание реакции по радикальному и ион-радикальному путям (с учетом диссоциации QH_2 , QH^\bullet и HO_2^\bullet). Поскольку $n(QH_2) = 0,7 - 0,8$, а $n(O_2) = 1,1 - 1,4$, окисление производных пирогаллола происходит по цепному механизму с преимущественным обрывом цепей по реакциям (3) и (5). Формальный порядок реакции по $[OH^-]$, равный 1,3, может объясняться как возрастанием эффективных значений $k_0 - k_2$ при увеличении рН (вследствие большего вклада ион-радикальных процессов), так и уменьшением скорости обрыва цепей. Например, эффективное значение k_4 с ростом рН на единицу уменьшается на порядок.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА БИОПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕРАХ ГЛЮКОЗООКСИДАЗОЙ

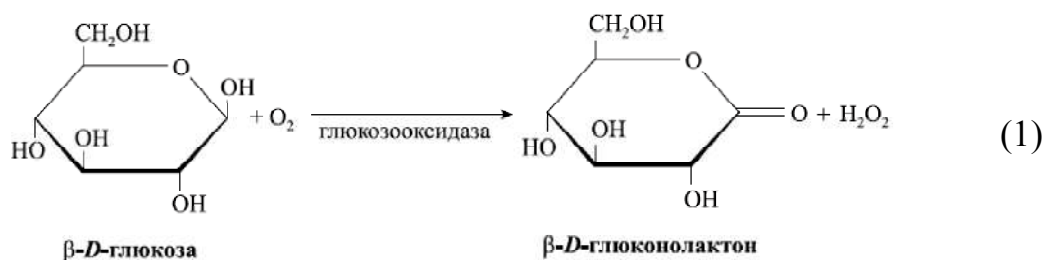
Тихонов Б. Б., Стадольникова П. Ю., Сидоров А. И.

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
Россия

E-mail: tiboris@yandex.ru

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 18-08-00424) за финансовую поддержку

Глюкозооксидаза (К.Ф. 1.1.3.4) – фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий окисление β -D-глюкозы до D-глюконо- δ -лактона (δ -глюконо-1,5-лактона) и H_2O_2 с использованием молекулярного кислорода в качестве акцептора электронов [1]:



Существует несколько подходов к изучению кинетических закономерностей данной реакции, которые в основном базируются на определении количества образующегося в реакции пероксида водорода [2].

Определение активности иммобилизованной глюкозооксидазы также связано с достаточно серьезными трудностями. Гетерогенность взаимодействия вносит погрешность в расчет кинетических параметров любыми возможными способами. В связи с этим, метод определения должен быть максимально экспрессным для исключения взаимодействия продуктов реакции – D-глюконо- δ -лактона и H_2O_2 с матрицей носителя.

Для иммобилизации глюкозооксидазы были синтезированы микросферы из альгината натрия. 10 мл раствора 1,5%-ного раствора альгината натрия по капле через шприц вносили в 100 мл 1,5%-ного раствора хлорида кальция, в результате чего образовывались микросферы диаметром 2–2,5 мм. Они выдерживались в растворе 2 минуты, после чего промывались дистиллированной водой. Полученные микросферы выдерживались в течение 12 часов в 50 мл раствора, содержащего 0,394 г карбодиимида и 0,144 г N-гидроксисукцинимиды. Далее они были промыты дистиллированной водой, выдержаны в течение 6 часов в растворе глюкозооксидазы (25 мг в 50 мл фосфатного буферного раствора

с $pH = 6,0$), снова промыты дистиллированной водой и хранились до проведения экспериментов в холодильнике при температуре 3 ± 1 °С.

Для определения активности микросферы с нанесенной глюкозооксидазой были смешаны с 40 мл раствора глюкозы (2,2 ммоль/л) и проведена реакция окисления при постоянном перемешивании при температуре 25 °С в течение 120 минут с периодическим отбором 10 мкл реакционной смеси микропипеткой и проведением реакции в кювете спектрофотометра согласно методу [2]. Значения оптической плотности реакционной смеси были пересчитаны в концентрации пероксида водорода по калибровочному графику. Ход реакции представлен на рис. 1.

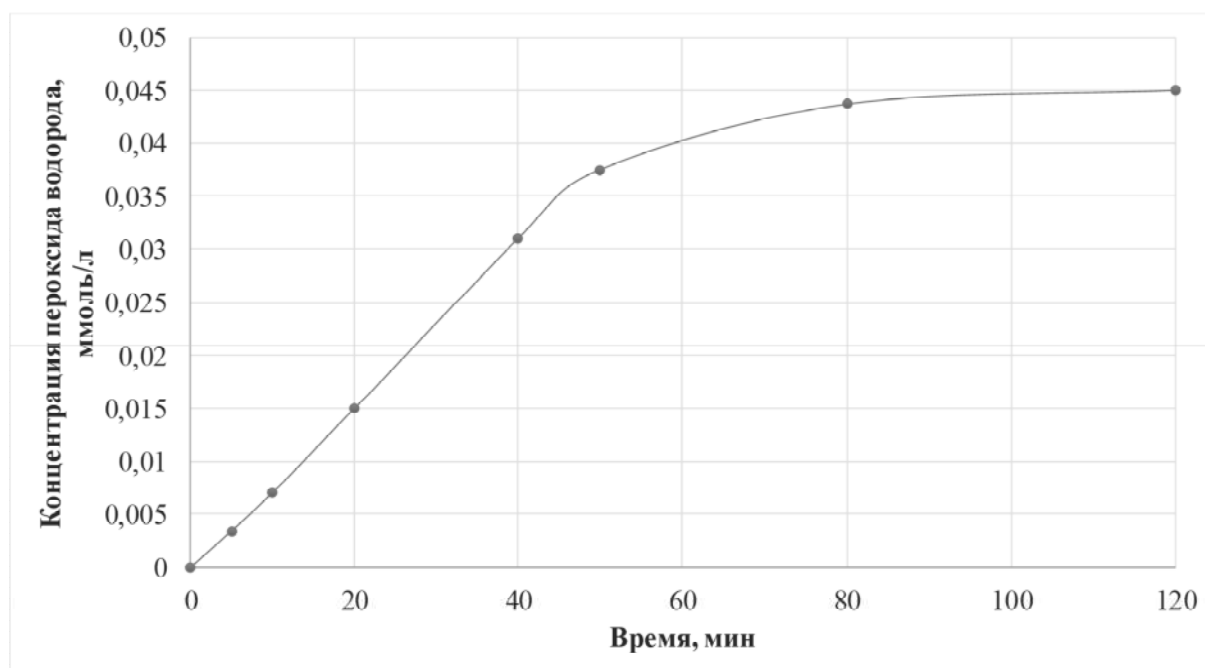


Рис. 1. Ход реакции окисления глюкозы иммобилизованной глюкозооксидазой в виде изменения концентрации пероксида водорода во времени

Из кинетических данных, полученных при различных начальных концентрациях β -D-глюкозы, были рассчитаны начальные скорости реакций (V_0) и параметры уравнения Михаэлиса – максимальная скорость реакции (V_m) – 0,0045 ммоль/л·с и константа Михаэлиса (K_M) – 0,015 ммоль/л.

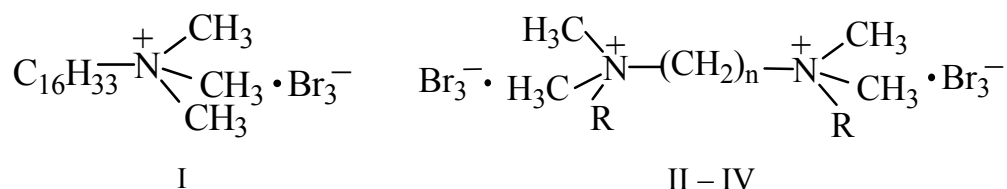
1. Bankar S., Bule M, Singhal R., Ananthanarayan L. Glucose Oxidase – An Overview // Biotechnology advances. 2009. 27. 489–501.
2. Тихонов Б. Б., Стадольникова П. Ю., Сидоров А. И., Сульман Э. М. Метод определения активности глюкозооксидазы // Сборник трудов девятой международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика. Тверь, 2019. С. 336–337.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ПРОТИВОИОНОМ В ПРОЦЕССАХ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС

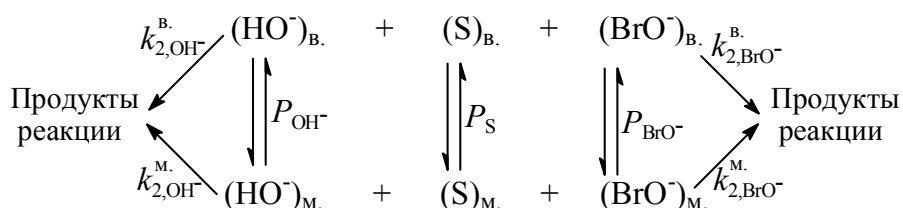
Туровская М. К., Прокопьева Т. М., Михайлов В. А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, Украина
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Исследование твердофазных носителей брома раскрывает новые возможности применения этих реагентов в органических превращениях: бромирование, окисление, циклизация, раскрытие цикла, реакции замещения, гидролиза. Четвертичные аммониевые трибромиды находят применение в органическом синтезе в качестве бромирующих агентов. Перспективность исследования дибромброматов ПАВ: цетилтриметил-аммония (I), этандиил-бис-диметилдодециламмония (II, R=C₁₂H₂₅, n=2), этандиил-бис-диметилтетрадециламмония (III, R=C₁₄H₂₉, n=2), бутандиил-бис-диметилтетрадециламмония (IV, R=C₁₄H₂₉, n=4) в реакциях расщепления 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС), диэтилфосфорной (НФДЭФ) и 4-толуолсульфоновой (НФТС) кислот состоит в том, что в водных растворах эти ПАВ диссоциируют с образованием трибромид-аниона Br₃⁻, который в зависимости от кислотности среды образует бромид- и гипобромит-анионы, бромноватистую кислоту и формирует мицеллярную псевдофазу.



Полагая, что как в воде (в.), так и в мицеллярной псевдофазе (м.) разложение субстратов (S) происходит по двум параллельным маршрутам – щелочной гидролиз и взаимодействие с анионом BrO⁻, общая схема процесса может быть представлена в виде:



Константы $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B.}}$, $k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{B.}}$ и $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M.}}$, $k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{M.}}$, л/(моль·с) характеризуют нуклеофильность гидроксид- и гипобромит-ионов, коэффициенты P_{S} , P_{BrO^-} и P_{OH^-} описывают распределение субстрата и реагентов, соответственно, в воде и мицеллярной псевдофазе. Количественные закономерности разложения субстратов с учетом распределения субстрата, гипобромит- и гидроксид-ионов описаны в рамках псевдофазной распределительной модели (табл. K_{S} , K_{BrO^-} , л/моль – константы связывания субстрата и BrO^- -иона).

Таблица – Кинетико-термодинамические параметры процесса разложения эфиров BrO^- -ионом; вода, 25 °С

Субстрат	ПАВ	$k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{M.}}$	K_{S}	K_{BrO^-}
НФДЭФС pH=11,10	I	0,080	900	42
	II	0,075	200	40
	III	0,050	300	55
	IV	0,085	210	45
НФДЭФ pH=11,70	I	0,012	800	43
	II	0,0035	220	40
	III	0,008	310	60
	IV	0,004	200	50
НФТС pH=11,50	I	0,016	1800	25
	II	0,006	1900	45
	III	0,008	3000	60
	IV	0,0085	2200	50
$k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{B.}}$: НФДЭФС = 0,13; НФДЭФ = 0,01; НФТС = 0,015.				

В воде нуклеофильная реакционная способность BrO^- -иона максимальна для реакции расщепления НФДЭФС и сопоставима для эфиров НФДЭФ, НФТС. В мицеллярной псевдофазе изменения величин $k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{M.}}$ по сравнению с $k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{B.}}$ не превышают ~ 2–3 раз; при этом значения $k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{M.}}$ как больше, так и меньше $k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{B.}}$ (см. табл.). Мицеллы ПАВ обеспечивают отличающиеся по своим свойствам области (микроокружение) для различных фрагментов реагирующих молекул и, как следствие, рост или падение нуклеофильности BrO^- -иона. Важнейшим фактором, определяющим величину мицеллярного «катализа», является концентрирование реагентов и, прежде всего, субстрата в мицеллярной псевдофазе. Однонаправленное действие этих факторов – микроокружения и эффективной сольубилизации субстрата – определяют величину мицеллярного «катализа» (ср. K_{S} и $k_{2,\text{BrO}^-}^{\text{M.}}$ в табл.). Действительно,

максимальное увеличение наблюдаемых скоростей реакций разложения ФОС и НФТС отмечено для монокатионного ПАВ (I) (~ в 10^2 раз). Тем не менее, несомненное преимущество дикатионных ПАВ с реакционноспособным противоионом – аномально низкие критические концентрации мицеллообразования ($\sim 10^{-5}$, моль/л), обеспечивающие разложение ФОС при концентрациях ПАВ ~ в 10 раз (и более) низких, чем для монокатионного детергента.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ *трет*-БУТИЛПЕРОКСИЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Туровский Н. А.¹, Туровская М. К.², Баикова М. В.¹

¹ ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, Украина

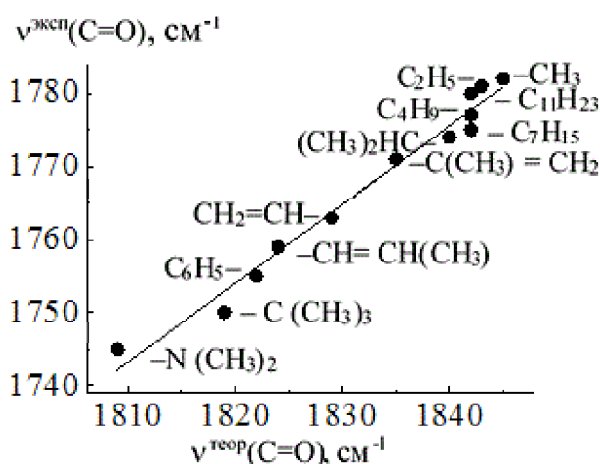
² ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, Украина

E-mail: na.turovskij@gmail.com

Трет-бутилпероксиэфиры карбоновых кислот ($R-C(O)OOC(CH_3)_3$) – эффективные радикальные инициаторы полимеризации виниловых мономеров в массе, растворе, суспензии, высокотемпературного отверждения полиэфирных смол, отверждения эластомеров и акриловых смол. Представлены результаты анализа рассчитанных и экспериментально полученных ИК-спектров *трет*-бутиловых пероксиэфиров карбоновых кислот ($R = -CH_3, -C_2H_5, -C_4H_9, -CH(CH_3)_2, -C(CH_3)_3, -C_7H_{15}, -C_{11}H_{23}, -C_6H_5, -CH=CH_2, -CH=CH(CH_3), -C(CH_3)=CH_2, -N(CH_3)_2$). Положение полосы поглощения пероксидной связи (ν_{-O-O-}) в ряду пероксиэфиров изменяется от 968 до 980 cm^{-1} , величина дипольного момента – в диапазоне

2.66 – 3.10 D. Природа заместителя не оказывает влияния на длину пероксидной связи, которая изменяется от 1.413 до 1.418. Очевидно, карбонильная группа блокирует влияние химического строения заместителя R, связанного с карбонильным атомом углерода, на пероксидную связь пероксиэфиров. Частота валентного колебания карбонильной группы изменяется



от 1809 см^{-1} в $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$ до 1845 см^{-1} в $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$. Химическая структура заместителя ацильного фрагмента пероксиэфиров заметно влияет на положение полосы поглощения карбонильной группы.

Получена линейная зависимость экспериментальных величин ($\nu^{\text{эксп.}}$) от рассчитанных РМ6 методом ($\nu^{\text{теор.}}$) частот нормальных колебаний карбонильной группы пероксиэфиров, которая описывается уравнением линейной регрессии:

$$\nu^{\text{эксп.}}(\text{C}=\text{O}) = (-304 \pm 95) + (1.97 \pm 0.05) \nu^{\text{теор.}}(\text{C}=\text{O}), n=12, R = 0,988$$

Величина масштабирующего множителя для пероксиэфиров в приближении РМ6 метода полуэмпирической квантовой химии 0.9651. Обсуждается математическая модель для прогнозирования частоты валентных колебаний карбонильной группы в ИК-спектрах пероксидных эфиров карбоновых кислот.

КИНЕТИКА АМИДИРОВАНИЯ ЯНТАРНОГО АНГИДРИДА АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Тюрина Т. Г., Крюк Т. В., Кудрявцева Т. А., Лаврова А. И.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, Украина

E-mail: t_tiurina@mail.ru

Амиды карбоновых кислот, в частности, янтарной кислоты, обладают различными видами биологической активности, поэтому их используют при разработках лекарственных препаратов с направленным и комплексным действием [1, 2]. Вместе с тем в литературе отсутствуют данные о закономерностях образования амидов по реакции ангидрида янтарной кислоты и лекарственных веществ (ЛВ), содержащих в структуре ароматическую аминогруппу.

Целью работы было изучение кинетики амидирования янтарного ангидрида (ЯА) сульфаниламидом (СА), анестезином (бензокаином, БК) и прокаинам (новокаина гидрохлоридом, НК).

Амидирование ЯА проводили в интервале температур $60\text{--}82\text{ }^\circ\text{C}$ в среде 1,4-диоксана (ДО), ацетонитрила или в смесевом растворителе ДО– H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (90 : 5 : 5 об.%). Контроль за протеканием реакции осуществляли методом потенциометрического нитритометрического титрования по остаточному содержанию ЛВ в реакционной смеси.

Обнаружено, что при эквимольных содержаниях исходных реагентов для накопления продукта амидирования ЯА характерно наличие индукционного периода (рис. 1), что является признаком автокаталитического механизма процесса, как было установлено ранее для реакций ариламинов с ангидридами карбоновых кислот [3]. Это дает основание для обработки полученных кинетических результатов в рамках подхода [3], с учетом отсутствия обратимости и после интегрирования предложенного дифференциального кинетического уравнения.

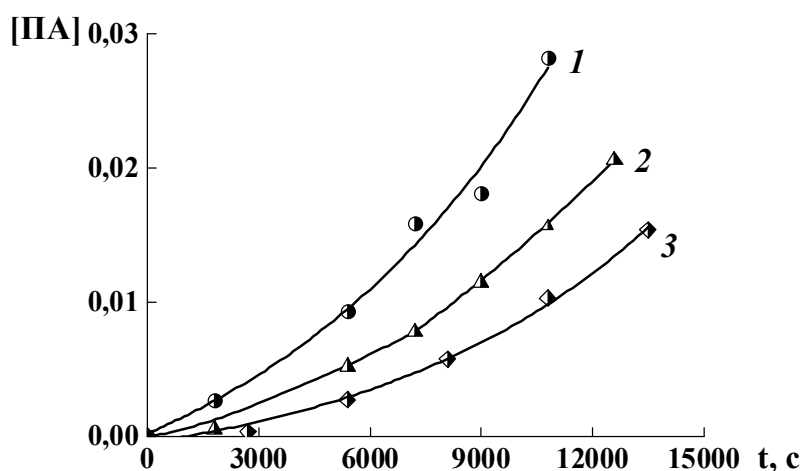


Рис. 1. Зависимость количества полуамида (ПА) от времени для реакции ЯА с БК (1), СА (2), НК (3) при 80 °С. $[ЯА]_0 = [ЛВ]_0 = 0,1$ моль/л

Как оказалось, зависимость в координатах интегрального уравнения

$$\frac{\ln x}{C_0^2} - \frac{\ln(C_0 - x)}{C_0^2} - \frac{1}{(C_0 x - C_0^2)} - t, \text{ ("A" - t)},$$

где x и C_0 – концентрации продукта (ПА) и исходного ЛВ, дает прямую, наклон которой соответствует константе скорости (рис. 2, а). В то же время по истечении индукционного периода изменение количества ЛВ подчиняется закономерностям реакции второго порядка (рис. 2, б).

Величины констант скорости, найденные обоими способами, и рассчитанные по этим данным значения энергии активации реакции представлены в таблице. Можно видеть, что величины E_A и E для БК и СА весьма близки или практически совпадают. Сопоставление результатов для ДО и ацетонитрила (табл.) подтверждает вывод [3] об уменьшении константы скорости реакции с ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

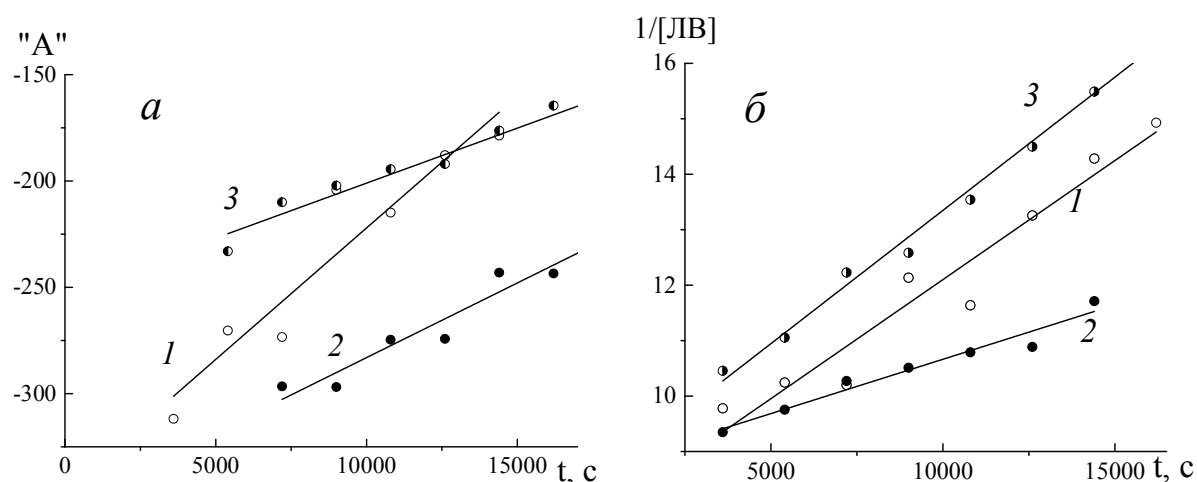


Рис. 2. Зависимости “А” (а) или $1/[\text{ЛВ}]$ (б) от времени для реакции ЯА с БК (1), СА (2) и НК (3) при 70 °С. $[\text{ЯА}]_0 = [\text{ЛВ}]_0 = 0,1$ моль/л

Таблица – Константы скорости (80 °С) и энергии активации реакции аминоксодержащих ЛВ с янтарным ангидридом, найденные для автокаталитической (k_A , E_A) и некаталитической (k , E) модели

Амин	Растворитель	ε	$k_A \cdot 10^2$, л ² /моль ² ·с	$k \cdot 10^4$, моль/л·с	E_A , кДж/моль	E , кДж/моль
БК	ДО	2,2	0,90	5,1	97,8	63,0
	ацетонитрил	38,8	0,60	2,2	—	—
НК	ДО–Н ₂ O–С ₂ Н ₅ ОН	7,3 ¹	1,39	5,0	79,3	25,4
СА	ДО	2,2	0,65	2,2	87,0	62,5

¹ Величину ε для смешанного растворителя рассчитывали, как предложено в [4]

1. Палагина И. А. // Токсикологический вестник. 2018. № 3. С. 27–31.
2. Шахмарданова С. А. и др. // Журнал фундаментальной медицины и биологии. 2016. № 3. С. 16–30.
3. Садовников А. И. // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. 2007. Т. 50, № 5. С. 3–16.
4. Рудаков О. Б. // Журнал физической химии. 1997. Т. 71, № 12. С. 2245–2248.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИТАМИНА В₆ С ГУМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Тюрина Т. Г., Шевчук Н. О.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, Украина

E-mail: t_tiurina@mail.ru

Актуальным направлением в области фармацевтики является создание новых лекарственных препаратов с пролонгируемым действием на основе

системы полимер-лекарство. В таких разработках перспективно использование в качестве полимерных матриц гуминовых кислот, так как они обладают собственной биологической активностью и низкой токсичностью [1]. В качестве лекарственного препарата нами выбран витамин В₆ (пиридоксина гидрохлорид), для которого была установлена возможность взаимодействия с полианионом сополимера малеинового ангидрида и винилацетата [2]. Ранее возможность взаимодействия солей гуминовых кислот с витаминами группы В была изучена методом калориметрического титрования [3].

При введении в раствор гумата натрия (ГН) добавки пиридоксина гидрохлорида величина рН составила 9,2. Оказалось, что переход к среде с рН > 9 сопровождается гипсохромным сдвигом максимумов для всех полос поглощения витамина, наблюдавшихся при рН ≤ 8,8 (рис. 1).

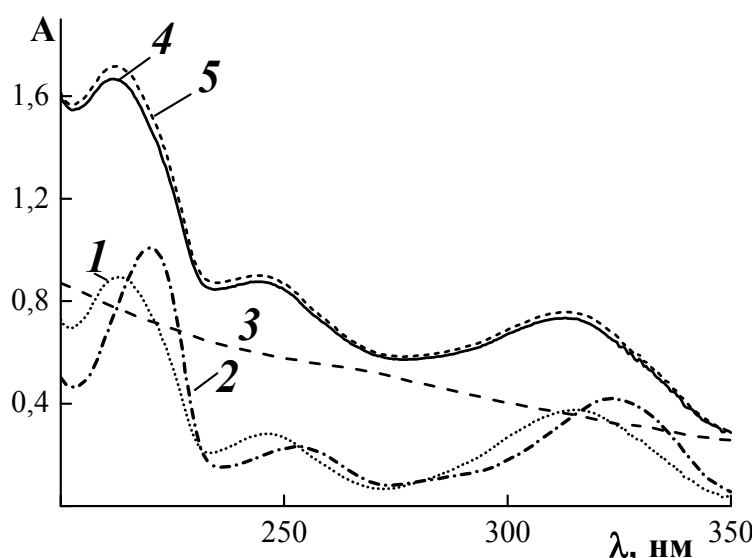


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных растворов В₆ (1, 2), ГН (3), смеси В₆ и ГН (4), суммарный спектр индивидуальных В₆ и ГН (5) при рН = 9,2 (1, 3 – 5) и 8,8 (2).
[В₆] = 3,0 · 10⁻⁴ М (1, 4, 5)
[В₆] = 6,0 · 10⁻⁵ М (2)
[COOH_{ГН}] = 3,01 · 10⁻⁴ М
ℓ = 0,2 см (1, 3 – 5)
ℓ = 1,0 см (2)

Разделение контура спектра на отдельные полосы в программе Origin подтверждает эти смещения в коротковолновую область: для полос 205 и 325 нм на 16 и 6 нм, для остальных полос (217, 253, 290 нм) – на 4,5 нм. Согласно данным [4] при значениях рН ≈ 11 пиридоксин представляет собой О-депротонированный анион (максимум поглощения ~247 нм), а также частично может находиться в цвиттер-ионной форме (200–220 и 325 нм).

Поскольку спектр смеси пиридоксина с гуматом натрия (4) близок по форме к расчетному спектру, полученному суммированием оптических плотностей индивидуальных растворов гумата натрия и пиридоксина (5) при соответствующих концентрациях и рН, для выявления изменений в поглощении витамина было проведено дифференцирование спектра раствора смеси пиридоксина в присутствии ГН и расчетного суммарного спектра (рис. 2).

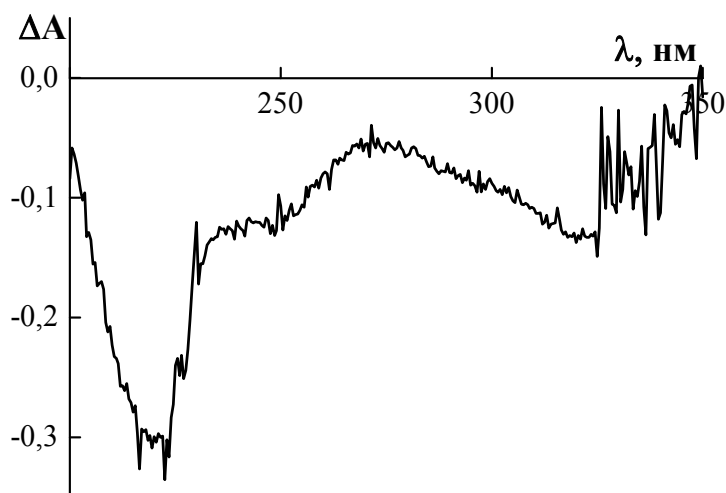


Рис. 2. Дифференцирование спектра раствора смеси В₆ и ГН относительно поглощения растворов В₆ и ГН.
[В₆] = $3,0 \cdot 10^{-4}$ М
[COOH_{ГН}] = $3,01 \cdot 10^{-4}$ М
 $\ell = 0,2$ см

Дифференциальный спектр демонстрирует существенные изменения поглощения пиридоксина в присутствии гумата натрия: умеренный рост оптической плотности для полос 247 нм и 317 нм, соответствующим анионной форме В₆, и значительным ростом при 220 нм. Последнее может свидетельствовать о наличии протонированной формы пиридоксина и ее взаимодействии с полианионом ГН.

Действительно, в растворе не исключено наличие некоторого количества протонированного В₆, о чем свидетельствует наличие плеча при 291 нм, считающегося характеристичным для этой формы. Возможно, связывание этой формы В₆ с кислотными группами гумата сдвигает таутомерное равновесие витамина, что приводит к изменениям оптической плотности для полос, соответствующих его цвиттер-ионной и анионной формам.

1. Федько И. В., Гостищева М. В., Исмадова Р. Р. // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 49–52.

2. Тюрина Т. Г., Шевчук Н. О., Крюк Т. В., Романенко Н. А. // Сб. науч. трудов IX Междунар. науч. конф. «Химическая термодинамика и кинетика». Тверь: ТвГУ, 2019. С. 349–350.

3. Хилько С. Л., Семенова Р. Г. // Химия твердого топлива. 2016. № 6. С. 60–64.

4. Ristilä M., Matxain J. M., Strid Å., Eriksson. L. A. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 16774–16780.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНООБРАБОТКИ СМЕСЕЙ ПОЛИ(N)ВИЛПИРРОЛИДОНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Тюрина Т. Г., Завязкина Т. И., Романенко Н. А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, Украина

E-mail: tatzavyazkina@gmail.com

Гидрофильные полимерные гели (гидрогели) широко применяются в различных областях биомедицины и фармацевтики [1, 2]. Вследствие способности различных молекул диффундировать в гидрогели и из них, сухие или набухшие полимерные гели широко используются в качестве систем доставки лекарственных веществ. Значительная часть биологически совместимых материалов изготавливается с применением поли(N-винилпирролидона) (ПВП) и его сополимеров. Перспективны для практического использования гидрогели на основе ПВП и поли(винилового спирта) [3].

Целью данной работы было изучение влияния механообработки смеси полимеров (ПВС/ПВП) на характеристики гидрогелей, полученных из водных растворов обработанных смесей с применением радикального инициатора персульфата аммония.

Механообработку смесей с соотношением ПВС:ПВП, равном 4:1 и 3:2, проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ (прилагаемая нагрузка 339–550 Н) в течение 2 мин. Растворы смеси полимеров с инициатором выливали на полистирольные подложки и сушили, ступенчато поднимая температуру до 80 °С, затем выдерживали при 100 °С от 0 до 2 ч. После выдержки полученных пленок в воде в течение 20 ч были определены степень набухания (DS), массовая доля геля (G) и равновесное содержание воды (WC).

Обнаружено, что механообработка, в результате которой снижается молекулярная масса полимеров, уменьшает степень сшивки гидрогелей. Так, пленки с соотношением ПВС:ПВП = 3:2 и концентрацией инициатора менее 0,75 мас.% без выдержки при 100 °С растворялись в воде, тогда как пленки аналогичного состава и способа отверждения из полимерной смеси, не подвергавшейся механообработке, образуют набухший гель.

В то же время после прогрева при 100 °С обнаруживается некоторое повышение доли геля в механоактивированных системах. Так, для пленок с соотношением ПВС:ПВП = 3:2 доля геля в образцах с механообработкой несколько выше, чем в образцах без нее (80–97% и 73–88% соответственно). Для пленок с соотношением ПВС:ПВП = 4:1 доля геля в образцах с механообработкой колеблется в пределах 64–90%, без механообработки – 59–87%.

Найдено, что увеличение продолжительности термообработки при 100 °С свыше 1 ч, как и концентрации инициатора более 1 мас.%, не оказывает существенного влияния на характеристики пленок. Однако можно заметить существенное влияние состава полимерной смеси: для образцов с соотношением ПВП:ПВС = 1:4 характерны более высокие степени набухания, чем для образцов с соотношением ПВП:ПВС = 2:3.

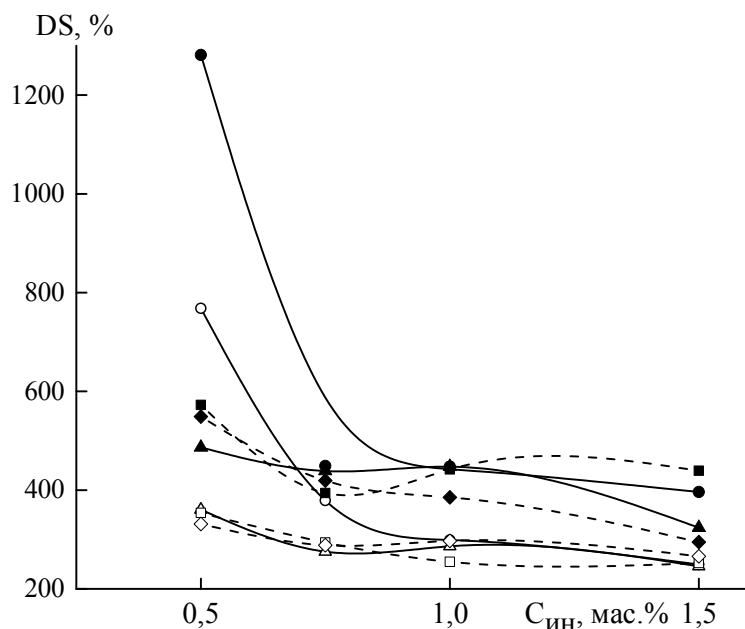


Рис. 1. Зависимость степени набухания от концентрации инициатора для пленок, полученных с предварительной механообработкой (●, ○, ■, □) и без нее (▲, △, ◆, ◇) и термообработкой при 100 °С в течение 1 ч (●, ○, ▲, △) или 2 ч (■, □, ◆, ◇); соотношение ПВП:ПВС 1:4 (●, ▲, ■, ◆) и 2:3 (○, △, □, ◇)

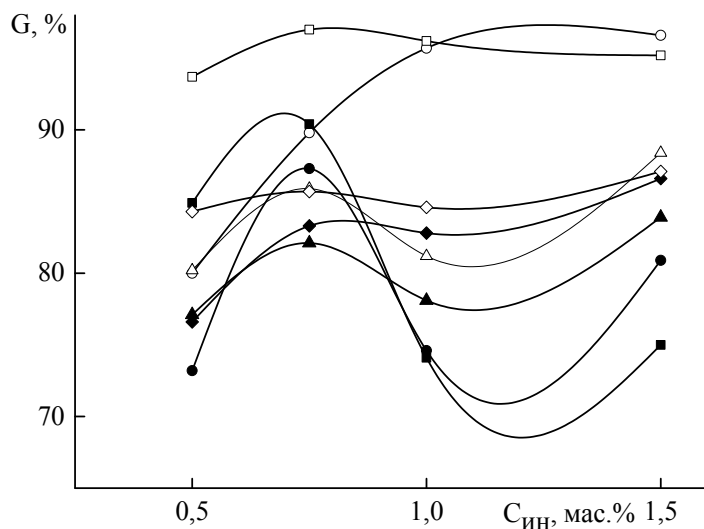


Рис. 2. Массовая доля геля в пленках, полученных с предварительной механообработкой (●, ○, ■, □) и без нее (▲, △, ◆, ◇) и термообработкой при 100 °С в течение 1 ч (●, ○, ▲, △) или 2 ч (■, □, ◆, ◇); соотношение ПВП:ПВС 1:4 (●, ▲, ■, ◆) и 2:3 (○, △, □, ◇)

1. Hoffman A. S. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2012. Vol. 64. P. 18–23.
2. Peppas N. A., Buresa P., Leobandunga W., Ichikawa H. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2000. Vol. 50. P. 27–46.
3. Lakouraj M. M., Tajbakhsh M., Mokhtary M. // Iran. Polym. J. 2005. Vol. 14, No. 12. P. 1022–1030.

О СТРУКТУРНОЙ СТРАТИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

Удовский А. Л.¹

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Москва, Россия

E-mail: audovskiy@imet.ac.ru

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № 19-03-00530*

Анализ результатов квантово-механических расчетов полной энергии и среднего магнитного момента (ММ) в зависимости от объема ферромагнитной оцк фазы Fe позволил ввести понятия парциальных ММ атомов Fe, расположенных на разных координационных сферах (КС) [1]. Была построена статистическая модель, учитывающая анизотропию спиновой плотности для оцк-фазы Fe-(Cr, V, Mo/W) растворов с учетом размерного фактора (РФ). Произведена оценка механической устойчивости на растяжение для основного состояния ОЦК-решетки Fe в бинарных системах Fe-Me, позволившая объяснить наличие протяженной области стабильности ОЦК-растворов в системах Fe-(Cr, V), ограниченной в Fe-(Mo, W) и чрезвычайно малой в системах Fe-(Nb, Ta, Zr). Показано теоретически и подтверждено рентгеновскими экспериментами [2], что учет РФ приводит к возникновению статических смещений (СС) атомов Fe (из узлов идеальной кристаллической решетки) вокруг атома примеси и их влиянию на средний ММ, а также на размер областей когерентного рассеяния (ОКР). Анализ термодинамических данных ΔG_f оксидов иттрия и циркония показал, что стабильность их оксидов в 10–20 раз превосходит устойчивость карбидов и нитридов хрома. Для стабилизации и уменьшения размеров ОКР целесообразно упрочнять ферритовую матрицу химически совместимыми с ней дисперсными оксидными частицами. Термодинамическими расчетами было показано, что ZrO_2 химически совместим с оцк-фазой Fe [3]. Легирование ZrO_2 с использованием Y_2O_3 позволило снизить нижнюю границу температурной области стабильности флюоритной фазы до рабочей температуры ферритных сталей [4]. В связи с этим научный и практический интерес представляет изучение свойств дисперсных частиц нанометрового размера. В данной работе в качестве модельной системы рассматриваются наночастицы Fe и влияние дисперсности на их физические свойства. В работе [5] была предложена модель для наночастиц Fe (и твердых растворов на основе ОЦК Fe), содержащих ядро и поверхностный слой, когерентные друг с другом в виде двухфазной расслаивающейся системы с различными локальными физическими свойствами. Предположена когерентность кристаллических решеток, образованных атомами, расположенными в «поверхностном» слое, и атомами, расположенными в “core” наночастицы, что позволяет

ввести понятия «поверхностной» (квазидвумерной) и объемной (трехмерной) фаз, трактуя их возникновение как расслаивающиеся фазы. Цель наших исследований заключается в установлении взаимосвязи между локальными физическими свойствами (объемный модуль упругости, СС атомов Fe окружающих атом примеси, ПММ атомов Fe, расположенные на разных КС относительно атома примеси) как для “core”-вой составляющей, так и поверхностном слое наночастицы. Такая трактовка позволяет использовать полученное в рамках термодинамики соотношение для теплоемкости двухфазной («поверхностной» и объемной) системы. Принимая во внимание «замороженную» кинетику (в процессе реального проведения эксперимента, равновесие между обеими фазами, как правило, не достигается), при измерении теплоемкости (C_p) в интервале температур от нуля до $T < (1 \div 2)\theta_D$, где θ_D – температура Дебая, C_p двухфазной системы равна сумме C_p обеих фаз с учетом их объемных долей. В общем случае, обе («поверхностная» и объемная составляющая наночастицы) фазы наночастицы могут содержать разную концентрацию примеси. С ростом температуры это соотношение для разных фаз наночастицы может также изменяться. Используя результаты по измерению экспериментальной температурной зависимости C_p [6] и применения модели Дебая как для core («сердцевинной») фазы, так и «поверхностной» фазы) как двухфазных составляющих C_p для наночастиц Fe, полученных размельчением в атмосфере аргона до 20 нм, расчетами [6] были получены разные значения температур Дебая 450K (для core-вой части наночастиц) и 300K для поверхностного слоя наночастиц. Учитывая связь между температурой Дебая и модулем упругости (B) в [5] показано, что локальный B для поверхностной фазы наночастиц ОЦК фазы чистого Fe примерно в 2 раза меньше, чем для «core»-вой фазы наночастицы чистого Fe. Из условия локального механического равновесия «core»-фазы и «поверхностного слоя» в [3] было показано, что СС атомов Fe вокруг атома примеси в различных КС на поверхности наночастиц Fe-богатых бинарных ОЦК-растворов Fe-(Cr, V, Mo, W) с наночастицами значительно возрастают (по сравнению с «core» составляющей наночастицы). Показано, что разность энтропии между core- и поверхностными фазами примерно на 30% выше скачка энтропии плавления, что может приводить к оплавлению поверхностного слоя наночастицы.

1. Удовский А. Л. Металлы, 2011. С. 889–909.
2. Удовский А. Л., Смирнов И. С., Монахов И. С., Новоселова Е. Г. // Пятая Междунар. науч. конф. «Химическая термодинамика и кинетика». Г. Великий Новгород, 25–29 мая 2015 г.: сборник докладов. С. 234–235.
3. Udovsky A. L. And Fabrichnaya O. B. // Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy. 2016. V. 52 (2). P. 185–188.
4. Попов В. В., Ястребцев А. А., Смирнов И. С. и др. // Металлы. 2017. No. 9. P. 869–874.

5. Udovsky A. In WORKSHOP “The optimization of the composition, structure and properties of oxides, composites, nano- and amorphous materials” 17th Israeli-Russian Bi-National Workshop, August 13–17, Moscow, 2018 Eds Leontiev L and Zinigrad M. 2018. P. 212–228.

6. Rojas D. P. et al. Nanotechnology 2010, 21 445702.

УТОЧНЕНИЕ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ СИГМА-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Fe-V ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

Удовский А. Л., Кунавцев М. В.

¹ *Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: udovsky@imet.ac.ru, mkupavtsev@imet.ac.ru

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № 19-03-00530*

Целью данной работы является изучение области существования сигма-фазы системы Fe-V. Поскольку эта фаза стабильна вплоть до низких температур, включая температуру основного состояния, при которой осуществляются квантово-механические расчеты, что позволяет провести непосредственное их тестирование. Оригинальный алгоритм определения минимальных значений полной энергии был разработан и применен в зависимости от двух независимых структурных переменных [1, 2]. Ранее были рассчитаны оптимизированные значения параметров кристаллической решетки, энергии образования сплавов стехиометрических составов для системы Fe-V со структурой сигма-фазы. Были выбраны энергетически стабильные конфигурации для различных (Fe-40%V, Fe-60%V) составов. Однако существенным недостатком ранее проведенных расчетов являлись различные значения начальных условий расчетов (R_m -радиусов “cores”, K_{max} – число присоединенных плоских волн) и отсутствие учета релаксации решетки, размерный фактор для которых составлял примерно 5% (15%) в линейном (объемах атомов) размере соответственно. В настоящей работе осуществлено применение разработанного ранее алгоритма с целью уточнения энергии образования сигма-фазы для сплавов системы Fe-V при одинаковых начальных условиях (параметрах) расчета для всех составов и учета релаксации решетки сигма-фазы (см. табл. 1).

Таблица 1 – Входные параметры расчетов

Состав сплава	Rm(V)	Rm(Fe)	Kmax	Force
Fe	---	2.03	2000	0.5
Fe-33%V	2.12	2.03	2000	0.5
Fe-40%V	2.12	2.03	2000	0.5
Fe-60%V	2.12	2.03	2000	0.5
V	2.12	---	2000	0.5

Таким образом, были получены оптимизированные значения параметров решетки и энергии образования для сплавов (см. табл. 2 Fe-33%V, Fe-40%V, Fe-60%V). Начальные условия для поиска минимума самосогласованных энергий и параметров решетки сигма-фазы принимались из результатов расчетов, выполненных ранее [1, 2].

Таблица 2 – Результаты расчетов параметров решетки и энергии образования сплавов со структурой сигма-фазы системы Fe-V

Сплав	x, %(V)	a, (bohr)	c, (bohr)	E, Ry/cell
Fe	0	16.5555240	8.65353829	-76368.03381
Fe-33%V	0.3333	16.5769989	8.61712595	-69898.81810
Fe-40%V	0.4	16.5765821	8.69679130	-68604.93196
Fe-60%V	0.6	16.8396677	8.72393356	-64723.15788
V	1	17.5185127	9.02097479	-56959.26357

По результатам табл. 2 был построен график зависимости энергии смещения σ -фазы в зависимости от состава x(V) сигма-фазы системы Fe-V (рис. 1).

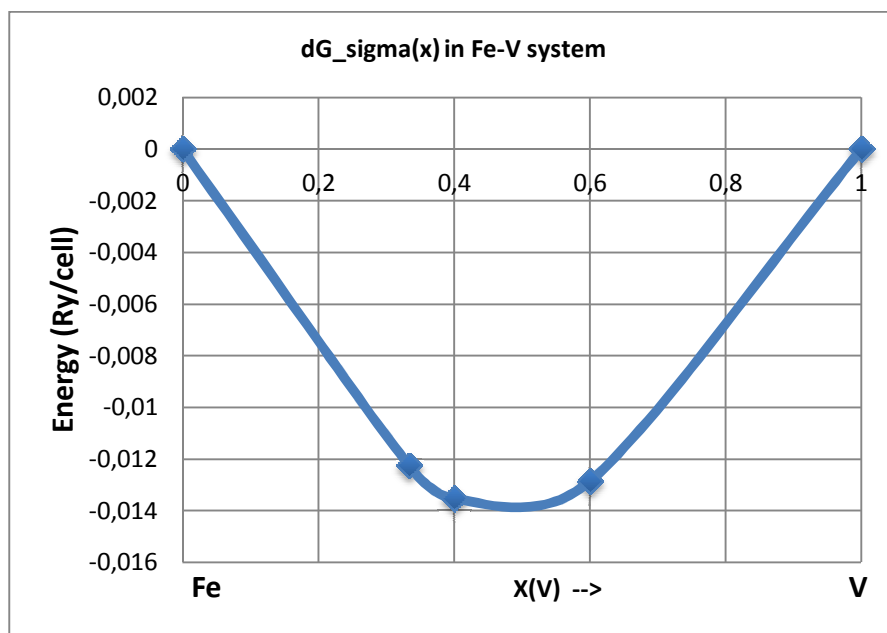


Рис. 1. График зависимости энергии смещения σ -фазы от состава X_v относительно σ -фаз чистых компонентов системы Fe-V для основного состояния (Ry/cell)

Следует обратить внимание, что расчеты для всех сплавов системы Fe-V были произведены при одинаковых условиях (см. табл. 1). В дальнейшем планируются осуществить расчеты сплавов других стехиометрических составов и выбрать стабильные конфигурации для системы Fe-V для более точного построения кривой энергии образования сигма фазы, в зависимости от состава.

1. *Кунавцев М. В., Удовский А. Л.* Квантово-механические расчеты концентрационной зависимости полной энергии σ -фазы системы Fe-V для основного состояния // VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 19–22 ноября 2019 г., ИМЕТ РАН. М., 2019.

2. *Удовский А. Л., Кунавцев М. В.* Квантово-механические расчеты полной энергии и объемных зависимостей распределений магнитных моментов атомов по подрешеткам σ -фазы $\text{Fe}_{0,6}\text{V}_{0,4}$ для основного состояния // Девятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. тр., г. Тверь, 20–24 мая 2019 г.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КОБАЛЬТ- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Усачева В. Д.¹, Большакова Н. Н.¹, Дружинина Н. Ю.²

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Военная академия воздушно-космической обороны
имени Маршала Советского Союза Г. К. Жукова, г. Тверь, Россия

E-mail: valeri.usach@yandex.ru

Из всех известных в настоящее время полярных диэлектриков кристаллы триглицинсульфата (ТГС) являются наиболее перспективными для использования в качестве активного элемента пироэлектрического приемника излучения или пировидикона [1]. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических свойствах и процессах переключения кристаллов триглицинсульфата, содержащих одновременно два лиганда: Co^{2+} и Cr^{3+} . Концентрации примесей определялись в образцах методом химического анализа. Процессы переключения образцов исследованы с помощью схемы Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц. Доменная структура кристаллов выявлена методом растровой электронной микроскопии [2, 3].

Установлено, что для кристаллов ТГС: $\text{Co}^{2+}:\text{Cr}^{3+}$ петли диэлектрического гистерезиса прямоугольны и практически не искажены.

По оси ординат петли гистерезиса смещены относительно нулевого уровня, что соответствует униполярному состоянию образцов. В таблице приведены результаты измерений и расчета диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{эф}$) и элементов петли гистерезиса для исследуемых кристаллов при комнатной температуре.

№	Co ²⁺ , 10 ⁻³ вес. %	Cr ³⁺ , 10 ⁻³ вес. %	$\epsilon_{эф}$, 10 ⁴	P, 10 ⁻² Кл·м ⁻²	E _c , 10 ⁴ В·м ⁻¹	η	tg δ
1	0	0	1,40	2,0	3,2	0,3	0,10
2	0,9	< 0,01	0,30	0,4	14,3	0,2	0,11
3	2,1	< 0,01	0,50	0,7	17,3	0,2	0,19
4	1,6	1,1	1,10	1,7	17,3	0,2	0,17
5	1,1	2,9	1,37	1,8	14,9	0,1	0,18
6	1,4	7,1	0,28	0,5	20,1	0,2	0,20

Видно, что для образцов ТГС: Co²⁺: Cr³⁺ значения эффективной диэлектрической проницаемости и переключаемой поляризации (P) ниже аналогичных для беспримесного кристалла. Величины коэрцитивных полей (E_c) с увеличением концентрации примесей возрастают. Однозначной концентрационной зависимости для величин, коэффициента униполярности (η) и тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) для исследованных кристаллов не наблюдается. Полевые зависимости переключаемой поляризации для большинства кристаллов ТГС: Co²⁺:Cr³⁺ резко возрастают в интервале полей (30–90) · 10⁴ В · м⁻¹ и выходят на насыщение в полях порядка (80–150) · 10⁴ В · м⁻¹, а кривые $\epsilon_{эф}(E)$ проходят через максимумы.

Определяющую роль в процессах переключения сегнетоэлектрических кристаллов играет поведение их доменной структуры. Для кристаллов ТГС: Co²⁺:Cr³⁺ она состоит из матрицы основного домена, внутри которой располагаются линзовидные микродомены с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации (рис. 1).

Среди примесей типа внедрения наиболее сильное влияние на процессы переключения кристаллов ТГС оказывает хром. При вхождении ионов хрома в растущий кристалл ТГС формируется кластер – объемный и полярный хелатный комплекс. Он состоит из центрального иона Cr³⁺, атомов азота и кислорода глициновых молекул GII и GIII и атомов кислорода сульфатных групп. Химическая формула комплекса имеет вид: Cr³⁺(NH₂CH₂COO)₂·H₂SO₄²⁻·HSO₄⁻, что дает основание предполагать возможность возникновения дефекта в виде иона HSO₄⁻.

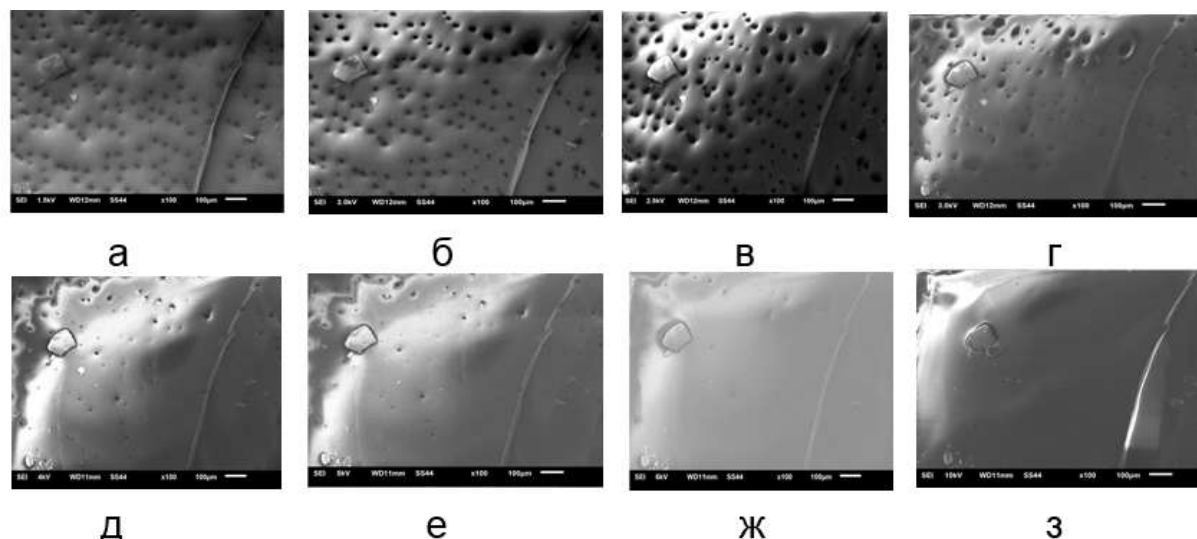


Рис. 1. Изображения доменной структуры, полученные для образца ТГС: $\text{Co}^{2+}:\text{Cr}^{3+}$ при различных ускоряющих напряжениях: а) 1,5 кВ; б) 2,0 кВ; в) 2,5 кВ; г) 3,0 кВ; д) 4,0 кВ; е) 5,0 кВ; ж) 6,0 кВ; з) 10,0 кВ

1. Цедрик М. С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Мн.: Наука и техника. 1986. 216 с.

2. Богомолов А. А., Иванов В. В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь: ТвГУ, 2014. 160 с.

3. Иванова А. И., Гречишкин Р. М., Большакова Н. Н., Беляков В. А. Температурные наблюдения эволюции доменной структуры триглицинсульфата методами РЭМ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 9. С. 49–53.

СОЗДАНИЕ МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В АЭРОЗОЛЬНОМ ИСПОЛНЕНИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫСОКОТОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗЕРКАЛ

Филин С. А.¹, Рогалин В. Е.², Каплунов И. А.³, Токаев М. И.⁴

¹ Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия

² Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Тверской государственный университет, Россия

⁴ Международный Университет SILKWAY, г. Шымкент, Казахстан

*E-mail: kaplunov.ia@tversu.ru

В современной науке и технике широко используются разнообразные высокоточные детали из цветных металлов. Благодаря необходимости

высокоточной обработки, стоимость их весьма высока. Однако в процессе эксплуатации и хранения они подвергаются разным климатическим и эксплуатационным воздействиям и во многом утрачивают свои производственные функции.

В работах [1–3] сообщается о наших исследованиях, посвященных возможности продления срока службы высокоточных медных зеркал мощных CO₂ лазеров путем периодической (или по мере необходимости) физико-химической обработки специально созданными азеотропными смесями.

Данное исследование является составной частью этого цикла работ и посвящено созданию моющих композиций в аэрозольном исполнении, предназначенных для использования в процессе эксплуатации зеркал, как правило, в полевых условиях.

Создание высокоэффективной моющей среды для проведения физико-химического процесса очистки оптики сопряжено со значительными трудностями. Это – взаимодействие галогензамещенных углеводородов со спиртами, присутствие которых необходимо, для обеспечения высокоэффективной очистки и нестабильность сложных моющих композиций из компонентов с существенно различающимися физико-химическими свойствами.

Моющую композицию в виде азеотропной смеси состава «фреон-114B2 (50 %об.) – метилхлорид (20 %об.) – этанол (22 %об.) – ацетон (8 %об.)» (параметр растворимости $\delta = 19,0 \text{ Дж}^{1/2} \cdot \text{см}^{-3/2}$) помещали в аэрозольную упаковку. Все указанные растворители использовали либо марки «осч» или после предварительной ректификационной очистки.

Перед очисткой высокоточных медных зеркал и других оптических элементов у них измеряли коэффициент зеркального отражения на длине волны $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$, рассчитывали оптические характеристики (n , k , $R_{0,63}$) поверхности из данных эллипсометрических измерений на $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$, контролировали (косвенно) химическую чистоту поверхности на электронном флуорометре ЭФ-ЗМА, а также геометрическую форму (N , ΔN) поверхности и её оптическую чистоту (P).

Очистку оптических элементов осуществляли методом аэрозольного распыления до полного покрытия поверхности моющей композицией.

Обнаружено, что обработка «состаренным» составом в аэрозольной упаковке приводит к коррозии оптической поверхности элементов.

Выводы

1. В качестве моющих композиций, используемых для очистки оптических элементов, применять составы в алюминиевых и жестяных аэрозольных упаковках, содержащих хлорзамещенные углеводороды в присутствии воды и гидроксильных ионов нецелесообразно, а нужно – индивидуальные растворители типа этанол, ацетон или устойчивые моющие композиции типа азеотропа «фреон-114B2 – ацетон».

2. Применение моющей композиции состава «фреон-114B2 – метиленхлорид – этанол – ацетон» целесообразно лишь в свежеприготовленном виде и в аэрозольных упаковках, устойчивых к моющей композиции, например, стекло, фторопласт, никель, сталь, в присутствии анионита АВ-17*8 в гидроксильной форме в качестве стабилизатора и углекислого газа в качестве пропеллента.

3. Использование для защиты от коррозии упаковок лака нецелесообразно, так как в присутствии моющей композиции происходит его растворение, что приводит к изменению физико-химических свойств композиции.

4. Применение свежеприготовленной азеотропной моющей композиции состава «фреон-114B2 – метиленхлорид – этанол – ацетон» позволяет на 3–4 порядка снизить количество технологических загрязнений, присутствующих на поверхности при некотором повышении коэффициента отражения на $\lambda = 0,63$ мкм ($R_{0,63}$) и сохранении остальных параметров без изменений.

1. *Kaplunov I. A., Rogalin V. E., Filin S. A.* Analysis of laser-chemical cleaning of metal surfaces // Non-ferrous. Metals N 1. 2015. С. 29–31. DOI: 10.17580/nfm.2015.01.07

2. *Филин С. А., Рогалин В. Е., Каплунов И. А.* Физико-химическая очистка поверхности силовой металлооптики с целью увеличения оптической стойкости // Физика и технология наноматериалов и структур: сб. науч. статей 3-й Междунар. науч.-практ. конф. Курск, 23–25 мая 2017 г.: в 2 т. Курск: Университетская книга, 2017. С. 349–357.

3. *Filin S. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A.* Improving resource of metal mirrors for powerful lasers // AIP Conference Proceedings 11. Сер. “Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures, MRDMS 2017: Proceedings of the 11th International Conference on Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures” 2017. С. 040015.

О КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ, БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ И ТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИЯХ

Хасанов И. И., Хасанова Р. И.

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

E-mail: khasanov_1951@mail.ru; sms-64@mail.ru

Большинство авторов учебников (как школьных, так и вузовских), учебных и методических пособий, монографий, статей по химии при

использовании термина «константа скорости химической реакции» учитывают только численное значение константы, забывая, что большинство констант имеют размерность и это приводит к грубой теоретической ошибке. Нами показана, объяснена и исправлена эта ошибка.

Из математической формулировки закона действующих масс (ЗДМ) видно, что левая часть равенства для мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной реакций представлена одной величиной, именуемой скоростью химической реакции, которая обозначается обычно символом $V_{x.p.}$.

Скорость химической реакции ($V_{x.p.}$) имеет размерность ($\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$) постоянную при мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной реакциях. Правая часть математической формулировки закона действующих масс (ЗДМ) является аналитическим выражением скорости химической реакции, которое выражается не одной величиной, а произведением двух, трех или четырех величин в зависимости от молекулярности реакций.

Из проведенного нами анализа видно, что закон действующих масс может быть применен как в словесной формулировке, так и в виде формулы (математическая формулировка) только для скорости химической реакции. Если левая часть формулы скорости реакции неизменна при мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной реакциях, то правая часть меняется согласно молекулярности, протекающей необратимой или обратимой реакции. Многие авторы не замечают, что константы скорости реакций различаются не только коэффициентами, но и размерностями в зависимости от молекулярности, а некоторые из них стараются приравнять скорость реакции (целое) к своей константе (часть от целого) при условии, когда молярные концентрации реагентов равны 1 л/моль или произведение молярных концентраций $C_A \cdot C_B = 1$, после чего делают вывод, придавая физический смысл константе скорости химической реакции через предлагаемое ими ложное утверждение о равенстве $V_{x.p.} = k$.

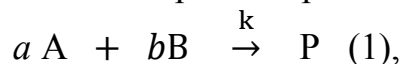
Мы предлагаем:

1) если реакция мономолекулярная, константу скорости называть «константа скорости мономолекулярной химической реакции» и обозначать « $k^{(I)}$ » ($\frac{1}{\text{с}}$);

2) для бимолекулярной реакции — «константа скорости бимолекулярной химической реакции» и обозначать « $k^{(II)}$ » ($\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$);

3) у тримолекулярной реакции — «константа скорости тримолекулярной химической реакции» и обозначать « $k^{(III)}$ » ($\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$).

Если рассмотреть необратимую реакцию, которая задается схемой:



где: А и В – реагенты; *a* и *b* – стехиометрические коэффициенты у реагентов А и В соответственно; Р – продукты реакции; *k* – константа скорости мономолекулярной химической реакции, то применив математическую формулировку закона действующих (действия) масс (ЗДМ), можно записать выражение для скорости химической реакции (V_{х.р.}):

$$V_{\text{х.р.}} = k C_A^a \cdot C_B^b \quad (2)$$

Запись (2) не может быть использована в большинстве случаев, как выражение для скорости химической реакции, из-за несовпадения стехиометрических коэффициентов, *a* и *b*, с частными порядками реакции по реагентам А и В, которые находятся экспериментально. (Примечание. Даже в курсе физической химии, не говоря о других курсах химии приводятся такие – **ошибочные выражения** для скорости химической реакции. Экспериментально найденная зависимость скорости химической реакции от концентрации должна отображаться другим кинетическим уравнением:

$V_{\text{х.р.}} = k C_A^x \cdot C_B^y \quad (3)$, в котором показатели степеней концентраций реагирующих веществ C_A^x, C_B^y – *x* и *y* являются *частными порядками реакции* по реагентам А и В, а их сумма (*x* + *y*) – *общий порядок химической реакции*, которую можно задавать схемой (1) или просто – *порядок реакции*. Порядок реакции может принимать как целочисленные 0, 1, 2, 3, так и дробные значения.

В своей статье мы хотели указать на существующие в литературе противоречия и добавить то, что рассматриваемые в мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной реакциях – константы скорости химической реакции приводятся для элементарных реакций, проходящих в одну стадию. В элементарных реакциях показатели степеней концентраций у реагирующих веществ в выражении для скорости химической реакции (3) совпадают со стехиометрическими коэффициентами реагентов А и В, в уравнении реакции, отображаемой схемой (1). Как поступать с константой скорости химической реакции в случае дробного порядка реакции – материал другой статьи.

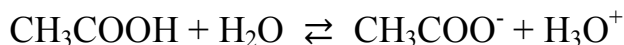
К ВОПРОСУ О СОВМЕСТИМОСТИ ПРИНЦИПА ЛЕ ШАТЕЛЬЕ И ЗАКОНА РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА ДЛЯ ПРОЦЕССА ДИССОЦИИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Хасанов И. И., Хасанова Р. И.

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

E-mail: khasanov_1951@mail.ru; <sms-64@mail.ru>

Известно, что диссоциация слабых электролитов – обратимый процесс, с присущими для него константой (K_d) и степенью диссоциации (α) электролита. Рассмотрим простейший пример, когда молекула электролита диссоциирует только на два иона, такие электролиты называются бинарными.



Если рассматривать диссоциацию уксусной кислоты как бимолекулярную реакцию, то принцип Ле Шателье и закон разведения, сформулированного Оствальдом в 1888 г., противоречат между собой.

Обобщая многочисленные экспериментальные данные о влиянии изменения внешних условий системы на состояние равновесия (значения равновесных концентраций реагирующих веществ), французский химик Ле Шателье (1894) пришел к такому принципу:

если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих состояние равновесия, то равновесие смещается в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.

Закон разведения (разбавления) Оствальда, в математической формулировке:

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (1)$$

или для очень разбавленных слабых электролитов, когда степень диссоциации очень мала, т.е. если $\alpha \ll 1$, то величиной α в знаменателе можно пренебречь и считать $1 - \alpha \approx 1$.

После принятых допущений формула (1) примет вид:

$$K_c = c\alpha^2 \quad (2)$$

или

$$\alpha^2 = \frac{K_c}{c} \quad (3)$$

тогда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} \quad (4),$$

т. е. степень диссоциации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита.

Формула (4) позволяет находить приближенное значение α только для слабых электролитов. Уравнение (4) показывает не только взаимосвязь между двумя важнейшими показательными, для силы электролитов, величинами – степенью и константой ионизации (диссоциации), но и зависимость степени диссоциации α от концентрации электролита C .

Из (4) следует, что с увеличением значения концентрации электролита C (знаменатель), т.е. чем концентрированнее раствор электролита, тем меньше степень диссоциации α (увеличение знаменателя, при постоянном числителе K_s , приводит к уменьшению значения дроби), т.е. слабый электролит становится еще слабее. И наоборот, чем меньше концентрация электролита C , т.е. чем разбавленнее раствор электролита, тем больше степень диссоциации (уменьшение знаменателя, при постоянном числителе K_s , приводит к увеличению значения дроби под квадратным корнем) и тем сильнее электролит. Разбавление, т.е. уменьшение концентрации делает слабый электролит более сильным, а концентрирование (увеличение концентрации) делает электролит еще слабее.

Проанализируем прямую реакцию, так как закон разведения Оствальда приложим только к ней.

В соответствии с принципом Ле Шателье *разбавление водой*, т.е. *увеличение концентрации воды*, которое, автоматически, **уменьшает концентрацию уксусной кислоты** и ускоряет прямую реакцию, что должно увеличить степень диссоциации и α возрастает (если не учитывать понижение концентрации CH_3COOH , согласуется с законом разведения Оствальда). Концентрирование (повышение концентрации CH_3COOH) уксусной кислоты уменьшает концентрацию воды и это, согласно принципа Ле Шателье, ускоряет обратную реакцию, что приводит к уменьшению диссоциации уксусной кислоты (не противоречит закону разведения Оствальда, если не учитывать повышение концентрации CH_3COOH). Как мы видим, принцип Ле Шателье и закон разведения (разбавления) Оствальда согласуются между собой, если не принимать во внимание уксусную кислоту. При условии, что вода не является участником протекающего процесса диссоциации, принцип Ле Шателье можно применить, но закон разведения не выполняется.

Вывод: принцип Ле Шателье и закон разведения Оствальда не совместимы для процесса диссоциации электролитов и требуется дальнейшее исследование этого вопроса.

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. КОНСТАНТА ИОННОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ВОДЫ

Хасанова Р. И., Хасанов И. И.

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

E-mail: sms-64@mail.ru; khasanov_1951@mail.ru

Строгая согласованность трактовки и использования знаний по математике необходима при изучении и закреплении изученного по различным разделам химии, но многие авторы учебных и методических пособий, а также учителя химии и преподаватели высших учебных заведений, утратив элементарные знания и навыки по математике, допускают не только неточности, но и грубые теоретические ошибки при объяснении некоторых тем по химии.

Покажем это на некоторых, приводимых ниже примерах.

Так называемую термическую диссоциацию воды отображают уравнением:



Применяя закон химического равновесия к обратимому химическому процессу записанного в виде уравнения (1), напишем выражение для константы равновесия этого процесса:

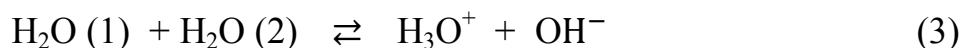
$$K_p = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8\cdot 10^{-16} \quad (2)$$

Следует отметить, что уравнение (1), якобы отображающее обратимый процесс диссоциации воды, указывает на связывание катиона водорода H^+ гидроксид-анионами в недиссоциированные молекулы воды по обратной реакции. Но катион водорода H^+ – это «голый» протон – элементарная частица, которая может находиться в свободном состоянии (не «связанном») $10^{-13} - 10^{-11}$ с. То есть, в водном растворе и в воде свободных катионов водорода H^+ нет, а уравнение (1) не отображает реальный процесс диссоциации воды даже в первом приближении.

На самом деле процесс, скорее всего, должен протекать между молекулами воды, которые являются диполями, и эти диполи должны быть ориентированы противоположными полюсами друг к другу, а «передача» протона осуществляется между близко расположенными полюсами, а не отдаленными противоположными полюсами, и этот протолитический процесс называется автопротолизом.

Вторая молекула воды при этом процессе превращается в гидроксид – анион OH^- , а первая молекула H_2O в ион гидроксония H_3O^+ . Уравнение

реакции процесса, протекающего между этими молекулами, т.е. уравнение автопротолиза запишется:



Основание + Кислота = Кислота + Основание

Константа равновесия, точнее, константа автопротолиза имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (при } 298 \text{ K)} \quad (4)$$

Численное значение константы термической диссоциации, выраженной уравнением (2), определяемое экспериментально различными физико-химическими методами, составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$ при 25 °С.

Такое значение константы показывает, что вода очень слабый электролит и диссоциирует в незначительной степени, а значит, пренебрегая ею, можно считать концентрацию воды величиной не изменяющейся, т.е. постоянной – $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$. Умножая левую и правую часть равенства (2) на множитель $[\text{H}_2\text{O}]$, получим:

$$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] \quad (5)$$

(только не перенося $[\text{H}_2\text{O}]$ в левую часть равенства (4), как говорят и пишут многие авторы различных изданий по химии – такие высказывания ошибочны. В математике переносят слагаемые из одной части равенства в другую, но не делители или знаменатели, такое рассуждение ошибочно. Правильно будет, если говорить: умножив левую и правую часть уравнения на множитель $[\text{H}_2\text{O}]$, получим Примечание И. И. Хасанова).

В левой части равенства (5) находится произведение констант, которое тоже является константой и должна именоваться *константой ионного произведения воды* (заметим, что эту константу многие авторы называют ионным произведением воды. Она обозначается через $K_{\text{H}_2\text{O}}$ или K_{W} , принимая во внимание сказанное, получим:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Ионным произведением воды нужно называть правую часть равенства (3), равную $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$, так как она (правая часть равенства) представлена в виде произведения равновесных молярных концентраций катионов водорода H^+ и гидроксид-анионов OH^- , образующихся при термической диссоциации воды. Примечание И. И. Хасанова). Она обозначается через $K_{\text{H}_2\text{O}}$ или K_{W} . Принимая во внимание сказанное, получим:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

О НЕОБХОДИМОСТИ РАЗГРАНИЧЕНИЯ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС (ЗДМ) И ЗАКОНА КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ (ЗХР)

Хасанова Р. И., Хасанов И. И.

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

E-mail: sms-64@mail.ru; khasanov_1951@mail.ru

На с. 37 авторами учебника «Общая химия» под редакцией Ю. А. Ершова приводятся уравнения, выводимые при термодинамическом подходе к установившему химическому равновесию:

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (4.36.1.)$$

$$K_c = \text{const.} \quad (4.37)$$

Если говорить, что это уравнение является выражением закона действия масс для химической реакции – будет сказано неверно, несмотря на то, что так пишут многие авторы различных химических изданий. Закон действия масс есть выражение для скорости химической реакции, а уравнение для константы равновесия химической реакции (4.36.1.), выражающее отношение констант скоростей прямой и обратной реакций или отношение произведения степеней равновесных молярных концентраций продуктов реакции, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам к произведению степеней равновесных молярных концентраций продуктов реакции, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам, не является законом действующих (действия) масс (ЗДМ). Величину K_c называют концентрационной константой равновесия обратимой химической реакции. Соотношение (4.36.1.) является частью математической записи *закона (константы) химического равновесия (ЗХР)*, согласно которого с учетом (4.37.): для обратимой химической реакции общего вида $aA + bB = pP + qQ$ при постоянных внешних условиях и установившемся химическом равновесии, константа равновесия K_c есть величина постоянная и она равна отношению произведения степеней равновесных молярных концентраций продуктов реакции, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам к произведению степеней равновесных молярных концентраций реагирующих веществ, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам.

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{const, при } p, T = \text{const} \quad (4.38.)$$

Закон действующих(действия) масс, сформулированный К. Гульдбергом и П. Вааге (1864–1867 г.), для закономерности, полученной на основе анализа экспериментальных данных, читается в современной формулировке следующим образом: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.

Для химической реакции, задаваемой схемой: $A + B \rightarrow \text{продукты}$ математическая запись закона действующих масс будет выглядеть: $V_{\text{х.р.}} = k C_A C_B$, где $V_{\text{х.р.}}$ – скорость химической реакции, k – константа скорости реакции в физико-химическом смысле или коэффициент пропорциональности в математическом смысле слова, C_A и C_B – молярные концентраций реагирующих веществ А и В.

Из словесной и математической формулировок закона действующих (действия) масс видно, что речь идет о скорости химической реакции, а не о константе равновесия. Следует заметить, что при термодинамическом подходе вывода формулы для константы равновесия не рассматривается скорость химической реакции, ее используют при кинетическом подходе, при котором константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций $K_p = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}}$, но не сама скорость химической реакции. Опубликовав свой закон Гульдберг и Вааге объяснили, что они понимают под термином *действующие массы*. Для простоты можно считать, что это концентрации реагирующих веществ, выраженные в каких-либо единицах. Прежде чем перейти к неправомерности отождествления закона действующих масс и выражений для константы равновесия обратимой химической реакции (4.36.1. и 4.38.), напомним, что Гульдберг и Вааге открыли не закон, а закономерность, которая выполняется только для некоторых реакций. Перечислим дополнительно существенные различия между законом действия масс и константой равновесия обратимой химической реакции:

- закон действия масс применим как к необратимым, так и к обратимым химическим реакциям, а константа равновесия может быть только у обратимых химических реакций;
- ЗДМ работает только для реагентов, тогда как у константы равновесия мы находим равновесные молярные концентрации всех участников обратимой химической реакции(ОХР);
- скорость химической реакции в случае ЗДМ может определена в любой момент времени, а у константы равновесия только при установившемся химическом равновесии;
- $V_{\text{х.р.}}$ в ЗДМ имеет постоянную размерность (моль/л·сек) для любой химической реакции, а константа равновесия может быть безразмерной

величиной у некоторых обратимых химических реакций или переменной размерности, в зависимости от стехиометрии обратимой химической реакции;

— скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, тогда как константа равновесия не зависит от концентрации участников обратимой химической реакции.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СОЛЕЙ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хилько С. Л., Рогатко М. И.

Институт физико-органической химии и углехимии, г. Донецк, Украина

E-mail: sv-hilko@yandex.ru

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных соединений. Разработка методов структурного модифицирования гуминовых веществ путем введения в состав их макромолекул новых функциональных фрагментов является перспективным направлением создания новых материалов с заданными свойствами.

Целью работы было проведение реакции аминирования гуминовой кислоты гуанидином и исследование реологических свойств поверхностных слоев продуктов реакции на границе раздела жидкость-газ. Такие соединения могут проявлять свойства бифункциональных ПАВ, сочетающих свойства анионных (за счет $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ групп) и катионных ПАВ при введении аминогрупп.

Механохимическую твердофазную реакцию ГК с гуанидином проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0 \div 5.0$ мм. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой. При этом отделяли избыток водорастворимого непрореагировавшего гуанидина. Нерастворимые в воде производные гуминовой кислоты отделяли центрифугированием.

Дилатационный модуль вязкоупругости ($|E|$, мН/м) поверхностных слоев измеряли методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) [1].

Как следует из рисунка, зависимости $|E| = f(C)$ для исходного образца гумата натрия и его модифицированного производного имеют выраженный максимум. Для исходного образца максимальные значения

модуля вязкоупругости наблюдаются при концентрации $C \approx 0.2 \div 0.3$ %, а для аминокпроизводного ГК – при $C \approx 0.05$ %. Такой характер зависимостей является следствием уменьшения молярной поверхности полиэлектролита в поверхностном слое с ростом адсорбции. Подобное поведение свойственно белкам с гибкими цепями [2]. Гибкоцепные молекулы белковых полиэлектролитов по сравнению с глобулярными в большей степени способны изменять молярную поверхность на границе раздела фаз.

Смещение максимума функции $|E| = f(C)$ в сторону меньших значений величины C для растворов аминокпроизводного образца гумата натрия указывает на предельное заполнение поверхностного слоя при меньших концентрациях по сравнению с исходным образцом и большую способность изменять молярную поверхность при адсорбции на границе раздела жидкость-газ.

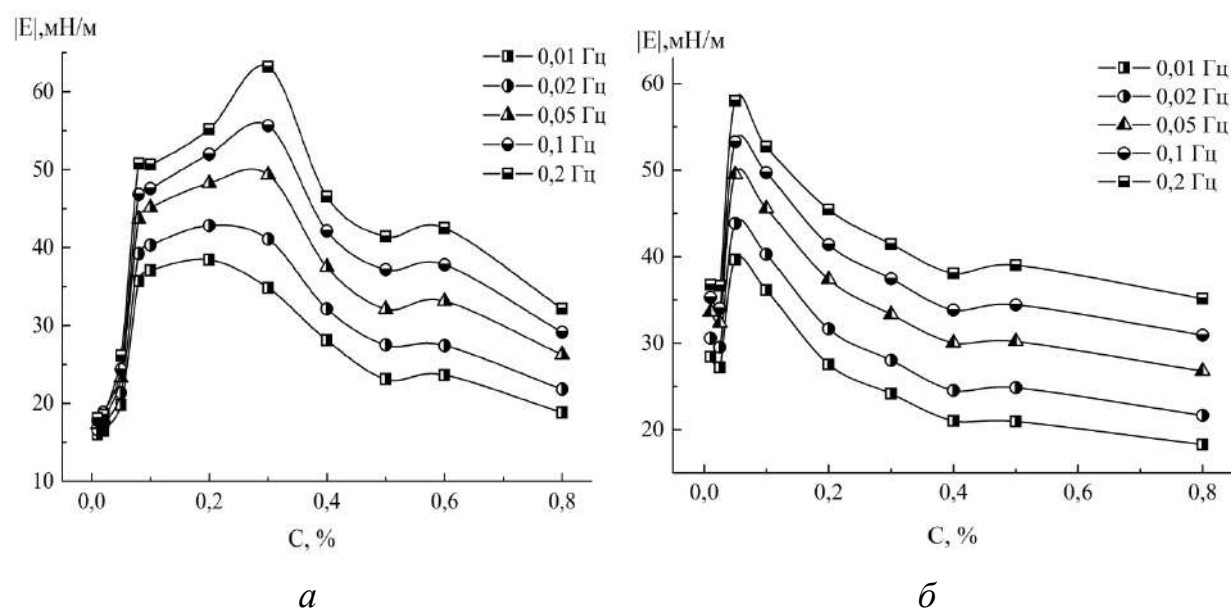


Рис. Изменение величины модуля вязкоупругости ($|E|$) от концентрации солей гуминовых кислот при разных частотах осцилляции капли: *а* – исходный гумат натрия, *б* – аминокумат натрия

Таким образом, получено аминокпроизводное гуминовой кислоты, которое может оказаться полезным в качестве регуляторов физико-химических свойств в дисперсных системах различного назначения.

1. Zholob S. A., Makievski A. V., Miller R., Fainerman V. B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. V. 31, No. 134–135. P. 322.

2. Lucassen-Reynders E. H., Fainerman V. B., Miller R. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 9173.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

*Хилько С. Л., Рогатко М. И., Макарова Р. А., Семенова Р. Г.,
Невечера О. И., Хилько А. С.*

Институт физико-органической химии и углехимии, г. Донецк, Украина

E-mail: sv-hilko@yandex.ru

Актуальной задачей современной химии является разработка методов направленной химической модификации природных соединений и исследование их физико-химических свойств с целью создания новых типов эффективных продуктов с заданными свойствами [1]. В настоящее время механохимические методы активации твердофазных реакций являются перспективным направлением в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [2].

Целью работы было исследование возможности проведения реакции аминирования гуминовых кислот (ГК) гуанидином в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0 \div 5.0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла $296 \div 493$ м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1.13$ кг, составляла $334 \div 557$ Н ($F = M_T \times I$).

После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой. При этом отделяли избыток водорастворимого непрореагировавшего гуанидина. Нерастворимое в воде производное гуминовой кислоты отделяли центрифугированием.

В ИК-спектре аминопроизводного ГК наблюдаются изменения по сравнению с исходным реагентом (рис.). В спектре продукта взаимодействия с гуанидином в области $1600 - 1700$ см⁻¹ регистрируется широкая полоса поглощения в результате наложения полос поглощения C=O гуминового фрагмента, валентных C=N и деформационных NH₂ – колебаний гуанидиновой части. Кроме того, в области $1000 - 1200$ см⁻¹ наблюдается изменение по сравнению с исходной гуминовой кислотой, также свидетельствующее о механохимическом взаимодействии ГК с гуанидином.

Для описания молекулярных свойств гуминовых веществ широко используется электронная спектроскопия. Соотношение между ароматической и алифатической частями в макромолекулах гуминовых соединений принято характеризовать отношением оптических плотностей полос поглощения при 465 нм и 665 нм, E_{465} / E_{665} [3]. Низкие значения отношения E_{465} / E_{665} указывают на превалирование конденсированных ароматических фрагментов, а высокие величины этого отношения указывают на преобладание алифатических фрагментов в структуре макромолекул гуминовых веществ.

Как следует из таблицы, для образцов аминокислотного ГК соотношение E_{465} / E_{665} выше, чем у немодифицированной формы.



Возможно, при механохимической реакции с гуанидином происходит выраженная деструкция связей в макромолекуле гуминовой кислоты, которая приводит к увеличению доли алифатических фрагментов. Результаты потенциометрического титрования показали существенные различия между немодифицированным образцом ГК и его аминированной формой, у которой уменьшается количество активных гидроксильных групп и увеличивается количество карбоксильных групп.

Рис. ИК-спектры: 1 – гуанидин; 2 – аминокислотная кислота; 3 – исходный образец ГК

Таблица – Характеристики образцов солей гуминовых кислот

Образец гумата натрия (ГН)	[ОН], мг-экв/г	[COOH], мг-экв/г	E_{465} / E_{665}
Исходный образец ГН	3,2	3,2	5,05
Аминогумат натрия	1,6	4,8	6,04

Уменьшение количества гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот после механохимических реакций с гуанидином указывает на возможность его взаимодействия с –ОН группами ГК [4]. Возрастание количества карбоксильных групп при аминировании ГК может быть обусловлено окислением фрагментов макромолекулы при механохимическом воздействии.

Таким образом, можно полагать, что продуктом механохимической реакции гуминовой кислоты с гуанидином является аминокислотная кислота, которая будет сочетать свойства анионного и катионного ПАВ.

1. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987.
2. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е. Г. Авакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
3. Naidja A., Huang P. M., Anderson D. W., Kessel C. V. // Applied Spectroscopy. 2002. V. 56, No. 3. P. 318.
4. Резников В. А. Химия азотсодержащих органических соединений. Новосибирск, 2006.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМАТОВ НАТРИЯ С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хилько С. Л., Танерко Г. В., Рогатко М. И.

Институт физико-органической химии и углехимии, г. Донецк, Украина

E-mail: sv-hilko@yandex.ru

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой совокупность крупных макромолекулярных структур с высокоароматическими сопряженными фрагментами, содержащими большое количество активных кислых групп, карбоксильных и гидроксильных. Природные полимеры на основе гуминовых веществ являются активными комплексообразующими сорбентами по отношению к тяжелым и переходным металлам [1], радионуклидам [2, 3], ароматическим углеводородам, гербицидам и другим органическим экотоксикантам. Известно, что гуматы щелочных металлов образуют нерастворимые агрегаты при взаимодействии с солями поливалентных металлов и выпадают в осадок при пороговых концентрациях [4]. Исследование особенностей взаимодействия солей гуминовых кислот с катионами тяжелых и переходных металлов может оказаться полезным при разработке комплексной очистки сточных вод предприятий, поскольку они являются наиболее распространенными загрязнителями и экотоксикантами.

Целью работы было выявление способности фракций гуминовых кислот к образованию комплексов с солями кадмия, марганца и никеля, которые определяли колориметрическим методом при осаждении гуминовых кислот после их взаимодействия с солями этих металлов.

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения при однократной экстракции 0,1 н раствором NaOH при 100 °С. Растворимость гуматов натрия ($C = 0,2\%$) после их взаимодействия с солями металлов определяли путем построения зависимости отношения оптической плотности при данной концентрации соли металла (A_X) к оптической плотности исходного раствора гумата натрия (A_0) от концентрации соли металла ($C_{ЭЛ}$):

$$A_X / A_0 \times 100 = f(C_{ЭЛ})$$

На графиках зависимостей (рисунок) имеется два перегиба, по которым определяли первую пороговую концентрацию соли металла (C_1), соответствующую началу процесса образования комплексов и вторую пороговую концентрацию (C_2), которая определяет окончание процесса. Пороговые характеристики получали при решении системы линейных уравнений как абсциссы точек пересечения прямых, описывающих линейные участки зависимостей ($A_X/A_0 = f(C_{ЭЛ})$).

На рисунке приведены зависимости изменения растворимости комплексов ГК от концентрации добавленных солей кадмия, никеля и марганца, а в таблице – пороговые характеристики этих систем. Из этих данных следует, что пороговые характеристики комплексов этих металлов существенно различаются. Образование комплексов гумата натрия с катионом Mn^{2+} происходит при значительно бóльшей концентрации соли металла по сравнению с другими исследованными катионами.

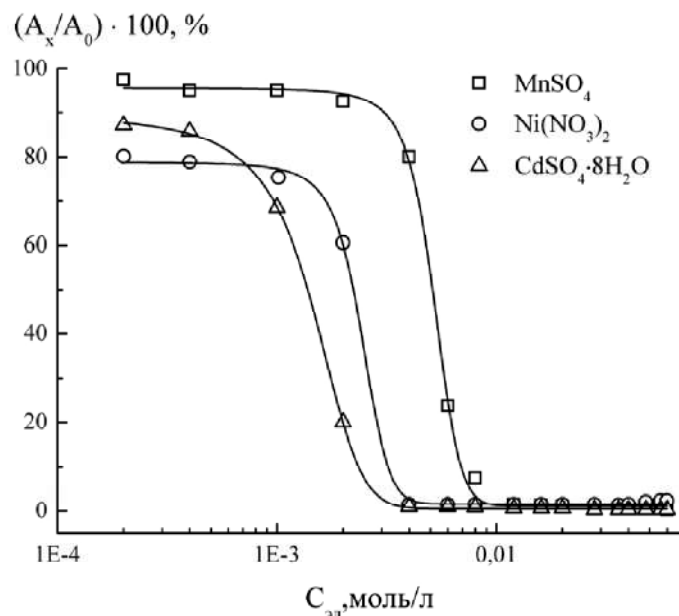


Рис. Изменение оптической плотности растворов гуматов натрия от концентрации солей кадмия, никеля и марганца

Таблица – Пороговые характеристики комплексов гуминовых кислот

$[Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O]$, ммоль/л	$[CdSO_4] \times 8H_2O$, ммоль/л	$MnSO_4$, ммоль/л
$C_1 = 1,15$	$C_1 = 1,00$	$C_1 = 3,10$
$C_2 = 4,13$	$C_2 = 4,00$	$C_2 = 7,97$
$\Delta C = 2,98$	$\Delta C = 3,00$	$\Delta C = 4,89$

Как следует из полученных данных, пороги образования комплексов гуматов натрия с солями кадмия, марганца и никеля различаются, что связано с разной комплексообразующей способностью катионов металлов.

1. Baker H., Khalili F. // *Analytica Chimica Acta*. 2005. V. 542. P. 240.
2. Reiller B. P., Moulin V., Casanova F., Dautel C. // *Radiochim. Acta*. 2003. V. 91. P. 513.
3. Takahashi Y., Minai Y. // *J. Nuclear and Radiochemical Sciences*. 2004. V. 5, No. 2. P. 37.
4. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Мн.: Наука и техника, 1976. 264 с.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хилько С. Л., Рогатко М. И.

Институт физико-органической химии и углехимии, г. Донецк, Украина

E-mail: sv-hilko@yandex.ru

Известно, что соли гуминовых кислот могут существовать в водных растворах в виде развернутых цепей в щелочной области $\text{pH} = 10\text{--}13$ и в виде статистических клубков в кислой области, при $\text{pH} = 1\text{--}2$ [1, 2]. Гуминовые кислоты в протонированной форме нерастворимы в воде [3]. Конформационные превращения гуминовых кислот при снижении pH раствора вызывают агрегацию их макромолекул вплоть до полного выпадения в осадок при критических значениях pH . Изменения конформации и агрегация макромолекул гуминовых кислот в водных растворах связаны со степенью диссоциации их функциональных групп, прежде всего карбоксильных и гидроксильных [1–4].

В настоящее время актуальным направлением химии является химическая модификация природных соединений. В этой связи перспективна разработка методов структурного модифицирования гуминовых веществ как доступных и дешевых природных веществ, путем введения в состав их макромолекул новых функциональных фрагментов.

Целью работы было введение в макромолекулу гуминовой кислоты аминогрупп при реакции с гуанидином и изучение влияния pH среды на вязкоупругие свойства их поверхностных пленок методом дилатационной реометрии.

Аминированное производное гуминовой кислоты синтезировано механохимическим методом в присутствии гуанидина в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0\div 5.0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла $296\div 493$ м/с².

Дилатационный модуль вязкоупругости ($|E|$, мН/м) поверхностных слоев измеряли методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany).

Как следует из рисунка, снижение pH среды приводит к возрастанию величины модуля вязкоупругости растворов солей ГК. В области $\text{pH} \leq 3$ значения $|E|$ уменьшаются. При переходе от щелочной к нейтральной и слабокислой реакции среды зависимость $|E| = f(\text{pH})$ для аминированного гумата натрия значительно отличается от образца ГН_{исх}. Более высокие значения параметра $|E|$ для растворов аминокумата натрия могут быть

связаны с бóльшим количеством карбоксильных групп в структуре их макромолекул (таблица). Снижение рН среды способствует уменьшению заряда поверхностного слоя за счет протонирования карбоксильных и гидроксильных групп. Уменьшение заряда поверхностного слоя приводит к уменьшению электростатической составляющей адсорбционного барьера и позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ, что и приводит к заметному росту величины модуля вязкоупругости. При $\text{pH} < 3$ величина $|E|$ резко снижается, причем в значительно бóльшей степени для немодифицированного образца гумата натрия. Частичное осаждение гуминовых кислот приводит к уменьшению их концентрации в поверхностном слое и снижению величины модуля вязкоупругости. Как следует из рисунка, аминокумат натрия проявляет бóльшую устойчивость при критических значениях рН, величина модуля вязкоупругости остается высокой даже при $\text{pH} = 2,0$ (примерно как при $\text{pH} = 10,0$). Такой характер зависимости $|E| = f(\text{pH})$, вероятно, связан с введением аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот, поскольку заряд NH_3^+ -групп в кислой области рН способен увеличить их растворимость при протонированных карбоксильных и гидроксильных группах.

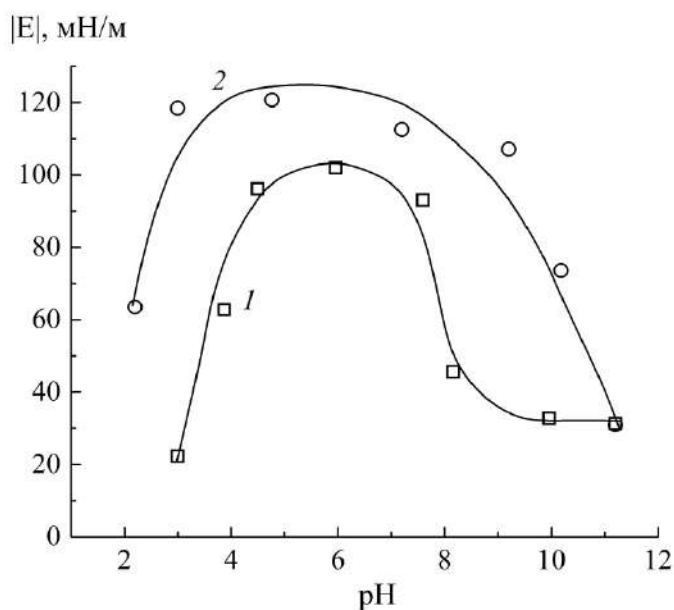


Рис. Изменение величины модуля вязкоупругости от рН среды для солей гуминовых кислот: 1 – исходный образец, 2 – аминированный образец

Таблица – Количество функциональных групп в образцах гуматов натрия

Образец	[ОН], мг-экв/г	[COOH], мг-экв/г
ГН	3,2	3,2
Аминокумат натрия	1,6	4,8

Соли аминокуминовых кислот более устойчивы в кислой области рН по сравнению с исходным образцом, что проявляется в более высоких значениях величины модуля вязкоупругости и может быть связано с протонированием аминогруппы. Аминокуминовые кислоты могут проявлять свойства бифункциональных соединений, которые обладают качествами анионактивных ПАВ (за счет $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ групп) и катионактивных ПАВ при наличии аминогрупп.

1. Yates L. M., Wandruszka R. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. P. 1645.
2. Leyton P., Lizama-Vergara P. A., Campos-Valletter M. M. et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2005. V. 50, No. 4. P. 725.
3. Terashima M., Fukushima M., Tanaka Sh. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 247. P. 77.
4. Smejkalova D., Piccolo A. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 699.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛИДА ТИТАНА В ЗОНЕ СВАРКИ

Хлопков Е. А.^{1,2}, Бурховецкий В. В.³, Курушкин Д. В.¹, Остроупко Е. С.⁴,
Чернявская Н. В.³, Шкуратов Б. Е.³, Любомудров С. А.¹, Вьюненко Ю. Н.⁵

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Россия

² Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Россия

³ Донецкий физико-технический университет им. А. А. Галкина, Украина

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

⁵ ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: hlopkovelisey@mail.ru

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № 19-38-90285*

Развитие сферы технического применения сплава TiNi требует создания сварных соединений с высокими механическими свойствами. С этой целью исследованы прочностные свойства сварных соединений из проволоки Ø 2 мм сплава Ti-55,42вес.%Ni, изготовленных аргонодуговой сваркой в различных средах и с различными параметрами термообработки. Максимальная прочность сварного никелида титана получена с использованием в качестве рабочей среды He и достигла 55% от значений сопротивления разрыву исходного образца. Для выяснения причин снижения разрушающей нагрузки исследовали продольную поверхность сварного соединения и его окрестностей с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV с функцией микрорентгеноспектрального анализа (энергодисперсионная приставка INCA Penta FETx3). Сравнивали микроструктуру исходного материала TiNi с образцами из зоны сварки до и после испытания на разрыв. В зоне сварного соединения обнаружены элементы структуры особой геометрии, отсутствующие в исходном материале. В данных образованиях зафиксирован химический состав, предполагающий смесь, содержащую эквивалентный TiNi,

соединение Ti_2Ni и чистый Ti . Обнаружены значительные вариации химического состава как в исходном материале, так и в зонах сварки.

В зоне термического влияния отмечено присутствие микротрещин глубиной до 0,2 мм. В случае испытания образца, сварка которого проводилась в атмосфере He , эти дефекты несплошности структуры наблюдались даже в отсутствии пластической деформации, а их величина составила 0,02 мм. В отличие от сварных образцов подобные повреждения в исходном материале наблюдались только в зоне разрушения. Таким образом, снижение прочности обусловлено, по-видимому, возникновением микротрещин в зоне термического влияния. А возможной причиной их зарождения, можно полагать, является большой градиент химического состава в материале сварного соединения.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭНЕРГИЮ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ $O-NO_2$ И ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА НИТРАТОВ ЦЕЛЛОТРИОЗЫ

*Храпковский Г. М. *, Гарифзянова Г. Г. *, Егоров Д. Л. *, Чачков Д. В. ***

**Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

***Научно-исследовательский институт системных исследований РАН
E-mail: khrapkovskii@kstu.ru*

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются одним из важнейших представителей органических нитратов. Они широко используются в народном хозяйстве и выпускаются в промышленных масштабах. Значительное внимание уделяется изучению кинетики термического разложения НЦ [1, 2]. Вместе с тем, результаты экспериментального исследования не позволяют ответить на многие вопросы, представляющие научный и практический интерес. Так, например, нет вразумительного ответа о том, влияет ли степень замещения на величину энергии активации радикального распада НЦ. Не ясно, какие нитратные группы являются менее стойкими, что важно для понимания механизма реакции.

Важная дополнительная информация может быть получена с использованием методов квантовой химии. Не вызывает сомнений радикальный механизм термического распада НЦ, поэтому для оценки прочности связи $O-NO_2$ использовался ряд простейших моделей: моонитратов, динитратов и тринитратов алифатических спиртов, однако эти модели являются слишком грубыми [3].

Нами проведено изучение $D(O-NO_2)$ в ряду нитроэфиров целлобиозы и целлотриозы. Расчеты проводились методом функционала плотности B3LYP/6-31+G(2df,p). Ранее было установлено, что этот метод дает

близкие к эксперименту значения для большого числа С- и О-нитросоединений [3–5].

Основные результаты расчета представлены в табл. 1. В сообщении они подробно анализируются. По данным расчета, наиболее прочной является связь О–NO₂ при С₃, наименее прочной – при С₂. Прочность связи О–NO₂ при С₆, вопреки полученным ранее результатам, находится между ними. Сведения, полученные для нитратов диметилцеллобиозы, в целом подтверждают эти выводы. Различие состоит в том, что в этом случае расчет отмечает снижение прочности связи О–NO₂ при накоплении нитратных групп в гексанитрате.

В целом, наблюдаемые различия D(O–NO₂) в изученных соединениях невелики. Поэтому нельзя исключить параллельного протекания процессов с разрывом связей О=NO₂ у различных атомов углерода.

Таблица 1 – Энергии диссоциации связи О–NO₂ в ряду нитратов целлотриозы

Соединение	Радикал	D(O-NO ₂), кДж/моль
2,3,6,2'',2'',3'',6''-гептанитрат целлотриозы	2,3,6,(.)',2'',3'',6''	128.2
2,3,6,3'',2'',3'',6''-гептанитрат целлотриозы	2,3,6,(.)',2'',3'',6''	144.2
2,3,6,6'',2'',3'',6''-гептанитрат целлотриозы	2,3,6,(.)',2'',3'',6''	137.6
2,3,6,2'3'',2'',3'',6''-октанитрат целлотриозы	2,3,6,(.)'3'',2'',3'',6''	133.3
2,3,6,2'3'',2'',3'',6''-октанитрат целлотриозы	2,3,6,2'(.)',2'',3'',6''	139.7
2,3,6,2'6'',2'',3'',6''-октанитрат целлотриозы	2,3,6,(.)'6'',2'',3'',6''	131.2
2,3,6,2'6'',2'',3'',6''-октанитрат целлотриозы	2,3,6,2'(.)',2'',3'',6''	137.0
2,3,6,3'6'',2'',3'',6''-октанитрат целлотриозы	2,3,6,(.)'6'',2'',3'',6''	144.3
2,3,6,3'6'',2'',3'',6''-октанитрат целлотриозы	2,3,6,3'(.)',2'',3'',6''	136.4
2,3,6,2'3'6'',2'',3'',6''-нонанитрат целлотриозы	2,3,6,(.)3'6'',2'',3'',6''	135.1
2,3,6,2'3'6'',2'',3'',6''-нонанитрат целлотриозы	2,3,6,2'(.)6'',2'',3'',6''	139.8
2,3,6,2'3'6'',2'',3'',6''-нонанитрат целлотриозы	2,3,6,2'3'(.),2'',3'',6''	135.6

1. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
2. Коваленко В. И., Марченко Г. Н., Храповский Г. М., Шамов А. Г. Строение, синтез и термическое разложение нитратов целлюлозы. М.: КДУ, 2012.
3. Khrapkovskii G. M., Shamsutdinov T. F., Chachkov D. V., Shamov A. G. // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2004. Т. 686, № 1–3. Р. 185–192.
4. Храповский Г. М., Шамов А. Г., Николаева Е. В., Чачков Д. В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 980–1021.
5. Николаева Е. В., Егоров Д. Л., Чачков Д. В., Храповский Г. М. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. С. 1510.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПОЛИСАХАРИДОВ

Цыганова А. А.¹, Еловский А. Н.¹

¹ Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия
E-mail: a.a.tsyganova1993@yandex.ru

В настоящее время природные полимеры животного и растительного происхождения, в частности полисахариды (пектин, альгинат, хитозан, гликоген), вызывают живой интерес в научных кругах. Это обусловлено их биологическими свойствами – биосовместимостью, противовоспалительным действием, низкой токсичностью [1, 2]. Наиболее перспективными из них являются альгинат натрия и хитозан. Эти биополимеры в сочетании с фосфатным наполнителем могут выступать перспективными материалами для остеопластики.

Целью данной работы является сравнительная характеристика композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция (ФК) в качестве матрицы, в которых выступают альгинат натрия и хитозан.

На основе литературных данных [3–5] был выбран способ синтеза смеси ортофосфатов кальция, путем осаждения из водного раствора. Осаждение проводилось при температуре 40 °С, pH = 6.5, τ = 48 ч и введении добавки ионов магния в концентрации 12.5 ммоль/л. В основе данного способа лежит следующая химическая реакция (1):



Методами РФА и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что полученный порошковый материал представлен фазами октакальций фосфата (ОКФ), брушита и гидроксилапатита (ГА) (рис. 1, 2), основными интенсивными линиями которых соответствуют углы 2Θ : ОКФ – 11.4, 22.8; ГА – 25.9, 29.6, 31.8; брушита – 20.4, 47.3, 35.2. С размерами кристаллитов ОКФ – 2.96 нм, брушита – 2.45 нм, ГА – 2.15 нм.

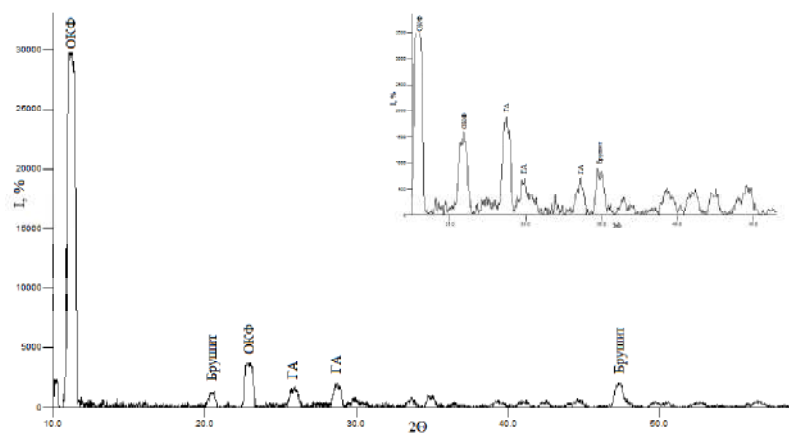


Рис. 1. Дифрактограмма смеси фосфатов кальция

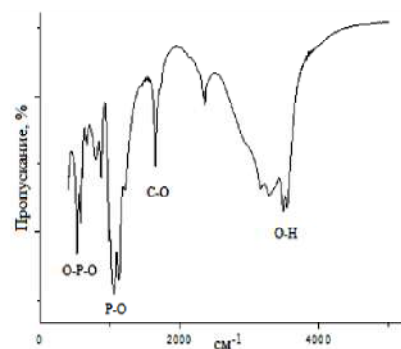


Рис. 2. ИК-спектр смеси фосфатов кальция

На следующем этапе были получены композиционные материалы в качестве матрицы, в которых использовали альгинат натрия и хитозан. В первом случае готовили 2%-ную водную суспензию альгината натрия, во-втором – 2%-ный раствор хитозана в 0.5%-ной уксусной кислоте. В суспензию вводили порошок (смесь фосфатов кальция) в количестве 10, 30, 50 мас. % и интенсивно перемешивали. Пену помещали в тигель и высушивали при температуре 25, 200 и 400 °С. Однако в результате сушки композита смесь ФК/хитозан установлено, что данный материал нестойк и начинает обугливаться при температуре 400 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что внедрение порошкового материала в матрицу биополимера не изменяет его состав, вне зависимости от природы матрицы и соотношения наполнитель/матрица.

Методом БЭТ установлено, что удельная поверхность композиционного материала смесь ФК/альгинат натрия возрастает по сравнению с порошковым материалом от 23 м²/г до 37 м²/г, а при увеличении температуры сушки образца удельная поверхность уменьшается до 33 м²/г. Для подобного композита, матрицей в котором выступает хитозан, наблюдается обратная картина, удельная поверхность по сравнению с наполнителем уменьшается до 6 м²/г.

Для изучения биорезорбируемости композиционных материалов было проведено их растворение в 0,1 М растворе HCl, 0,9% растворе NaCl и

ацетатном буфере (pH=4,6). Из полученных данных следует, что резорбируемость композитов снижается при увеличении температуры сушки. При этом при увеличении соотношения наполнитель/матрица резорбируемость композита, матрицей в котором выступает альгинат натрия, снижается, а хитозан – увеличивается.

1. *Dutta P. K.* Chitin and chitosan for regenerative medicine. Berlin: Springer, 2016. 389 p.

2. *Andersen T., Strand B. L., Formo K., Alsberg E., Christensen B. E.* Alginates as biomaterials in tissue engineering // *J. Carbohydr Chem.* 2012. No 37. P. 227–258.

3. *Tung M. S., Tomazic B., Brown W. E.* The effects of magnesium and fluoride on the hydrolysis of octacalcium phosphate // *Arch. Oral Biol.* 1992. P. 585–591.

4. *Dorozhkin S. V.* Bioceramics of calcium orthophosphates // *Biomaterials.* 2010. V. 31. P. 1465–1485.

5. *Golovanova O.A., Tsyganova A.A., Chikanova E.S.* Targeted synthesis of octacalcium phosphate and a study of its properties // *Glass Phys. Chem.* 2016. V. 42, No. 6. P. 615–620.

ОКСИДАЗНАЯ И ПЕРОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ МИЦЕЛИЯ ВЁШЕНКИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Чабак И. Е., Кравченко Е. М., Одарюк И. Д.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Украина

E-mail: iradonetsk2204@gmail.com

Лакказы и пероксидазы, входящие в состав лигнолитического комплекса дереворазрушающих макромицетов, являются высокоактивными ферментами с широкой субстратной специфичностью. При получении на их основе препаратов разной степени чистоты, пригодных для применения в технологических процессах (от биodeградации отходов до тонкого органического синтеза и использования в биосенсорах), невозможно обойтись без измерения ферментативной активности. Измерение активности фермента имеет значение при определении его содержания, а также при выяснении оптимальных условий действия, изучении влияния индукторов, активаторов и ингибиторов. Разнообразие изоформ лакказ и пероксидаз, выделяемых из разных источников, их широкая субстратная специфичность требуют подбора методики определения их активности, учитывающей указанные особенности. Целью работы был подбор селективной методики определения активности оксидаз и пероксидаз мицелия дереворазрушающих макромицетов.

Подбор субстратов и оптимальных условий эксперимента проводили с использованием модельных, коммерчески доступных ферментов: лакказы Трутовика разноцветного (*Trametes versicolor*) и пероксидазы хрена (*Armoracia rusticana*). Система определения активности была апробирована на ферментах, которые содержатся в водных экстрактах мицелия Вёшенки обыкновенной (штамм НК-35). Ферменты были выделены из экстракта высаливанием с использованием сульфата аммония. Кинетику расходования субстратов регистрировали на спектрофотометре SPECORD S 300 UV-VIS. Как меру активности использовали начальную скорость окисления субстратов в присутствии модельных ферментов. В качестве оптимальных были приняты условия: pH 4.6, температура 308 К, 200 мкМ субстрата-восстановителя (+200 мкМ H_2O_2 в случае пероксидазы). Для этих условий характерна высокая ферментативная активность и ничтожно низкая скорость автоокисления субстратов.

Наибольшую активность лакказа *Trametes versicolor* и пероксидаза хрена проявляют по отношению к 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфонату) (ABTS). По окислительной способности данная лакказа значительно уступает пероксидазе, что характерно для всех исследованных субстратов. В целом, по реакционной способности исследованные субстраты можно расположить в ряд:

1) Лакказа: ABTS > *o*-дианизидин \approx гидрохинон \approx пирогаллол > *o*-фенилендиамин >> флороглюцин \approx фенол (диапазон значений – 3 порядка);

2) Пероксидаза: ABTS \approx *o*-дианизидин \approx гидрохинон \approx *o*-фенилендиамин > пирогаллол >> флороглюцин \approx фенол (2 порядка).

То есть, распределение субстратов по реакционной способности по отношению к лакказному и пероксидазному окислению схожее.

С учетом аддитивности скоростей лакказной и пероксидазной реакции и при использовании сравнительно высоких концентраций субстратов, лакказная и пероксидазная активность могут быть определены в одной реакционной смеси, в одном эксперименте, при этом пероксидазная реакция в дополнение к лакказной инициируется введением раствора H_2O_2 .

Все исследованные вещества, кроме фенола, достоверно окисляются в условиях эксперимента в присутствии экстракта мицелия Вёшенки обыкновенной, но спектр субстратной специфичности отличается от полученного для модельных ферментов (ABTS наиболее реакционноспособен по отношению к оксидазному окислению, но не к пероксидазному – в этом случае скорость окисления *o*-дианизидина и *o*-фенилендиамина выше в несколько раз). Экстракт с термически разрушенными ферментами не проявляет оксидазной и пероксидазной активности по отношению к исследованным субстратам. Этот факт, а также наличие температурного и pH-оптимумов ферментативной

активности экстракта подтверждает, что окисление субстратов в системе связано именно с наличием ферментов. Температурный оптимум лакказы Вёшенки обыкновенной практически совпадает с условиями эксперимента (313 K), в отличие от pH-оптимума (pH 2.8-3.2).

При использовании в качестве субстрата ABTS лакказная и пероксидазная активность полученного осадка экстракта мицелия в международных единицах составляет $9,6 \cdot 10^{-3}$ U/мг и $1,9 \cdot 10^{-4}$ U/мг соответственно. Даже если принять во внимание, что определение этих параметров проведено не в оптимальных условиях для ферментов мицелия Вёшенки обыкновенной и расчет активности U выполнен при приведении к общей массе осадка, содержащего оба фермента, значения отличаются от таковых для модельных лакказы и пероксидазы в 2.4 тыс и 79 тыс. раз соответственно. Это вероятнее всего указывает как на низкую продуктивность твердофазного мицелия Вёшенки обыкновенной, так и на низкую активность ее лигнолитического комплекса.

Хотя спектрофотометрическое исследование окисления флороглюцина и пирогаллола неудобно по сравнению с другими субстратами, они были включены в систему определения ферментативной активности. Это связано с наличием при их окислении хемилюминесцентного свечения, интенсивность которого пропорциональна концентрации ферментов. Хемилюминесценция в присутствии экстракта мицелия наблюдается при окислении флороглюцина и пирогаллола в условиях, оптимальных для оксидазной активности, и подтверждает таковую. При добавлении в реакционную смесь H_2O_2 интенсивность свечения возрастает, в связи с тем, что одновременно с оксидазной активностью проявляется пероксидазная. Так как при использовании термически обработанного биоматериала в условиях эксперимента хемилюминесценция отсутствует, она связана именно с действием ферментов.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Чалов К. В., Луговой Ю. В., Косивцов Ю. Ю., Сульман Э. М.
Тверской государственный технический университет, Россия
E-mail: tschalov_k@mail.ru

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных исследований (№ 18-08-01139)*

В данной работе проведено исследование процесса пиролиза кубовых остатков первичной переработки нефти в присутствии природных

и синтетических алюмосиликатов. Термические методы, такие как крекинг, висбрекинг, каталитический гидрокрекинг, каталитический пиролиз и другие являются основными способами получения топлив и углеводородных соединений. Применение динных методов повышает глубину переработки нефти и эффективность использования природных ресурсов.

Пиролиз представляет собой процесс разложения углеводородов при полном отсутствии или существенном ограничении окисляющего агента. В отличие от крекинга пиролиз проводится при атмосферном давлении и более высокой температуре. Каталитические процессы являются менее энергоемкими, по сравнению с термическими. При более низких температурах и давлениях катализаторы обеспечивают большую скорость процессов. Варьирование технологических параметров и подбор катализаторов в соответствии с сырьем обеспечивают контроль процесса и необходимую скорость.

Исследование процесса пиролиза проводилось на лабораторной установке, включающей реактор непрерывного действия, электропечь, сборники жидких продуктов, холодильник и сборник газа (эвдиометр). Реактор представляет собой трубчатый аппарат, оснащенный шнеком для контроля времени нахождения сырья в зоне реакции. Жидкие и газообразные продукты пиролиза анализировались методом газовой хроматографии и бомбовой калориметрии.

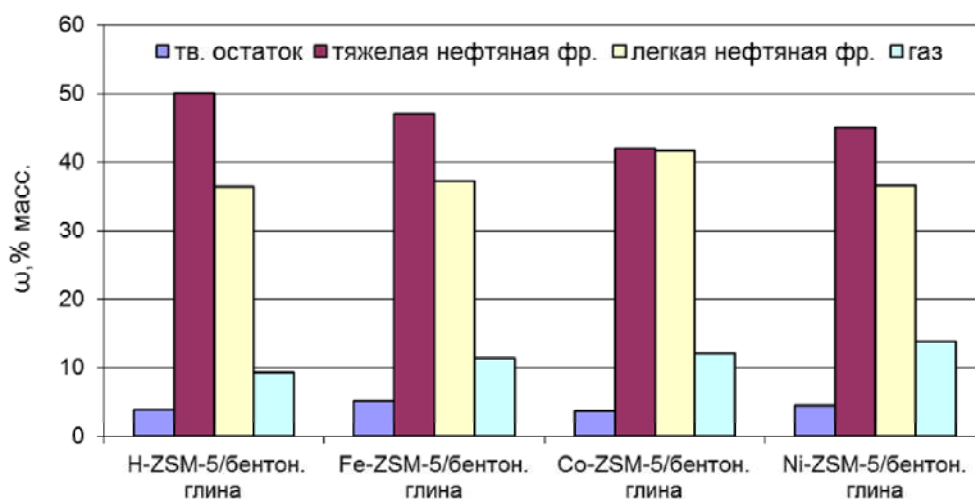


Рис. Зависимость массовой доли продуктов пиролиза от вида активного металла в катализаторе

Исследование процесса пиролиза проводилось в температурном диапазоне 500–650 °С. В качестве исходного сырья использовался мазут марки М 100. В качестве катализаторов применялись природные алюмосиликаты (бентонитовая и каолиновая глины) и цеолиты (H-Beta-25

и H-ZSM-5). Алюмосиликаты модифицировались металлами подгруппы железа.

Все исследуемые катализаторы увеличивали выход твердого углеродного остатка, что свидетельствует об ускорении реакции коксообразования на поверхности алюмосиликатов. Наибольший выход газообразных и жидких продуктов наблюдался в присутствии цеолита H-ZSM-5.

С целью снижения стоимости катализатора был синтезирован катализатор «мокрым» методом, представляющий собой смесь цеолита H-ZSM-5 и бентонитовой глины. Синтезированный катализатор H-ZSM-5/бентонитовая глина проявил относительно высокую активность в процессе пиролиза. В его присутствии увеличился выход легкой нефтяной фракции на 8% по сравнению с некаталитическим процессом.

1. *Xianjun Niu, Jie Gao, Qing Miao, Mei Dong, Guofu Wang, Weibin Fan, Zhangfeng Qin, Jianguo Wang.* Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics // *Fuel Processing Technology*. 2017. No. 157. P. 99–107.

2. *Мустафаева Р. М.* Цеолитсодержащие катализаторы в процессах получения ароматических углеводородов // Баку, 2012. 175 с.

МЕХАНИЗМ РАСПАДА 1,1,2,2-ТАТРАНИТРОКСИЭТАНА ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

*Чачков Д. В. *, Егоров Д. Л. **, Николаева Е. В. **, Шамов А. Г. **, Храпковский Г. М. ***

* Научно-исследовательский институт системных исследований РАН,
Москва, Россия

** Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Россия
E-mail: khrapkovskii@kstu.ru

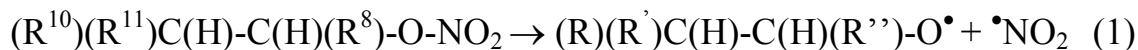
Изучение влияния молекулярной структуры на конкуренцию различных механизмов термического распада О-нитросоединений представляет значительный научный и практический интерес [1]. Сравнительно недавно в работе [2] был описан синтез и приведены структурные характеристики 1,1,2,2-тетранитроксиэтана (I).

В нашем сообщении приводятся сведения о геометрии этой интересной молекулы и механизме ее термического разложения в газообразном состоянии. Для изучения влияния молекулярной структуры на конкуренцию различных механизмов термического разложения были

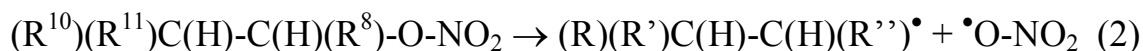
изучены реакции двух других органических нитратов: этилнитрата (II) и динитрата этиленгликоля (III).

Основная часть расчетов проводилась методом B3LYP/6-31+G(2df,p). Нами были изучены основные механизмы радикального распада:

1. гомолитический разрыв связи O-NO₂:

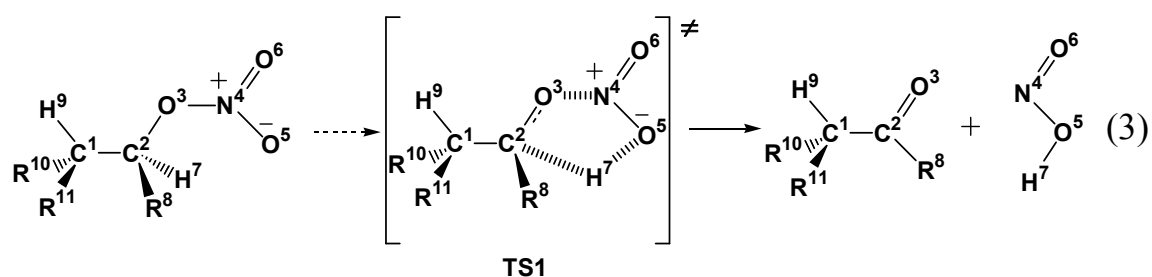


2. гомолитический разрыв связи C-ONO₂:



а также нерадикальные процессы:

3. α-элиминирование HNO₂, протекающее через плоское переходное состояние:



4, 5. два различных варианта элиминирования HNO₃, протекающих через шести- и четырехчленное переходные состояния, где R⁸ = R¹⁰ = R¹¹ = ONO₂ – для соединения I; R⁸ = R¹⁰ = H, R¹¹ = ONO₂ – для соединения II; R⁸ = R¹⁰ = R¹¹ = H для соединения III.

Геометрические параметры реакционного центра молекул и переходных состояний, а также барьеры изученных реакций нерадикального распада представлены в табл. 1. Для соединения I были получены геометрические параметры, близкие к приведенным в работе [2] значениям для кристалла.

Таблица 1 – Расстояния между атомами в пм реакционного центра молекул, отвечающих наиболее энергетически выгодным конформерам (I, II и III), реагентов и переходных состояний реакций (3)-(5) (I_(n), II_(n) и III_(n), TS1_{M(n)}, TS2_{M(n)} и TS3_{M(n)}, где *n* – номер реакции, *M* – номер соединения) и их относительные энтальпии образования в кДж/моль (за ноль приняты энтальпии образования исходных соединений I_{minE}, II_{minE} и III_{minE}, отвечающий минимуму энергии)

Структура	C ¹ C ²	C ² O ³	O ³ N ⁴	N ⁴ O ⁵	C ² H ⁷	O ⁵ H ⁷	C ¹ H ⁹	O ⁵ H ⁹	O ³ H ⁹	ΔH _f ^{298.15K}
I	153.9	140.2	146.5	118.9	109.1	213.0	109.1	450.8	272.2	0.0
I ₍₃₎	154.6	140.7	146.4	120.0	109.1	229.9	109.1	463.5	278.6	0.2
TS1 _{I(3)}	155.6	126.0	201.9	123.7	136.9	127.1	109.2	440.7	257.9	143.4
I ₍₄₎	155.2	141.8	146.4	120.0	109.3	372.4	108.7	236.8	287.2	10.4
TS2 _{I(4)}	145.0	231.2	126.6	129.5	108.9	361.7	132.2	133.0	131.7	168.7

II	151.4	144.0	141.7	120.9	109.3	253.2	109.3	447.4	254.1	0.0
II ₍₃₎	152.9	143.7	142.8	120.7	109.1	232.6	109.2	270.7	277.6	4.1
TS1 _{II(3)}	152.8	128.3	201.7	124.0	132.7	130.5	109.4	340.0	260.1	158.0
II ₍₄₎	151.0	142.9	141.2	120.2	109.1	358.3	109.1	265.9	270.5	0.8
TS2 _{II(4)}	139.1	200.8	127.3	128.1	108.2	357.2	131.0	131.4	227.9	180.2
II ₍₅₎	151.8	143.6	143.5	120.4	109.1	217.0	109.3	427.7	261.9	3.5
TS1 _{II(5)}	139.8	215.4	136.6	121.4	108.2	387.0	128.2	357.9	139.5	241.4
III	151.9	145.0	140.6	121.0	109.3	253.0	109.3	450.4	262.9	0.0
III ₍₃₎	152.0	145.1	140.9	121.0	109.2	234.1	109.3	270.7	280.5	2.3
TS1 _{III(3)}	152.6	128.7	203.4	123.9	130.2	133.7	109.9	333.5	267.5	160.7
III ₍₄₎	152.0	145.1	140.9	121.0	109.2	234.1	109.3	270.4	280.5	2.3
TS1 _{III(4)}	139.9	213.2	127.4	128.8	108.3	231.0	126.6	139.4	230.7	171.2
III ₍₅₎	151.9	145.0	140.6	121.0	109.3	253.0	109.3	450.4	262.9	0.0
TS1 _{III(5)}	139.7	222.8	134.8	121.8	108.4	394.0	125.5	361.5	143.4	227.7

Проведенное исследование свидетельствует о том, что основным механизмом термического распада рассматриваемых соединений является гомолитический разрыв связи O-NO₂. При очень высоких давлениях, когда радикальный распад из-за значительной величины объема активации становится невыгодным, механизм распада может быть связан с процессом элиминирования HNO₂.

1. *Khrapkovskii G. M., Shamsutdinov T. F., Chachkov D. V., Shamov A. G.* // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2004. Т. 686, № 1–3. Р. 185–192.

2. *Fischer D., Klapotke T. M., Stierstorfer J.* // Chem. Commun. 2016. V. 52, No. 5. Р. 916–916.

О КОНКУРЕНЦИИ РАДИКАЛЬНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА АЛКОКСИ-NNO-АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Шамов А. Г., Магсумов Т. И., Николаева Е. В.,
Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Россия
E-mail: shag51@live.ru

Объектом нашего исследования являются два простейших представителя класса алкокси-NNO-азоксисоединений (АЗС) – N-метил-N'-метоксидазен-N-оксид (1) и N-этил-N'-метоксидазен-N-оксид (2).

АЗС начали активно изучать примерно в 80-х годах прошлого века, когда были синтезированы первые члены гомологических рядов *моно-* и *бис-*алкокси-NNN-азоксисоединений. Интерес к ним вызван, тем, что они имеют тот же элементный состав, что и вторичные нитраминаы, которые широко применяются как взрывчатые вещества и компоненты твердых ракетных топлив. Соединение **1** является изомером диметилнитрамина – $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}_2$. Несколько уступая нитраминам по плотности, АЗС, как правило, превосходят их по энтальпии образования, термической стабильности и химической устойчивости [1]. Кроме того, замещенные АЗС, такие, как купферрон ($[\text{Ph}-\text{N}^+(\text{O}^-)=\text{N}-\text{O}-]\text{NH}^{4+}$) выделяют оксид азота в физиологических условиях, который демонстрирует многообразную биорегулятивную активность.

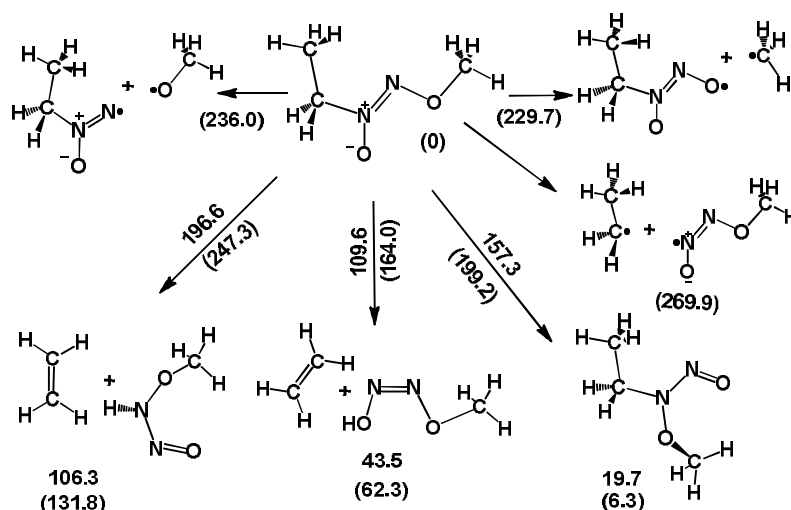


Рис. 2. Механизм термораспада N-этил-N'-метоксидиазен-N-оксида (II) по данным метода функционала плотности PBE/L11 (в скобках wB97XD/6-31G(2df,p)). Относительные энтальпии образования переходных состояний, реагентов и продуктов реакций в Ккал/моль. За ноль принята энтальпия образования N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида

На рис. 1 приведены различные варианты механизма термодеструкции простейшего представителя ряда АЗС – соединения **1**. На рис. 2 – различные варианты механизма термического распада соединения **2** – простейшего соединения, имеющего атом Н в β -положении и, как следствие, способного к элиминированию этилена.

Исходя из приведенных схем можно сделать следующие выводы:

1. Выполненные методами функционала плотности расчеты термораспада N-алкил-N'-метоксидиазен-N-оксидов показали возможность протекания процесса через сигматропную перегруппировку, связанную с переносом метильной группы от метоксильного атома кислорода к N-оксидному, с последующим разрывом связи N-N в образовавшейся N-N=O группе или отщепления формальдегида с дальнейшим распадом до элементарных продуктов реакции, таких, как CO, CO₂, H₂, H₂O и др.

2. Распад N-алкил-N'-метоксидиазен-N-оксидов, имеющих в алкильной группе атом водорода в β -положении, происходит через отщепление соответствующего олефина, причем β -водород присоединяется к N-оксидному атому кислорода.

1. Лемперт Д. Б., Авдонин В. В., Нечипоренко Г. Н. // Журнал прикладной химии. 2006. № 80, 1543.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБЪЕДИНЕНИЯ В ОДНУ КОРРЕЛЯЦИЮ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ПОЛИМЕРНЫМИ И МОНОМЕРНЫМИ АМИНАМИ

Шевченко О. Н., Малинина З. З.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Украина

E-mail: mailbox@donnasa.org

Из анализа экспериментальных данных, полученных в работах [1–2], следует, что наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_n) некаталитической реакции анилина с замещенными бензальдегида в толуоле описываются соотношением:

$$k_n = k_0[\text{Ан}], \quad (1)$$

где k_0 – константа скорости реакции второго порядка, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $[\text{Ан}]$ – начальная концентрация анилина, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Величины k_0 увеличиваются с ростом акцепторного характера заместителя в бензальдегиде (табл. 1). Влияние заместителей в бензальдегиде на величину k_0 описывается корреляционным уравнением:

$$\lg k_0 = (-4,87 \pm 0,03) + (0,68 \pm 0,05) \sigma^{\circ} \quad (2)$$

$N = 3 \quad R = 0,991 \quad S_0 = 0,05$

Найденное значение постоянной чувствительности к влиянию заместителей в бензальдегиде ($\rho = 0,68$) свидетельствует о чувствительности исследуемой реакционной серии к индукционному влиянию заместителей в бензальдегиде.

Таблица 1 – Константы k_0 и k_2 реакции анилина с 4 – замещенными (R) бензальдегида в толуоле и в присутствии уксусной кислоты при 40 °С

R	σ° [3]	$k_0 \cdot 10^5$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^5$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
NO ₂	0,82	5,13±0,04	4,98±0,50
H	0,00	1,14±0,05	1,81±0,12
N(CH ₃) ₂	0,44	0,74±0,04	1,11±0,02

Влияние заместителей в бензальдегидном ядре на константы скорости второго порядка (k_2) для каталитической реакции описывается корреляционным уравнением:

$$\lg k_2 = (0,268 \pm 0,004) + (0,520 \pm 0,007) \sigma^{\circ} \quad (3)$$

$N = 3 \quad R = 0,9997 \quad S_0 = 0,007$

Найденное значение постоянной чувствительности ($\rho = 0,52$) соизмеримо с таковым для некаталитической реакции.

Экспериментальные значения констант скорости (k_2) реакции образования азометинов в бензоле при различных заместителях в аминной и альдегидной компонентах приведены в табл. 2, где R = H (I); 4-C₂H₅ (II); 3-C₂H₅ (III); 4-CH = CH₂ (IV); 3-CH = CH₂ (V); 4-CH-CH₂ (VI); 3-CH-CH₂ (VII).

Таблица 2 – Константы ($k_2 \cdot 10^2$) реакции производных анилина с бензальдегидом и его замещенными в бензоле при 80 °C

Серия	Заместитель в альдегидной компоненте											
	4 – NO ₂		3 – NO ₂		H		4– Cl		4– Br		4–N(C ₂ H ₅) ₂	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп
I	0,78	0,74	0,50	0,53	0,29	0,24	0,21	0,16	0,19	0,15	0,07	0,07
II	1,38	1,44	0,90	0,86	0,52	0,78	0,38	0,31	0,34	0,23	0,12	0,15
III	1,00	0,87	0,65	0,64	0,38	0,59	0,27	0,25	0,25	0,18	0,09	0,10
IV	1,15	1,25	0,70	0,66	0,37	0,57	0,26	0,20	0,23	0,16	0,07	0,08
V	0,20	0,27	0,15	0,13	0,11	0,10	0,12	0,08	0,08	0,07	0,05	0,05
VI	0,25	0,23	0,18	0,15	0,12	0,13	0,09	0,11	0,09	0,10	0,04	0,03
VII	0,21	0,16	0,14	0,12	0,08	0,10	0,06	0,080	0,05	0,07	0,02	0,01

Из представленных в табл. 2 данных следует, что при фиксированном заместителе в аминной компоненте во всех случаях реакционная способность увеличивается с ростом акцепторной способности заместителя в альдегидной компоненте. При этом наблюдаются неудовлетворительные корреляционные зависимости $\lg k_2$ от различных – констант. Так, например, с – Гаммета, – Джаффе, σ , σ^+ коэффициенты однопараметровой корреляции лежат в пределах 0,70–0,86. Это обстоятельство ограничивает возможности использования гамметовского подхода для данной серии. Обращает также на себя внимание, что во всех рассмотренных случаях скорость реакции при введении заместителя в п – положение аминной компоненты, в том числе с полимерной матрицей, больше, чем при его нахождении в м – положении. По сравнению с незамещенным амином скорость реакции увеличивают п-, м-C₂H₅ и п-C₂H₃ – группы, а уменьшают – м-C₂H₃ – заместитель и полимерные матрицы.

Совместной аддитивной корреляционной зависимостью можно описать серии I – III на основе квантовохимической π электронной теории возмущений [2].

1. Тицький Г. Д., Малиніна З. З. Кінетика і механізм каталізованого оцтовою кислотою утворення бензиліденанілінів // Матеріали III Міжнарод. конф. «Хімічна термодинаміка і кінетика»; НовГУ ім. Ярослава Мудрого. Великий Новгород, 27–31 мая 2013 г. С. 167–168.

2. *Малинина З. З., Тицкий Г. Д.* Влияние заместителей на константы скорости реакции образования бензилиденанилинов в бензоле // Материалы пятой Междунар. конф. «Химическая термодинамика и кинетика»; НовГУ им. Ярослава Мудрого. Великий Новгород, 25–29 мая 2015 г. С. 133.

3. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.

СВОЙСТВА РЕШЕНИЙ НАЧАЛЬНО-КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ И ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Шеретов Ю. В.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: Sheretov.YV@tversu.ru

Квазигидродинамическая (КГД) система, предложенная автором, отличается от полных уравнений Навье–Стокса дополнительными дивергентными членами, содержащими малый положительный параметр τ – среднее время свободного пробега молекул. Ее феноменологический вывод из интегральных законов сохранения массы, импульса, момента импульса, полной энергии и энтропии для подвижного материального объема опубликован в [1]. Монография [2] посвящена анализу упрощенной диссипативной квазигидродинамической системы для моделирования течений слабосжимаемой вязкой жидкости. Эта система обладает серией точных физически адекватных решений [1–4].

Начально-краевая задача для КГД системы, описывающая движения жидкости в ограниченной области, поставлена в [5]. Доказано, что не существует неравновесных решений этой задачи с безвихревым соленоидальным полем скорости. Для КГД системы получены некоторые новые энергетические равенства и неравенства. Изучены ее диссипативные свойства. Найден дополнительный закон сохранения. Построен соответствующий ему интегральный инвариант.

Задача Коши для КГД системы поставлена в [6]. Доказано совпадение ее однородно-винтовых бесконечно дифференцируемых решений, ограниченных в пространстве в произвольный момент времени, с соответствующими решениями задачи Коши для системы Навье–Стокса. Показано, что любое гладкое решение задачи Коши для системы Навье–Стокса, удовлетворяющее обобщенному условию Громеки–Бельтрами, а также некоторым условиям ограниченности в пространстве, является также решением квазигидродинамической системы. Приведены примеры общих точных решений задачи Коши для обеих систем. Дана постановка нерешенной задачи высокой степени сложности, в которой требуется

доказать существование и единственность бесконечно дифференцируемого решения задачи Коши для квазигидродинамической системы.

Квазигидродинамическая регуляризация уравнений Навье–Стокса–Кана–Хилларда использовалась в [7, 8] для описания изотермических течений вязких сжимаемых двухкомпонентных жидкостей. Показан диссипативный характер системы. Предложена ее пространственная дискретизация, также обладающая хорошими диссипативными свойствами. Построены соответствующие вычислительные алгоритмы. Проведена серия тестовых расчетов. Описаны преимущества используемого подхода.

1. *Шеретов Ю. В.* Динамика сплошных сред при пространственно-временном осреднении. М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009.

2. *Шеретов Ю. В.* Регуляризованные уравнения гидродинамики. Тверь: ТвГУ, 2016.

3. *Шеретов Ю. В.* Об общих точных решениях системы Навье–Стокса и квазигидродинамической системы для нестационарных течений // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Прикладная математика. 2017. № 3. С. 13–25.

4. *Шеретов Ю. В.* О точных решениях квазигидродинамической системы, удовлетворяющих обобщённому условию Громеки–Бельтрами // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Прикладная математика. 2018. № 3. С. 5–18.

5. *Шеретов Ю. В.* О свойствах решений основной начально-краевой задачи для квазигидродинамических уравнений // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Прикладная математика. 2019. № 3. С. 5–19.

6. *Шеретов Ю. В.* О решениях задачи Коши для квазигидродинамической системы // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Прикладная математика. 2020. № 1.

7. *Zlotnik A. A., Balashov V. A.* An energy dissipative spatial discretization for the regularized compressible Navier-Stokes-Cahn-Hilliard system of equations // Mathematical Modelling and Analysis. 2020. V. 25, No. 1. P. 110–129.

8. *Balashov V. A., Savenkov E. B.* Thermodynamically consistent spatial discretization of the one-dimensional regularized system of the Navier-Stokes-Cahn-Hilliard equations // Journal of Computational and Applied Mathematics. 2020. V. 372, No. 112743. P. 1–16.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ KNN, МОДИФИЦИРОВАННОЙ TiO_2

Шишкин Н. Н., Барабанова Е. В., Иванова А. И.

Тверской государственный университет, Россия

E-mail: pechenkin_kat@mail.ru

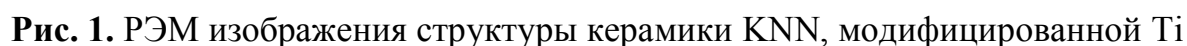
Работа выполнена в Центре коллективного пользования ТвГУ

Сегнетоэлектрическая керамика ниобата калия натрия $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) является одним из перспективных составов для создания пьезоэлементов с высокими характеристиками и экологически безопасным производством. Главным ее недостатком, мешающим переходу к массовому производству, является невозобновляемость свойств. В связи с этим широко используют различные примеси и модифицирующие добавки для стабилизации свойств [1, 2]. В работе предлагается рассмотреть вопросы получения керамики твердого раствора ниобата калия натрия, содержащей 10% титана.

Синтез керамики производился тремя разными способами. В первом случае сначала синтезировались ниобаты калия KNbO_3 и натрия NaNbO_3 , которые смешивались в определенных пропорциях с двуокисью титана TiO_2 . Полученная смесь спекалась в два этапа с промежуточным измельчением (образец KN-NN-T). Во втором случае получали керамику KNN и смешивали ее с TiO_2 (образец KNN-T). В третьем случае в качестве исходных компонент брали карбонаты калия K_2CO_3 и натрия Na_2CO_3 , а также оксиды ниобия Nb_2O_5 и титана TiO_2 . После смешения шихту синтезировали при 900 °С с последующим измельчением и спеканием (образец KNNT). Во всех случаях спекание проводили при температуре 1100 °С.

Исследования структуры проводили с помощью атомно-силового микроскопа фирмы NT-MDT и растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Последний применялся также для определения химического состава образцов.

Как показывают исследования, образцы керамики имеют не только разную структуру, но и химический состав в зависимости от способа получения. На рис. 1, а представлено изображение структуры керамики KN-NN-T. На нем четко видны крупные зерна (10–20 мкм) на фоне значительно более мелких (0.5–2 мкм). Исходя из анализа их химического состава, можно сделать вывод, что это две разные фазы. Крупные зерна соответствуют по составу ниобату калия, а мелкие – твердому раствору ниобата титаната калия натрия. Аналогичная картина наблюдается и в керамике KNN-T (рис. 1, б). Мелкие зерна (1–3 мкм) представляют собой исходную керамику KNN, а крупные (5–10 мкм) – ниобат титанат калия.



1. Vendrell X., García J. E., Bril X., Ochoa D. A., Mestres L., Dezanneau G. Improving the functional properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoceramics by acceptor doping // Journal of the European Ceramic Society, 2015. V. 35. P. 125–130.
2. Смелтере И., Антонова М., Калване А., Борманис К., Ливиньш М. Синтез и диэлектрические свойства твердых растворов модифицированного ниобата натрия и калия // Физика твердого тела, 2012. Т. 54, вып. 5. С. 934–936.

Шкерина К. Н., Пономарчук Е. Е., Бахвалова Е. С., Никошвили Л. Ж.
Тверской государственный технический университет, Россия
E-mail: nlinda@science.tver.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00429)

Традиционно реакция Сузуки проводится с применением палладиевых комплексов в качестве катализаторов. В случае отсутствия лигандов принято говорить о безлигандных каталитических системах, которые рассматриваются как альтернатива гомогенным катализаторам [1]. В последнее десятилетие разработка и синтез биметаллических

безлигандных систем, включая Au-Pd, привлекает особое внимание [2–4]. Такие структуры проявляют более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами. Биметаллические катализаторы Cu-Pd также способны повысить эффективность процессов кросс-сочетания. Однако существует ограниченное число исследований [5], посвященных применению медь содержащих каталитических систем.

В рамках данной работы было исследовано поведение моно- (Pd) и биметаллических (Au-Pd, Cu-Pd, Zn-Pd) безлигандных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола марки MN100, синтезированных с применением ацетата палладия в качестве прекурсора из расчета содержания Pd 1%(мас.), в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом (4-БрАн) и фенилбороновой кислотой (ФБК). Реакция проводилась в периодическом режиме на воздухе с использованием смеси этанола и воды (объемное соотношение 4:1) в качестве растворителя. Важно отметить, что исследовалась активность как исходных образцов (содержащих $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), так и катализаторов, предварительно восстановленных в токе водорода при 300 °C.

Было показано, что введение Au в состав катализатора позволяет заметно повысить его активность (рис. 1), независимо от наличия предварительной обработки водородом. В случае невосстановленных образцов добавление Cu также приводит к повышению активности (рис. 1, а). После восстановления в токе H_2 активность образца Cu-Pd/MN100-R снижается и становится сравнимой с Pd/MN100-R (рис. 1, б). Введение в состав катализатора Zn, напротив, оказывает положительное влияние только в случае обработки катализатора H_2 (рис. 1, б). Важно отметить, что только добавление меди позволило повысить селективность по продукту кросс-сочетания: до 92–93% при 100% конверсии 4-БрАн (для всех остальных образцов селективность составила порядка 89%).

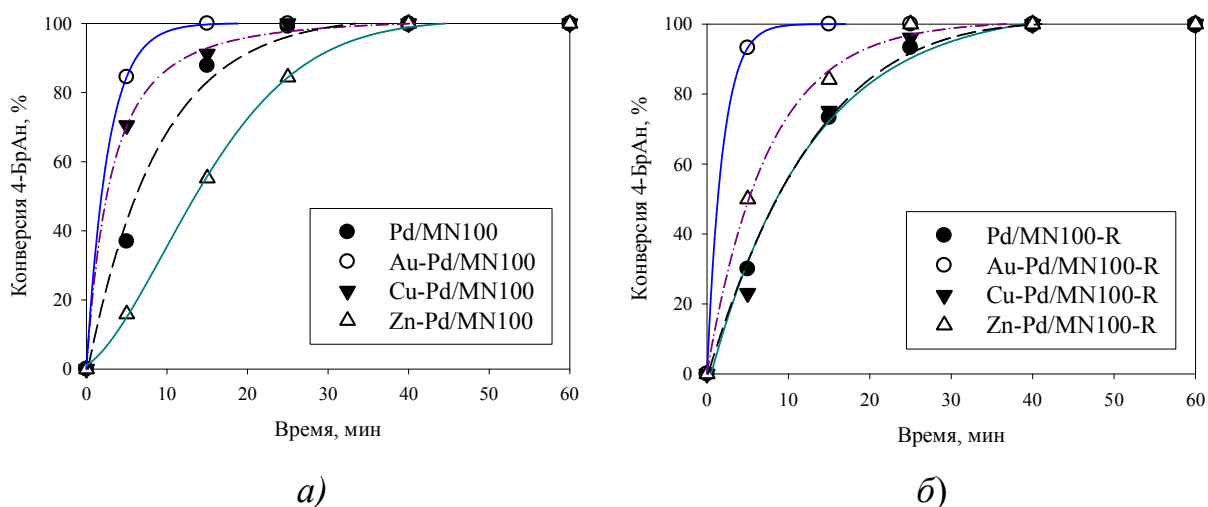


Рис. 1. Сравнение активности исходных (а) и восстановленных H_2 (б) катализаторов (1 ммоль 4-БрАн, 2.5 ммоль ФБК, 3 ммоль NaOH, 0.28 мольн.% Pd, 60 °C)

Для наиболее активного биметаллического образца Au-Pd/MN100-R было исследовано влияние условий реакции кросс-сочетания. Варьировалась температура процесса, а также содержание ФБК.

Исследование влияния температуры (1 ммоль 4-БрАн, 2.5 ммоль ФБК, 3 ммоль NaOH, 0.28 мольн.% Pd) позволило установить, что при повышении температуры от 40 °С до 60 °С скорость превращения 4-БрАн резко возрастает, при этом кажущаяся энергии активации составляет 128 кДж/моль. С дальнейшим повышением температуры от 60 °С до 70 °С скорость реакции практически не меняется, что может свидетельствовать о переходе реакции в диффузионную область, но селективность по продукту кросс-сочетания при этом возрастает до 96–97%.

В ходе исследования влияния количества ФБК (1 ммоль 4-БрАн, 0.28 мольн.% Pd, 60 °С, количество NaOH изменялось пропорционально ФБК) было обнаружено, что снижение количества ФБК с 2.5 ммоль до 1.5 ммоль практически не оказывает влияния на скорость кросс-сочетания. Таким образом, применение 1.5-кратного избытка ФБК в случае образца Au-Pd/MN100-R оказывается достаточным, чтобы довести кросс-сочетание Сузуки до 100% конверсии 4-БрАн за время реакции 15 мин.

1. *Pan C. et al. Catal. Commun.*, 9 (2008) 321.
2. *Sun J. et al. Chem. Eng. J.*, 313 (2017) 1.
3. *Jover J., Garcia-Ratés M., Lopez N. ACS Catal.*, 6 (2016) 4135.
4. *Seraj S. et al. ACS Catal.*, 7 (2017) 3268.
5. *Deng J. Z. et al. Org. Lett.*, 11 (2009) 345.

ИЗМЕНЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ СВОЙСТВ ЛИЗОЦИМА В ПРИСУТСТВИИ ПЛЮРОНИКОВ

Шнитко А. В., Чернышева М. Г., Бадун Г. А., Смирнов С. А., Левашов П. А.
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

E-mail: alshnit@mail.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (18-33-20147-мол_a_вед)

Сополимеры этиленгликоля (ЕО) и пропиленгликоля (РО) состава $\text{EO}_a\text{PO}_b\text{EO}_a$, более известные как полуксамеры или плуроники, используются как носители для адресной доставки лекарственных препаратов и модификаторы биологического ответа. Вместе с тем, влияние плуроники на структуру и ферментативные свойства белков остаётся недостаточно исследованным. Понимание этих особенностей может дать

ключ к увеличению эффективности ферментативных препаратов и найти их новое применение в медицине, фармакологии и биотехнологии.

Ранее, используя радионуклидные и спектроскопические методы, мы показали, что плуроники образуют комплексы с глобулярным белком лизоцимом на различных межфазных границах, формирование комплексов сопровождается изменением интенсивности флуоресценции и УФ-поглощения [1, 2].

Целью настоящей работы было исследование ферментативной активности лизоцима по отношению к субстрату, модельным грамположительным бактериальным клеткам *Micrococcus luteus*, в присутствии плуроников L121 ($a = 5$, $b = 68$), P123 ($a = 20$, $b = 70$) и F127 ($a = 100$, $b = 65$) в области концентраций от 1×10^{-9} М до 1×10^{-6} М для плуроников L121 и F127 и от 1×10^{-9} М до 1×10^{-5} М плуроника P123. Для определения активности лизоцима использовали турбидиметрический метод [3]. Измерения проводили в фосфатном буфере 8 мМ Na_2HPO_4 , 2 мМ K_2HPO_4 , 0,146 М NaCl , pH 7,2 при температуре 37 °С. Смеси лизоцима с плурониками предварительно инкубировали в течение двух суток при температуре 25 ± 2 °С.

Нами показано, что ферментативная активность лизоцима при предварительном выдерживании фермента в присутствии плуроников уменьшается более чем в два раза, предположительно, из-за образования водородных связей и гидрофобных взаимодействий между фрагментами плуроников и аминокислотными остатками, приводящих к стерическим затруднениям во взаимодействии лизоцима с клетками.

Кинетика лизиса бактериальных клеток под действием лизоцима в присутствии плуроника P123, исследованная в диапазоне концентраций субстрата 0,03–0,5 мг/мл, не может быть описана в рамках кинетики Михаэлиса-Ментен. На кинетической кривой зависимости скорости лизиса от концентрации субстрата наблюдаются два плато. Отклонение от кинетики Михаэлиса-Ментен воспроизводится при любых концентрациях плуроника в диапазоне от 1 до 10 мМ.

Мы предполагаем, что при одновременном связывании лизоцима с субстратом и плуроником в ферменте происходят структурные изменения, вызывающие изменение каталитических свойств его активного центра. В результате в исследуемой системе одновременно присутствуют два каталитически активных комплекса лизоцим–плуроник, соотношение которых определяется концентрацией субстрата. Подобный эффект был ранее уже описан в литературе [4].

При условии, что $[S]_0 \gg [E]_0$, количество фермента и фермент-субстратного комплекса определяется уравнениями вида:

$$g_1 = \frac{[E]}{[E]_0} = \frac{K}{K + [S]_0^n}$$

$$g_2 = 1 - g_1 = \frac{[ES_n]}{[E]_0} = \frac{[S]_0^n}{K + [S]_0^n}$$

где K – константа диссоциации комплекса ES_n , n – количество связанных с ферментом лигандов, g_1 и g_2 – доли взаимно превращающихся двух активных форм фермента, переход которых друг в друга зависит от концентрации субстрата. Суммарная скорость ферментативной реакции выражается следующим образом:

$$v = V_M^{(1)} g_1 \frac{[S]_0}{K_M^{(1)} + [S]_0} + V_M^{(2)} g_2 \frac{[S]_0}{K_M^{(2)} + [S]_0} = g_1 v_1 + g_2 v_2$$

где $K_M^{(i)}$ и $V_M^{(i)}$ – константа Михаэлиса-Ментен и максимальная скорость i -ой формы фермента.

В докладе представлены полученные с применением данного уравнения кинетические параметры и характеристики комплекса.

1. Chernysheva M. G., Badun G. A., Shnitko A. V., Petrova V. I., Ksenofontov A. L. Lysozyme-surfactant adsorption at the aqueous-air and aqueous-organic liquid interfaces as studied by tritium probe // *Colloids Surf. A*. 2018. No. 537. P. 351–360.

2. Chernysheva M. G., Shnitko A. V., Soboleva O. A., Badun G. A. Competitive adsorption of lysozyme and non-ionic surfactants (Brij-35 and pluronic P123) from a mixed solution at water-air and water-xylene interfaces // *Colloid Polym. Sci.* 2018. Vol. 296, No. 1. P. 223.

3. Levashov P. A., Sedov S. A., Shipovskov S., Belogurova N. G., & Levashov A. V. Quantitative Turbidimetric Assay of Enzymatic Gram-Negative Bacteria Lysis // *Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 82, No. 5. P. 2161.

4. Полторак О. М., Левашов П. А., Чухрай Е. С. Обобщённое уравнение Хилла и кинетика реакций, осуществляемых белковыми комплексами // *Журнал физической химии*. 1995. Т. 69, № 3. С. 511.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Шомахов З. В.¹, Налимова С. С.²

¹ Кабардино-Балкарский Государственный университет
им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Россия
E-mail: shozamir@yandex.ru, sskarpova@list.ru

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 17-79-20239)*

В настоящее время для управления свойствами материалов широко применяется легирование, а также создание многокомпонентных и композитных структур. Актуальной задачей является анализ изменения химического состава материала в процессе легирования. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) позволяет исследовать химический состав поверхности и оценивать содержание поверхностных атомов в различном связанном состоянии. XPS широко используется для определения валентного состояния ионов, природы связи (ионная или ковалентная) и кислотно-основных свойств оксидов.

В предыдущих работах [1–3] было показано перераспределение поверхностных центров при формировании фазы цинкового феррита, а также зависимость газочувствительных свойств оксидов в зависимости от функционального состава поверхности. Обнаружено, что адсорбционные свойства оксидов определяются концентрацией молекул воды на их поверхности, а также отрицательно заряженных ионов кислорода и собственных дефектов, преимущественно кислородных вакансий. Определение соотношения различных форм кислорода на поверхности оксидов металлов представляет значительный интерес для исследований в области сенсорики.

Целью данной работы являлся анализ перераспределения электронной плотности на поверхности наностержней оксида цинка при формировании фазы станната цинка, а также при легировании йодом и бромом, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Экспериментальные спектры образцов были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Scientific (США).

В качестве исходных материалов были взяты слои, состоящие из ограненных наностержней ZnO, полученных низкотемпературным (85 °С)

гидротермальным методом с использованием затравочного слоя, сформированного с помощью ультразвукового спрей-пиролиза [4]. Синтез проводили в водно-спиртовом растворе тригидрата станната калия и мочевины в автоклаве при 170 °С при вариации времени синтеза и концентрации прекурсоров. Показано, что замещение атомов цинка и формирование фазы станната цинка происходит при синтезе в течение 1 часа, при меньшем времени синтеза процесс замещения практически не происходил, а при синтезе в течение 3 часов происходит растворение оксидов и разрушение структуры наностержней [5].

Установлено влияние легирования йодом и бромом на энергию связи кислорода в образцах наностержней оксида цинка. Обнаружено, что при легировании как йодом, так и бромом на поверхности появляется кислород в виде ОН-групп (29% – в случае легирования бромом, 37% – в случае легирования йодом). Следует отметить, что в обзорных спектрах не наблюдается пиков йода и брома, что связано с удалением их при отжиге. В результате отжига на поверхности образцов образуются гидроксильные группы [6].

1. Карпова С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 3. С. 369–372.

2. Налимова С. С., Мошников В. А., Максимов А. И., Мякин С. В., Казанцева Н. Е. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 8. С. 1022–1026.

3. Налимова С. С., Мякин С. В., Мошников В. А. Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлооксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, № 6. С. 773–780.

4. Ryabko A. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A., Nalimova S. S. Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 993. No. 1. P. 012024.

5. Налимова С. С., Шомахов З. В., Мошников В. А., Бобков А. А., Рябко А. А., Калажиков З. Х. Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал технической физики. 2020. Т. 90, № 7. С. 1132–1136.

6. Nalimova S. S., Bobkov A. A., Kondrat'ev V. M., Ryabko A. A., Moshnikov V. A., Shomakhov Z. V. Study of Doped Zinc Oxide Nanowires by X-Ray Photoelectron Spectroscopy // 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). P. 992–993.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ КУМАРИН-НАФТАЛИН

Щебетовская Н. В., Муконина Е. В.

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры», Макеевка, Украина

E-mail: nvs_phyz@mail.ru

Ранее нами на нафталине (*H*), кумарине (*K*) и эвтектическом сплаве 58 мол. % кумарина + 42 мол. % нафталина (*E*) установлены два вида кристаллизации: квазиравновесная без переохлаждения и неравновесно-взрывная с соответствующим переохлаждением в зависимости от величины перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления.

Целью данной работы являлось дополнительное изучение процессов плавления и кристаллизации эвтектических сплавов в системе нафталин – кумарин. Диаграмма состояния нафталин – кумарин является диаграммой эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Эвтектика соответствует составу 58 мол. % кумарина и температуре $T_e = 43^\circ\text{C}$.

В работе изучались следующие составы: нафталин ($1 - x$) – кумарин (x – мол. доли), где $x = 0.00; 0.05; 0.2; 0.40; 0.50; 0.58; 0.70, 0.80; 1.00$. Исследования проводили методом циклического термического анализа в координатах температура – время. Испытывали по 5 образцов каждого состава массой 0.2 г. На каждом образце записывали до 10 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость охлаждения составляла 0.13 – 0.17 К/с. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термометра UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на персональный компьютер.

По кривым нагревания и охлаждения определялись следующие параметры: температуры плавления и кристаллизации нафталина и кумарина, температуры ликвидус и солидус для сплавов, минимальные температуры начала кристаллизации T_{min} и переохлаждения относительно температур ликвидус ΔT_L^- . Эти данные приведены в нижеследующей таблице.

По полученным данным построена равновесная диаграмма состояния нафталин – кумарин (рис. 1), которая практически совпала с литературной [1].

Проведен анализ зависимости переохлаждений от концентрации сплавов (рис. 2). Установлено, что по мере приближения к эвтектическому составу переохлаждения закономерным образом уменьшается, как со стороны доэвтектической, так и с заэвтектической областей.

Полученные переохлаждения были использованы для нахождения активностей, коэффициентов активностей, работы образования зародышей, критических размеров зародышей.

Содержание $C_9H_6O_2$, мол. доли	T_S , °C	T_L , °C	ΔT_L^- , °C	ΔT_S^- , °C
0.00	—	80	10	—
0.05	—	78	8	—
0.20	43	74	4	7
0.40	43	58	2	7
0.50	43	48	0	7
0.58	43	—	0	7
0.70	43	56	2	7
0.80	43	60	13	7
1.00	—	69	24	—

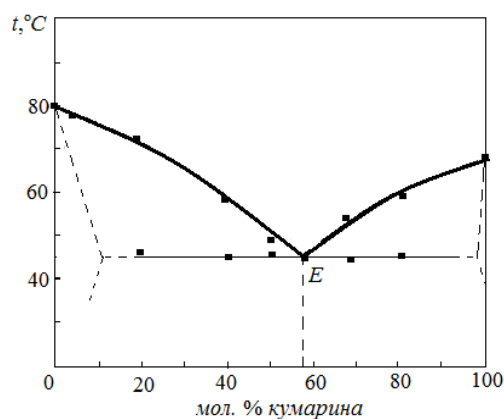


Рис. 1

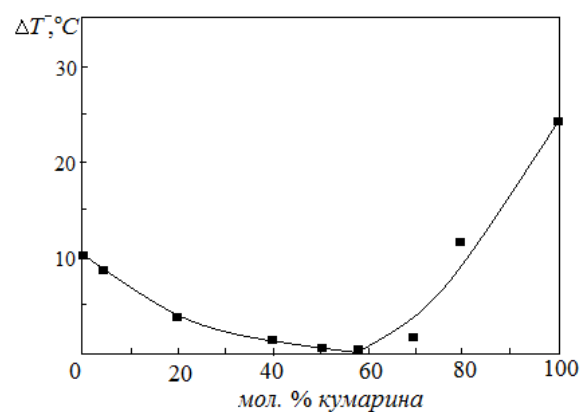


Рис. 2

Результаты трактуются с точки зрения структурных особенностей молекул нафталина, кумарина и их смесей в твёрдой и жидкой фазах.

1. Китайгородский А. И., Мясникова Р. М., Козлова И. Е., Перцин А. И. Исследование бинарной системы нафталин – кумарин // Кристаллография. 1976. Т. 21. В. 3. С. 511–514.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ТАНТАЛО-НИОБАТОВ ИТТРИЯ

Щербина О. Б., Маслбоева С. М., Палатников М. Н.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

E-mail: o.shcherbina@ksc.ru

Тантало-ниобаты иттрия представляют собой новый класс эффективных рентгенолюминесцентных материалов, используемых в качестве рентгеноконтрастных веществ в медицинской диагностике [1]. Эти люминесцентные материалы демонстрируют хорошее поглощение рентгеновского излучения и излучают в синей и ближней ультрафиолетовой области оптического спектра. Роль подобных материалов заключается в уменьшении требуемой дозы рентгеновского излучения для получения четкого изображения при медицинской диагностике. Присутствие в матрице $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ниобия и тантала повышает энергообмен между центрами люминесценции и при определенных соотношениях NbO^{4-} и TaO^{4-} комплексов может приводить к стимулированию излучательной способности материала [2].

В настоящей работе исследованы процессы получения смешанных тантало-ниобатов иттрия $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, $x=0\div 1$ методом золь-гель синтеза. Из смеси высокочистых фторидных Ta- и Nb-содержащих растворов, в объемах, обеспечивающих заданный состав $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, проводили аммиачное осаждение смешанных гидроксидов тантала и ниобия. Осадок три раза репульпацией промывали деионизированной водой для удаления ионов F^- при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_{\text{ж}}=1:3$ и сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Затем к осадку добавляли в заданном объеме раствор $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. В образовавшуюся при перемешивании пульпу вводили 25%-ный раствор NH_4OH до $\text{pH} \sim 8\text{--}9$. Остаток отфильтровывали, промывали деионизированной водой и сушили при $\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$, а затем прокаливали при $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов с получением порошкообразных $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$.

Результаты термогравиметрического анализа образцов различного состава, высушенных при $90\text{ }^\circ\text{C}$, качественно подобны. На примере осадка ($\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, $x=0.9$), установлено, что до $T \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ происходит поэтапное удаление воды и окислов азота. Потеря массы при этом составляет $\sim 11\%$. При дальнейшем повышении температуры (до $T \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается эндотермический эффект, по-видимому, связанный с формированием промежуточных оксоловых фаз иттрия и ниобия (тантала), которые с ростом температуры разлагаются с образованием оксидов Y_2O_3 и $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)$, о чем свидетельствуют экзотермические эффекты, соответственно, при 520.8 и $613.4\text{ }^\circ\text{C}$. При температуре выше $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ начинается кристаллизация фазы YNbO_4 (максимум на кривой ДТА при $\sim 725\text{ }^\circ\text{C}$). В диапазоне температур до $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит основная потеря массы, которая составляет $\sim 21.4\%$.

Этапы процесса получения $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0\div 1$), выявленные с помощью термогравиметрии, подтверждаются результатами РФА. Установлено, что после прокалики остатка при ~ 400 и $500\text{ }^\circ\text{C}$, продукт остается рентгеноаморфным, но в области $\sim 500\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$ на фоне

аморфности наблюдается образование фазы Y_2O_3 . При $\sim 600\text{--}640\text{ }^\circ\text{C}$ в образцах присутствует Y_2O_3 (JCPDS 071-0049) и фиксируется образование $Nb_2O_5(Ta_2O_5)$. Эти же фазы обнаруживаются и при более высокой температуре ($780\text{ }^\circ\text{C}$), но при этом определяется также $YNbO_4$ (JCPDS карточка 72-2077). Фазовый состав осадка $YNb_xTa_{1-x}O_4$ ($x=0.9$), прокаленного при $\sim 1000\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$, показан в табл. 1. При температуре прокаливания $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси присутствуют монооксиды Y_2O_3 , Nb_2O_5 , а также фиксируется фергусонит- β $YNbO_4$ (карточка JCPDS 023-1486), табл. 1. При повышении температуры прокаливания до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ основными фазами являются $YNbO_4$ и $YTaO_4$, вероятно, с частичным замещением в своей структуре тантала ниобием, и следы Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . И только при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование твердого раствора $YNb_xTa_{x-1}O_4$. Причем, результаты рентгеноструктурного анализа указывают на формирование морфотропной области сосуществования моноклинной и тетрагональной фаз, табл. 1.

Средний размер частиц синтезированных порошков (табл. 1) рассчитали по удельной площади поверхности (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03).

Спектры люминесценции тантало-ниобатов иттрия регистрировали при 300K на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. Для всех синтезированных танталато-ниобатов иттрия длина волны возбуждения λ_{ex} – 250 нм. Проведенные исследования показали, что наиболее интенсивную люминесценцию в области 300–600 нм с максимумом при $\lambda_{max} \sim 400$ нм показывают люминофоры $YNb_{0.7}Ta_{0.3}O_4$, характеризующиеся моноклинным искажением элементарной ячейки.

Таблица 1 – Фазовый состав и средний размер частиц (α) порошков $YNb_xTa_{1-x}O_4$ ($x=0.9$)

Т _{пр} , $^\circ\text{C}$	Фазовый состав* TP $YNb_xTa_{x-1}O_4$, по JCPDS	α , мкм
1000	Y_2O_3 (071-0049), Nb_2O_5 (027-1003) - орторомбическая $YNbO_4$ (023-1486) - моноклинная фергусонит- β , Nb_2O_5 (015-0166) - моноклинная	0.37
1200	$YNbO_4$ (023-1486), $YTaO_4$ (024-1425) - моноклинная-M ^I -фергусонит, $YTaO_4$ (050-0846) - тетрагональная, Ta_2O_5 (025-0922)	0.52
1400	$YNbO_4$ (072-2077) - моноклинная, $YTaO_4$ (050-0846) - тетрагональная.	0.94

* Фазы представлены в порядке убывания количества фазы

Таким образом, золь-гель метод синтеза, в отличие от традиционного твердофазного синтеза [2], позволяет существенно гомогенизировать исходные смеси, заметно снизить температуру и продолжительность синтеза и получить монофазные, композиционно однородные мелкодисперсные порошки тантало-ниобатов иттрия.

1. Zuev Michail, Larionov L. P. Solid solutions on the basis of yttrium and lanthanum tantalates as perspective X-ray substances // JO Investigated in Russia 2008. V. 11. P. 933–949. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/087.pdf>.

2. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletskiy O. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantalato-niobates // Solid state phenomena. 2015. V. 230. P. 172–177.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТЫХ ФЛЮИДОВ С ПАРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Яшкин К. Ю.¹, Зубков В. В.^{1,2}

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Россия

E-mail: Zubkov.VV@tversu.ru

Наилучшим подходом, который позволяет найти как структурные, так и физико-химические свойства термодинамических систем является классический метод функционала плотности (МФП) [1]. Недостаток этого метода связан с требованием явного выражения для корреляционных функций изучаемого флюида, которые заранее не известны. Поэтому МФП в подавляющем случае используют в приближении среднего поля.

Для последовательного учета корреляций в расположении частиц нами на основе результатов работы [2] было получено аналитическое выражение для энергии Гельмгольца объемной фазы простого флюида, частицы которого взаимодействуют посредством парного потенциала

$$v(r) = (Ae^{-ar} - Be^{-br})/r.$$

Используя известное из термодинамической теории возмущения разбиение Вика, Чендлера и Андерсона для парного потенциала, мы получили новое выражение для функционала плотности простого флюида

$$F[n(\mathbf{r})] = F_{hs}[n(\mathbf{r})] + \int_V f[n(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r},$$

$$f(n) = \frac{n^2}{2} \varphi_{attr}^{(0)}(0) - \frac{n}{2} \int_{\Omega} \frac{\varphi_{rep}^{(0)}(\mathbf{k})}{1 + \varphi_{rep}^{(0)}(\mathbf{k})} \varphi_{attr}^{(0)}(\mathbf{k}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}.$$

Проведен сравнительный анализ полученного выражения с широко используемым в литературе приближением среднего поля для функционала плотности.

1. Wu J. AIChE Journal. 2006. V. 52, No. 3. P. 1169–1193.

2. Yu A. Zakharov PHYSICS LETTERS A 1990. V. 147. P. 442–444.

3. Hansen J.-P., McDonald A. R. Theory of Simple Liquids. With Applications to Soft Matter. Academic Press, 2013. 636 p.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИФФУЗИОННОЙ СЕГРЕГАЦИИ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ

Мясниченко В. С.¹, Михов Р.², Кирилов Л.², Сдобняков Н. Ю.¹, Соколов Д. Н.¹

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Институт информационных и коммуникационных технологий –

Болгарской академии наук, София, Болгария

virtson@gmail.com

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и 20-37-70007), а также ННП Болгарии «Информационные и коммуникационные технологии для единого цифрового рынка в науке, образовании и безопасности (ICTinSES)».

В случае биметаллических наноструктур процессы диффузии атомов могут сильно влиять на их свойства, поскольку они часто также определяются взаимным расположением компонентов сплава. Знание механизма этого процесса помогает получить материалы с заданными свойствами [1]. Поверхностная диффузия играет решающую роль в формировании формы и морфологии растущих наночастиц и нанопленок. Массовая гетеродиффузия происходит при неравномерных концентрациях нескольких металлов при наличии свободной энергии в системе. Атомы каждого сорта имеют тенденцию равномерно распределяться по объему и образовывать смешанные связи.

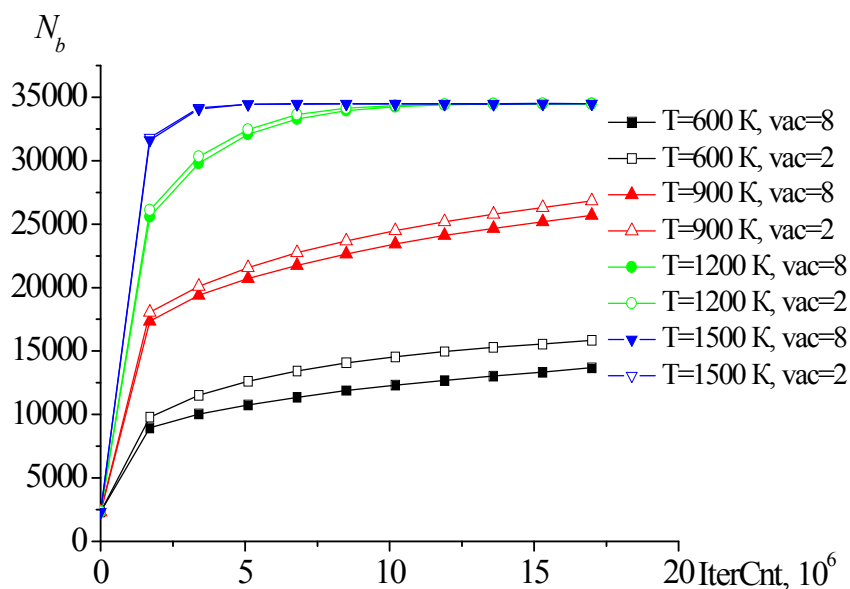


Рис. 1. Зависимость числа смешанных связей N_b от числа итераций $IterCnt$ в наноплёнке эквиатомного состава

Целью данной работы является моделирование влияния температуры и относительного количества вакансий на процессы диффузии и сегрегации в нанопленке Au-Ag с использованием метода Монте-Карло. Подход основан на вычислении вероятности перехода каждого атома, принадлежащего к первым трем координационным сферам заданного узла. Для задания межатомного взаимодействия был выбран многочастичный потенциал сильной связи [2]. Начальная конфигурация представляла собой двумерную ГЦК решетку из 12000 узлов с периодическими граничными условиями по двум направлениям. Вдоль одного из них чередовались монометаллические блоки, задавая три состава: AuAg, Au₃Ag и Ag₃Au. Вносились вакансии от 2 до 8 узлов. Система подвергалась выдержке при температуре до 1500 К. Каждый эксперимент состоял из $17 \cdot 10^6$ итераций метода Монте-Карло. Поскольку алгоритм является недетерминированным, мы проводили моделирование сериями по 20 повторных запусков и представляем все результаты в виде их средних значений. Анализ результатов показывает (см. рис. 1), что с повышением T количество связей вида Au-Ag (N_b) увеличивается нелинейно. При любой заданной температуре число связей растёт быстрее в системе с двумя вакансиями. На рис. 2, 3 показано процентное распределение атомов Ag в направлении Z , перпендикулярном поверхности. Полученные профили достаточно симметричны и практически не зависят от числа вакансий и температуры. Профиль имеет два симметричных минимума (обогащенные Au приповерхностные слои), а также две группы максимумов: непосредственно поверхность с обеих сторон и слои, лежащие на глубине 3–4 атомных рядов. Относительная величина минимумов и максимумов зависит только от заданного состава. С повышением T профили в других направлениях выпрямляются, что соответствует равномерному распределению двух компонент.

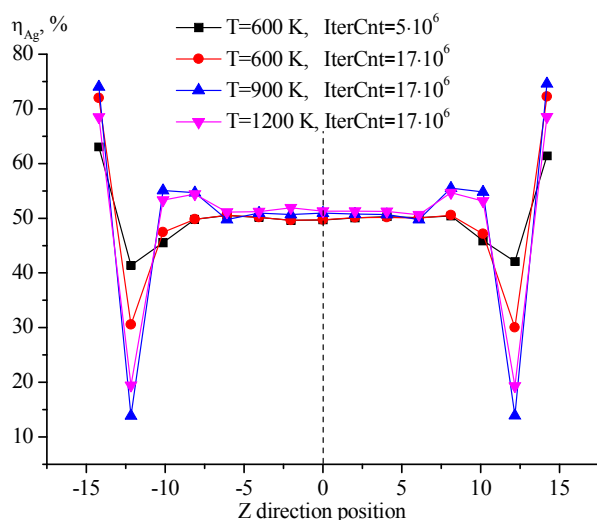


Рис. 2. Распределение атомов Ag по толщине упорядоченной плёнки состава AgAu

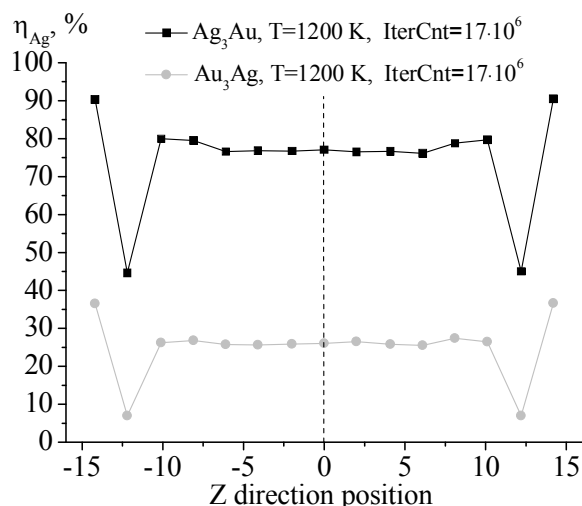


Рис. 3. То же для плёнок Ag_3Au и Au_3Ag при четырёх вакантных узлах

Температура в процессе диффузии является более важным фактором, чем начальное количество (процент) вакансий в кристаллической решетке. Вследствие статистически равного распределения атомов и смешанных связей ближний порядок в получаемых биметаллических наноплёнках также слабо зависит от числа вакансий. Во время диффузии вакансии перемещаются на поверхность плёнки, но влияние кластеров вакансий на диффузионные или сегрегационные процессы не выявлено. Анализ профилей распределения атомов Ag в перпендикулярном поверхности направлении для исследованных составов показывает, что при $T < 1200$ К полное упорядочение не происходит. В этом случае профиль отличается только шириной эквиатомной (для состава AgAu) зоны, где отношение числа атомов Ag и Au практически не меняется. Только приповерхностные атомные слои обогащены атомами золота, относительно равномерного распределения при заданном составе.

1. Li X-Y. *et al.* // Adv. Theory Simulations. 2019. Vol. 2, № 1. P. 1800127.
2. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48, № 1. P. 22–33.

Авторский указатель

А		Ж	
Абусуек Д. А.	17	Желаннов А. В.	84
Александров В. Д.	19	З	
Б		Заворотнев Ю. Д.	86
Бахтин С. Г.	21	Завьялова А. Г.	88
Белая Н. И.	23	Захаров А. Ю.	90
Белов А. Н.	25, 27	Зубарева Т. М.	92
Белоусова И. А.	29	Зубков В. В.	94
Белый А. В.	31	К	
Беляева И. Н.	33	Кабиров Ю. В.	96
Биберина Е. С.	35	Картошкин А. Ю.	98
Богатин С. Г.	37	Кононова И. Е.	100
Бородин Л. И.	39	Константинова К. Ю.	102
Бутузова Л. Ф.	41, 43	Котенко А. А.	103, 105
Быков А. В.	45	Котомкин А. В.	107
В		Кошевой В. Л.	109
Васильев Д. А.	47	Конешева Т. И.	111
Вердиева З. Н.	49	Краснякова Т. В.	113
Волкова Л. К.	51	Кравченко Е. М.	115
Волчкова Е. С.	53	Кукушкин А. С.	118
Воропаев К. О.	54	Кулишова Т. П.	119
Врублевский И. А.	56	Куриленко Д. Т.	121
Высоцкий Ю. Б.	58	Л	
Г		Лакина Н. В.	123
Гаджиназарова М. М.	59	Линник Д. С.	125
Гасанова Х. М.	60	Лозинский Н. С.	127
Герасимов Н. В.	61	Луговой Ю. В.	129
Голованова О. А.	62, 64, 66	Лыга Р. И.	131
Гончар Д. Д.	68	Любимова А. К.	133
Гребенникова О. В.	70	М	
Григорьев М. Е.	71	Магомедбеков У. Г.	136
Д		Магомедов М. Н.	139, 141
Давыдова А. А.	73	Малашенко В. В.	144
Демиденко Г. Н.	75	Малышкина О. В.	146
Дмитриева О. А.	77	Маркова А. И.	148
Дремичева Е. С.	78	Маркова М. Е.	149
Дунаева Г. Г.	79	Метлов Л. С.	151
Е		Милёхин Ю. М.	153
Ефимова И. В.	80	Монжаренко М. А.	155
Ефремов В. В.	81	Москаленко И. В.	156

Муратова Е. Н.	159
Мялкин И. В.	161
Мясниченко В.С.	290

Н

Налимова С. С.	162
Наумкин А. С.	164
Немов С. А.	166
Николаева Е. В.	168

П

Петрик Г. Г.	170
Печень Л. Ф.	172
Пичугина А. И.	174
Прохоров А. Ю.	176

Р

Ракунов П. А.	179
Рудь Д. В.	181

С

Садовая И. В.	183
Сальникова К. Е.	185
Самсонов В. М.	187, 189, 191,

Саттарова А. Ф.	193
Сдобняков Н. Ю.	195
Селезнев Б. И.	197
Семенова А. М.	200
Синельников М. А.	202
Синкевич А. И.	204
Соболь О. В.	205
Соколов Д. Н.	207
Сохина С. И.	209
Стречень А. С.	212

Т

Талызин И. В.	213
Ташинов Ю. А.	215
Тимченко В. И.	217
Тихонов И. В.	219
Тихонов Б. Б.	222
Туровская М. К.	224
Туровский Н.А.	226
Тюрина Т. Г.	227, 229, 232

У

Удовский А. Л.	234, 236
Усачева В. Д.	238

Ф

Филин С. А.	240
------------------	-----

Х

Хасанов И. И.	242, 245
Хасанова Р. И.	247, 249
Хилько С. Л.	251, 253, 255, 257
Хлопков Е. А.	259
Храпковский Г. М.	260

Ц

Цыганова А. А.	262
---------------------	-----

Ч

Чабак Е. А.	264
Чалов К. В.	266
Чачков Д. В.	268

Ш

Шамов А. Г.	270
Шевченко О. Н.	273
Шеретов Ю. В.	275
Шишкин Н. Н.	277
Шкерина К. Н.	278
Шнитко А. В.	280
Шомахов С. С.	283

Щ

Щебетовская Н. В.	285
Щербина О. Б.	286

Я

Яшкин К. Ю.	289
------------------	-----

L

Liubichev D. A.	135
----------------------	-----

Научное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник материалов
Десятой Международной научной конференции*

Великий Новгород, 25–29 мая 2020 г.

Редактор *В. Г. Павлов*

Компьютерная верстка *И. В. Люля*

Подписано в печать 26.06.2020. Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16.

Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 16,5. Уч.-изд. л. 18,4. Тираж 500 экз. Заказ №17364.

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого.

173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.

Отпечатано: ИП Копыльцов П.И.

394052, Воронежская область,

г. Воронеж, ул. Маршала Неделина, д.27 кв. 56

Тел.: 8 950 7656959, e-mail: Kopyltsow_Pavel@mail.ru