Министерство образования и науки
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет
Тверской государственный университет

**Седьмая Международная научная конференция**
**“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”**
**г. Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017 г.**

# СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Великий Новгород
2017

**Седьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» проводится при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части госзадания (проект № 3.3572.2017/ПЧ)**

**Международный Организационный комитет конференции**

**Сопредседатели:**
Проректор НовГУ, д.т.н., проф. **Е.А. Бондаренко**
д.ф.-м.н., проф. **А.Ю. Захаров**

**Члены оргкомитета:**
д.х.н., проф. **Ю.Б. Высоцкий** (Украина)
д.ф.-м.н., проф. **Ю.А. Гененко** (Германия)
д.х.н., д.б.н., проф. **С.Ю. Зайцев** (Российская Федерация)
д.х.н., проф. **В.М. Михальчук** (Украина)
д.х.н., проф. **И.А. Опейда** (Украина)
д.х.н., проф. **Ю.Д. Орлов** (Российская Федерация)

**Локальный оргкомитет конференции**
д.ф.-м.н., проф. **С.И. Эминов**
д.т.н., проф. **В.В. Гаврушко**
д.т.н., проф. **В.И. Гель**

Секретарь оргкомитета
**Н.В. Евстигнеева**

# РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ Zn И Sn НА АТОМ Si В РЕШЕТКЕ ТИПА ПЕРОВСКИТ $ZnSnO_3$

*Абрашова Е. В.* [1], *Арсентьев М. Ю.* [2], *Крижанович А. В.* [1]

[1]ФАГОУ Санкт-Петерургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ»

[2] ФБГУ Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН

katabr@mail.ru

В современном мире предъявляются новые требования к материалам и структурам. Особый интерес в настоящее время представляют сложные многокомпонентные системы на основе оксидов различных элементов, изучение влияния различных добавок на их свойства [1-3].

В настоящей работе был проведен расчет энергии замещения атома Zn или атома Sn на атом Si с помощью программы Quantum-ESPRESSO [4]. Такой расчет был необходим для понимания процессов формирования материалов при протекании процессов гелеобразования для получения материалов системы Zn-Sn-Si-O методом золь-гель. В данном случае атомы кремния вводились в систему путем добавления ТЭОС (тетраэтоксисилана) в качестве гелеобразующего вещества, а также для получения лучшей адгезии к традиционным материалам подложек, таким как стекло, монокристаллический кремний и диоксид кремния. В процессе моделирования было важно понять, какую роль будут играть атомы кремния при формировании тонкой пленки методом золь-гель, будут ли они встраиваться в полимерную матрицу оксида олова или более выгодно образование соединений с одноименными атомами или атомами Zn.

Для исследований была выбрана решетка типа перовскит $ZnSnO_3$ (пространственная группа Pm3m) как наименее исследованный материал в системе Zn-Sn-O. Энергия образования Ef рассчитывалась по формуле:

$$Ef = E_{Zn(1-x)Sn(1-y)O3} - E_{ZnSnO3} + x(Sn - Si) + y(Zn - Si)$$

Из таблицы 1 видно, что при допировании $ZnSnO_3$ оксидом кремния энергетически более выгодным является размещение Si в позиции Sn. Также следует отметить, что низкие концентрации допанта энергетически предпочтительнее, то есть растворимость $SiO_2$ невысокая. В абсолютном выражении растворение $SiO_2$ невыгодно.

Таблица 1. Энергия образования дефектов (Ef) замещения для $ZnSnO_3$ (пространственная группа Pm3m) при различных концентрациях Si.

| | Ef, эВ | | |
|---|---|---|---|
| | 5% | 10% | 15% |
| Si в позиции Sn | 4.308 | 8.592 | 12.854 |
| Si в позиции Zn | 40.463 | 72.312 | 93.691 |

Положительные значения Ef означают, что существует некоторый энергетический порог, который следует преодолеть при растворении. Данные расчеты проводились для теоретических условий нулевого атмосферного давления и нулевой абсолютной температуры, эксперименты же проводятся в условиях отличных от данных. Таким образом, за счет увеличения кинетической энергии, существовала возможность преодолевать энергетический барьер некоторой величины. Соответственно растворение $SiO_2$ в небольших количествах возможно, и данные таблицы могут быть использованы при проведении экспериментов.

Работа проведена в рамках Гос. задания, Проектная часть № 16.2112.2014/К.

**Список литературы**:

1. Abrashova E.V., Kononova I.E., Moshnikov V.A, Metal oxide $SnO_2$ - ZnO - $SiO_2$ films prepared by sol-gel, В книге: Nanoscale-Arranged Systems for Nanotechnology 2015. С. 39-45

2. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Андреева Н.С., Исследование некоторых физико-химических свойств керамики, монокристаллов и наноразмерных пленок на основе оксидов циркония, гафния и РЗЭ, Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 4. С. 596

3. Абрашова Е.В, Изменение морфологических и структурных свойств тонких пленок на основе системы $SnO_2$-$SiO_2$, полученных золь-гель методом при модификации их оксидом цинка, Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2014.№ 4. С. 3-8.

4. Абрашова Е.В, Золь-гель синтез и анализ нанопористых фрактальных композиций на основе системы ZnO-$SnO_2$-$SiO_2$ для газочувствительных элементов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). Санкт-Петербург, 2016

# ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ ЖИДКОГО ВИСМУТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ПЕРЕГРЕВА

*Александров В.Д., Зозуля А.П., Фролова С.А., Александрова О.В., Котова О.В.*

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка, Украина

primew65@mail.ru

Методом термического анализа в координатах температура – время исследованы закономерности изменения предкристаллизационных переохлаждений капель висмута при непрерывном термоциклировании. Обнаружена циклическая пилообразная зависимость переохлаждения от последовательности циклов нагревания и охлаждения, описываемая функцией Фурье. Получено выражение для энергии коагуляции зародышей кристаллов, на основании, которого установлено соответствие величины экспериментально фиксируемого переохлаждения с расчётным. Результаты трактуются на основании аномальных свойств висмута при плавлении и кристаллизации.

В данной работе ставилась цель изучения предкристаллизационных переохлаждений расплава висмута $\Delta T^{-}$ при непрерывном термоциклировании, как в одном и том же неизменном интервале температур, так и с поэтапным предварительным повышением температуры расплава.

Эксперименты проводили методом термического анализа (ТА) в координатах температура $T$ – время $\tau$. Испытывали $Bi$ марки ЧДА массами 50 мг и 2 г. Образец висмута размещался в месте спая термопары без соприкосновения с посторонними телами. Температуру измеряли хромель-капелевой термопарой с помощью цифрового термометра UNI-T-325 с выводом на персональный компьютер. Нагревание и охлаждение проводили на одном и том же образце в печи сопротивления, в заданном режиме непрерывного термографирования.

На рис. 1 приведены в качестве примеров серии термоциклов нагревания и охлаждения висмута массой 50 мг, характеризующие процессы кристаллизации с разными переохлаждениями $\Delta T^{-}$, в зависимости от перегрева $\Delta T^{+}$ расплава.

Был построен обобщающий схематический график, включающий зависимости $\Delta T^{-}$ от $\Delta T^{+}$ и от числа $n$ непрерывных циклов (рис. 2). Обращает внимание периодический характер изменения $\Delta T^{-}$ от цикла к циклу. Несмотря на разброс переохлаждений, все они лежат в пределах от ~6 К до ~30 К. Переохлаждения сгруппированы в зоны I-VIII, каждая из которых включает в себя несколько циклов. В зоне I наблюдается взрывная зависимость $\Delta T^{-}$ от $\Delta T^{+}$, достигающая предельного значения (30 К). В зонах II-VIII обнаруживаются следующие закономерности. Во-первых, в

пределах каждой зоны переохлаждения от цикла к циклу увеличиваются (точки на рис. 2) и достигают максимальных значений. Во-вторых, при переходе к следующей зоне, например, из зоны II в зону III, в первом же цикле, в зоне III переохлаждения внезапно резко падают до ~6º К, а затем, от цикла к циклу в этой зоне, вновь увеличиваются до ~30 К. Установленная закономерность повторяется и в последующих зонах. Результаты трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации с учётом аномальных свойств висмута.

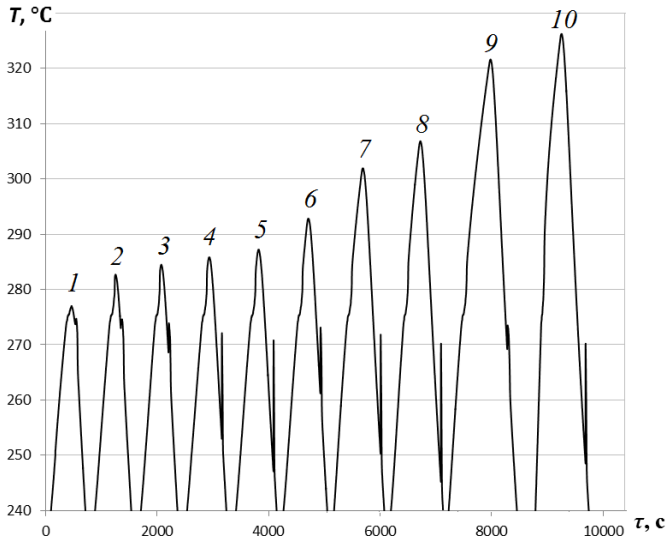



Рис.1. Термограммы плавления и кристаллизации висмута (50 мг).

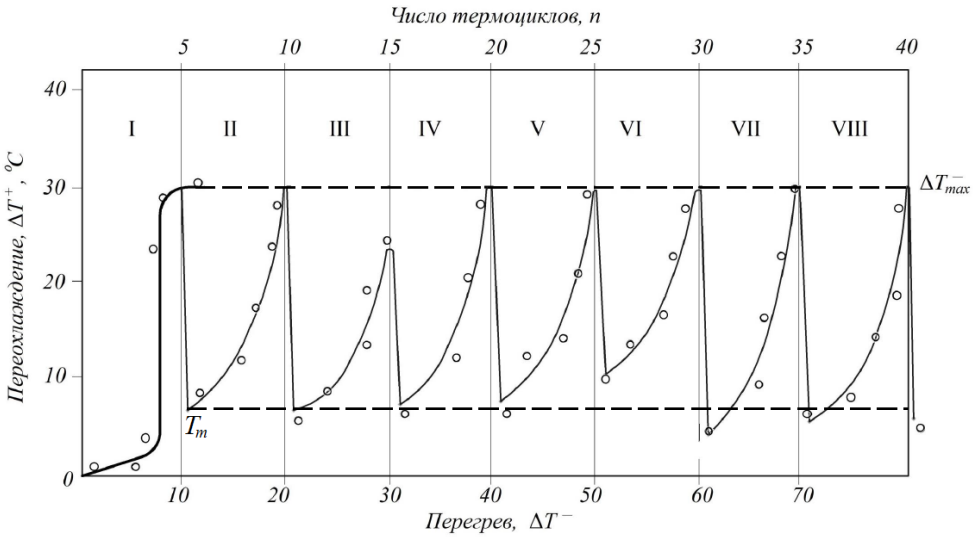



Рис. 2. Зависимость переохлаждений $\Delta T^{-}$ от перегревов $\Delta T^{+}$ и числа *n* термоциклов, масса 50 мг

# ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

*Александров В.Д., Соболь О.В., Соболев А.Ю., Сыроватский В.А.*

ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

cluck@mail.ru

В данной работе методом циклического термического анализа (ЦТА) построена диаграмма состояния $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (СН-10) и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (КН-10). Полученная диаграмма состояния показана на рис. 1.

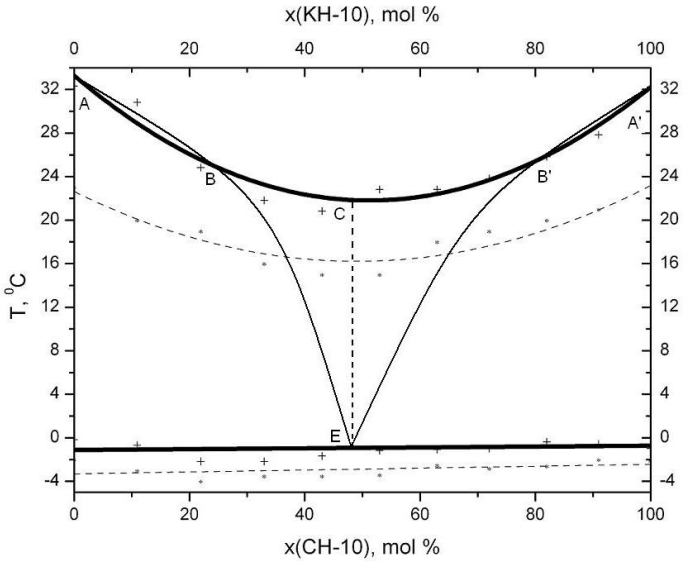


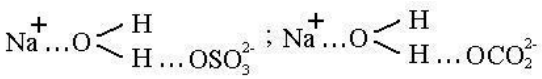

Рис. 1. Диаграмма состояния системы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

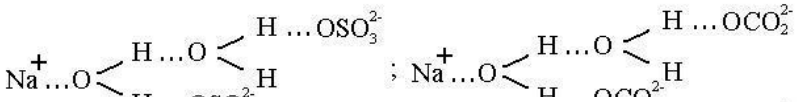
Линия, соответствующая температурам $T_S$ практически является прямой и, по-видимому, характеризует эвтектическую линию. Однако, сплошная линия ликвидус не характерна для сплавов эвтектического типа. Если при увеличении концентрации второго компонента как слева, так и справа на 30-35% наблюдается уменьшение температуры ликвидус, то в центральной части они не доходят до линии солидус, а замыкаются в сплошную кривую с минимумом при температурах ~15-16°С и содержанием компонентов приблизительно 50 на 50%. Если проэкстраполировать начальные точки (до 20% как слева, так и справа) до линии солидус, получим гипотетические линии ликвидус *ABE* и *A'B'E* сходящиеся в точке *E* с составом примерно 47% $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – 53% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при температуре –2,9°С. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации второго компонента свыше 20 мол.% линия ликвидус начинает отклоняться и проходит по точкам *ABCB'A'* с минимумом в точке *C*, с тем же составом, что и в точке *E*.

Вид линии ликвидус на рис. 1 возможно связан с особенностями строения жидкого раствора, характеризующегося двумя типами водородных связей между молекулами воды, между водородом воды и кислородом, ионами $SO_4^{2-}$ и $CO_3^{2-}$. Близость параметров решёток СН-10 и КН-10 способствует непрерывному характеру растворимости этих кристаллогидратов в общей кристаллизационной воде при малых концентрациях одной из компонент.

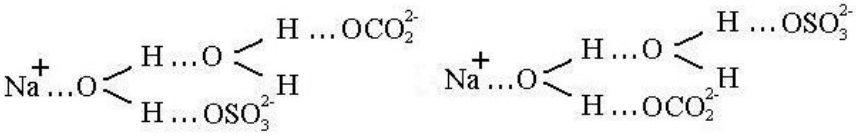
В жидком состоянии молекулы СН-10 и КН-10 диссоциируют на ионы $Na^+$, $SO_4^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $H_2O$ с близкими по характеру водородными связями с непрерывным чередованием анионов $SO_4^{2--}$ и $CO_3^{2-}$:

однотипными





разнотипными



Подобный порядок Н-связей с анионами может быть обусловлен тем, что энергия прочных водородных связей воды с анионами $SO_4^{2-}$ (7,2-7,4 эВ) несколько меньше подобной связи с анионами $CO_3^{2}$ (7,4-8,2 эВ) и с близостью менее прочных Н – связей: 4,5-4,7 эВ для $Na_4^{2-}$ и 4,5-4,9 эВ для $CO_3^{2-}$. При кристаллизации подобных растворов последовательность формирования кристаллогидратов, возможно, будет происходить в порядке: $Na^+ + SO_4^{2-} + nH_2O$ и $Na^+ + CO_3^{2-} + nH_2O$, т.к. энергии водородных связей в системе СН-10 больше, чем в системе КН-10. При этом до концентраций ~50% будут преобладать кристаллы СН-10, а выше 50% состава растворов – кристаллы КН-10.

Наличие смешанных кристаллов, схожих по кристаллохимическим параметрам, вероятнее всего и приводит к тому, что линия ликвидус имеет вид, представленный на рис. 1. Линия солидус характеризует, прежде всего, кристаллизацию остатков воды и незакристаллизованных мелких кристаллогидратов обоего типа.

# РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НА ПРИМЕРЕ ВОДЫ

*Аливердиев А.А.* [1,2,*], *Магомедов Р.А.* [1], *Мейланов Р.Р.* [1], *Ахмедов Э.Н.* [1]

[1] ИПГ ДНЦ РАН, пр. Шамиля 39А, Махачкала, Россия

[2] Дагестанский государственный университет

aliverdi@mail.ru

Интенсивные исследования по определению теплофизических параметров веществ и выводу уравнений состояний веществ [1] привели к развитию методов расчета теплофизических свойств веществ, а также использованию различных программных сред [2] для расчета свойств веществ, в связи с возможностью расчета систем уравнений состояний с несколькими десятками коэффициентов на современных компьютерах. Сокращение числа коэффициентов, равно как и объяснение физического смысла всех используемых параметров при расчете, обуславливает поиск новых моделей и подходов.

Учет нелокальных эффектов в рамках традиционных подходов обычно приводит к необходимости представления интегральных операторов в виде рядов дифференциальных операторов с возрастающими показателем порядка дифференцирования. В отсутствии малого параметра, позволяющего ограничиться несколькими членами такого ряда, данный подход часто оказывается недостаточно продуктивным.

Переход от обычных производных к производным дробного порядка представляет собой один из естественных способов учета принципа локального неравновесия. Реализуя его на основе экспериментально измеренных значений $P,V,T$ и полученного однопараметрического «фрактального» уравнения состояния можно определить значение показателя производной дробного порядка $\alpha$ по термодинамическим параметрам и далее рассчитать термодинамические характеристики пользуясь полученными аналитическими выражениями.

В настоящей работе дается обобщение термодинамики в формализме производных дробного порядка, позволяющее учесть нелокальные эффекты в термодинамических процессах [3,4]. Результаты традиционной термодинамики Карно, Клаузиуса и Гельмгольца получаются в частном случае, когда показатель производной дробного порядка равен единице.

Нами исследуется однопараметрическое «фрактальное» уравнение состояния с учетом второго вириального коэффициента, на основе которого проведен расчет теплофизических параметров: энтропии $S$ и изохорной теплоемкости $C_V$. Сопоставление табличных и расчетных значений для воды и водяного пара приводятся в таблицах 1 и 2 соответственно. Выбор воды обусловлен исключительной важностью данного соединения для множества приложений.

**Таблица 1.** Изохорная теплоемкость $C_V$, энтропия $S$ [5] воды при $T$=293,15 К и B=–0,062 м$^3$/кг [6]

| P×10$^5$, Па | ν, м$^3$/кг | S[5]×10$^3$, Дж/(кг·К) | S×10$^3$, Дж/(кг·К) | $C_V$×10$^3$, Дж/(кг·К) | α | z ×10$^{-4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 1,0018 | 0,2964 | 0,2964 | 3,027 | 0,1256 | 3,702 |
| 1,0 | 1,0018 | 0,2964 | 0,2964 | 3,051 | 0,1256 | 7,405 |
| 1,6 | 1,0017 | 0,2964 | 0,2964 | 3,157 | 0,1256 | 11,85 |
| 2,0 | 1,0017 | 0,2964 | 0,2964 | 3,177 | 0,1256 | 14,81 |

**Таблица 2.** Изохорная теплоемкость $C_V$, энтропия S [5] водяного пара при $T$=413,15 К и $B$=–0,019 м$^3$/кг [7]

| P×10$^5$, Па | ν, м$^3$/кг | S[5]×10$^3$, Дж/(кг·К) | S×10$^3$, Дж/(кг·К) | $C_V$×10$^3$, Дж/(кг·К) | α | z |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 3,795 | 7,890 | 7,890 | 3,181 | 0,999 | 0,995 |
| 1,0 | 1,885 | 7,562 | 7,562 | 3,170 | 0,999 | 0,991 |
| 1,6 | 1,173 | 7,337 | 7,337 | 3,164 | 0,999 | 0,984 |
| 2,0 | 0,9357 | 7,227 | 7,227 | 3,159 | 0,999 | 0,981 |

Как видно из таблиц, отклонение от справочных данных составляет ~3,5%. Отклонение для изохорной теплоемкости $C_V$ водяного пара ($T$=413,15 К, $P$=10$^5$ Па) в пересчете в изобарную теплоемкость $C_P$ (коэффициент Пуассона γ=1,31) – около 1,5%.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 16-08-00067а.

**Литература**

1. Фортов В.Е. Уравнения состояния вещества от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2013.
2. Программы расчета данных: REFPROP Национального института стандартов и технологий США; www.wsp.ru, Mathcad.
3. Мейланов Р.П., Магомедов Р.А. // Инженерно-физический журнал. 2014. -Т. 87, - №6, - С. 1455-1465.
4. Magomedov R.A., Meilanov R.P., Akhmedov E.N., and Aliverdiev A.A. // Journal of Physics: Conference Series, 2016, V. **774**, 012025
5. Вукалович М.П. Теплофизические свойства воды и водяного пара. // Справочник. Москва: Машиностроение. 1967.
6. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. //Справочник. Москва: Наука. 1978.
7. Dobbins R.A., Mohammed K., Sillivan D.A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. **17**, №1. P1.

# DENSITIES, DYNAMIC VISCOSITIES AND REFRACTIVE INDICES OF SEVERAL INDIVIDUAL 1-ALKYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM AMINO ACID IONIC LIQUIDS (AAILS) AND THOSE FOR THEIR BINARY MIXTURES WITH WATER AT T= 298.15K AND 318.15K

*Alopina E.V.*[1], *Nikonorova A.A.*[2], *Dobryakov Yu. G.*[1], *Smirnova N.A.*[1]

[1]St. Petersburg State University

[2]Saint Petersburg State Technological Institute

alopina@mail.ru

Alkylmethylimidazolium salts are considered as a special class of Ionic Liquids (ILs) due to their unique acid-base behavior, biological significance and applications in different fields - such as synthetic chemistry, biology, medicine etc. To design any process involving ILs on an industrial scale, it is necessary to know a range of physical properties (viscosity, density, etc) of the individual liquids under consideration and those of the solutions. Furthermore, the presence of water in the IL phase can dramatically affect the physical properties of the system [1-4]. It is difficult (and sometimes impossible) to study experimentally all possible combinations of the systems under consideration, but it is necessary to make measurements for some of them to get results that can be used to develop correlations and to test the predictive methods.

Experimental dynamic viscosity, density, and refractive index data for [$C_8$mim][AA] (AA = Val, Lys, Leu, Ala) have been measured at temperatures from 298.15 to 318.15 K and at the atmospheric pressure. The experimental dynamic viscosity and the density data over the whole composition range for water + [$C_8$mim][AA] solutions have been determined at temperatures: 298.15, 308.15 and 318.15 K and at the pressure 0.1 MPa . The results were used to calculate the excess molar volumes and the viscosity deviations over the whole concentration range for the mixtures. The water content in the AAILs, determined by the volumetric Karl Fisher titration (V20 METTLER TOLEDO), was lower than 0.1 wt%.

In the temperature range 298.15-318.15 K at T = const the densities and refractive indexes of the aqueous solutions with the same AAIL concentration decrease in the following sequence: [$C_8$mim][Lys] > [$C_8$mim][Ala] > [$C_8$mim][Val] > [$C_8$mim][Leu]. It has been stated that in the field of high AAIL concentrations in the binary system water + [$C_8$mim][AA] the change in the density values versus the AAIL concentration is nonlinear.

The viscosity is more sensitive to the water content than the density. The viscosity decreases with temperature in the whole temperature range under study. The results show the great variations of the viscosity in dependence on the water content at all the studied temperatures. A small quantity of added water causes a great viscosity decrease, although the density is not significantly affected.

References:

1. Seddon K. R., Stark A., Torres M. J. Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure. Appl. Chem.* 2000, *72*, 2275-2287.

2. Smirnova N. A, Safonova E. A. Ionic liquids such as surfactants. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 84 №10, pp. 1–11. (In Russ.)

3. Tao G. H., He L., Liu W. S., Xu L., Xiong W., Wang T., Kou Y. Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids. *Green Chem.*, 2006, vol. 8, pp. 639–646.

4. Alopina E.V., Dobryakov Yu.G., Safonova E.A., Smirnova N.A. L-Proline Based l-alkylmethylimidazolium Ionic Liquids [$C_n$mim][Pro]: Synthesis and Some Physicochemical Properties of Their Aqueous Solutions. *Current Issues of Biological Physics and Chemistry*. *Russ*., 2016, vol. 2, pp. 173-175.

Acknowledgements.

The work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant 16-13-10042).

# АДСОРБЦИЯ КАТИОНОАКТИВНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

*Амируллоева Н.В., Бойко А.А.*

Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

namirulloeva@ukr.net

Эффективность ингибиторов коррозии и органических регуляторов скорости электроосаждения металлов, как правило, коррелируется с их адсорбционной способностью на соответствующей межфазной поверхности. В задачу настоящего исследования входило исследование индивидуальной адсорбции на границе раздела фаз раствор/ртутный электрод катионоактивных полиэлектролитов (полидиметилдиаллил-аммонийхлорид (ПДП); полимер на основе четвертичних аммониевых солей морфолина (ПЧАСМ); полигексаметиленгуанидингидрохлорид (ПГ) и его модификации, полученные путем взаимодействия с монохлоруксусной кислотой (ПГ-К) и фталевим ангидридом (ПГ-Б)).

Предварительно для оценки динамики адсорбции катионоактивных олигомеров кулоностатическим методом были получены зависимости емкости двойного слоя ($C_d$) ртутного электрода от времени адсорбции ($\tau$) при потенциале максимальной адсорбции (–0,6 В).

Значения $C_d$ при фиксированной концентрации полиэлектролитов понижалось до определенного значения по мере роста времени адсорбции, что свидетельствовало об установлении адсорбционного равновесия. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что во всех случаях для больших концентраций стабильное значение $C_d$ достигалось к четверной секунде от начала формирования ртутной капли. На основании этих данных по модели двух параллельных конденсаторов рассчитаны степени заполнения ($\theta$). В условиях диффузионного контроля при малых временах зависимости ($\theta,\tau^{1/2}$) были линейны и описывались диффузионным соотношением Корыты:

$$\theta = 0{,}74cD^{1/2}\tau^{1/2}/\Gamma_\infty , \qquad (1)$$

где $\Gamma_\infty$ – величина предельной адсорбции;

с – концентрация полиэлектролита.

Таким образом, адсорбция всех исследованных олигомеров на ртутном электроде протекает относительно быстро и к четверной секунде от начала формирования ртутной капли устанавливается адсорбционное равновесие. В связи с этим дальнейшие адсорбционные измерения проводились на четвертой секунде от начала формирования ртутного капельного электрода.

Для определения константы адсорбционного равновесия олигомеров при потенциалах максимальной адсорбции с использованием модели двух параллельных конденсаторов проведен расчет степеней заполнения и

построены изотермы адсорбции, которые были линейны в координатах Ленгмюра (рис. 1).

Таблица 1. Параметры уравнения (1) для полиэлектролитов

| Параметр | ПЧАСМ | ПДП | ПГ | ПГ-К | ПГ-Б |
|---|---|---|---|---|---|
| $D^{1/2}/\Gamma_\infty \cdot 10^{-2}$, $м^3/(моль \cdot с^{1/2})$ | 0,74 | 0,76 | 1,48 | 1,52 | 1,60 |
| $\Gamma_\infty \cdot 10^{11}$, $моль/см^2$ | 1,56 | 1,89 | 0,26 | 0,22 | 0,18 |
| $D \cdot 10^8$, $см^2/с$ | 1,35 | 2,09 | 0,15 | 0,11 | 0,08 |

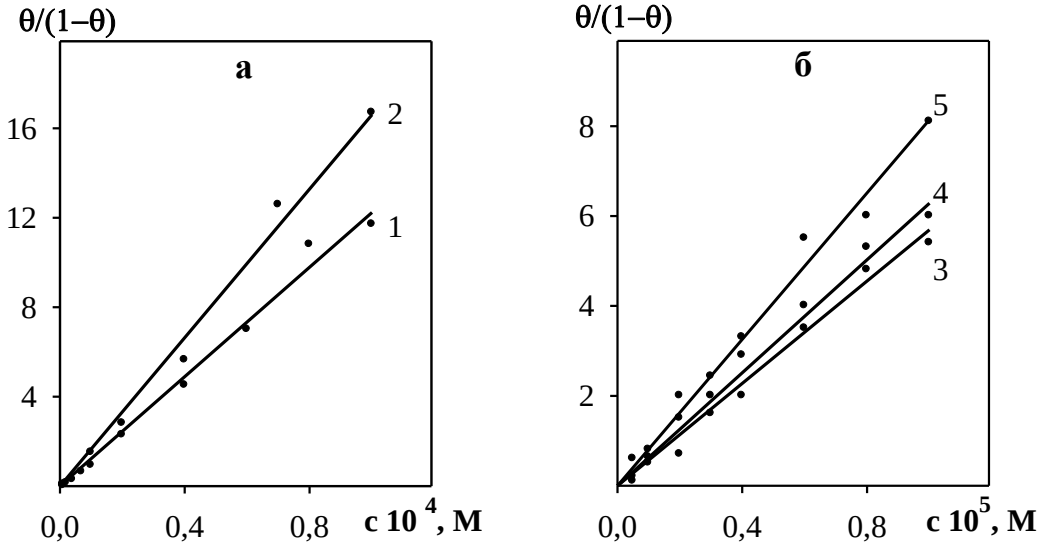



Рис. 1. Изотермы адсорбции полиэлектролитов на ртутном электроде: 1 – ПДП, 2 – ПЧАСМ, 3 – ПГ, 4 – ПГ-К, 5 – ПГ-Б (0,5 М $Na_2SO_4$, Т = 298 К)

Адсорбционная способность полиэлектролитов на ртутном электроде увеличивалась в ряду ПДП, ПЧАСМ, ПГ, ПГ-К, ПГ-Б.

Выражение для свободной энергии адсорбции олигомеров на ртутном электроде ($\Delta\overline{G}_0^0$) можно зависать в виде:

$$\Delta\overline{G}^0 = \Delta\overline{G}^0_{A/Me} + \Delta\overline{G}^0_{A/P} - \Delta\overline{G}^0_{P/Me} \approx \Delta\overline{G}^0_{A/Me} + \Delta\overline{G}^0_{A/B} - \Delta\overline{G}^0_{P/Me}, \qquad (2)$$

где $\Delta\overline{G}^0_{A/P}$ – энергия взаимодействия адсорбата с растворителем, $\Delta\overline{G}^0_{A/Me}$, $\Delta\overline{G}^0_{P/Me}$ – энергии взаимодействия адсорбата и растворителя с металлом, соответственно.

Анализ экспериментальных данных показывает, что во всех случаях основной вклад в значение свободной энергии адсорбции олигомеров вносит взаимодействие макромолекул с растворителем, т.е. олигомеры адсорбируются на ртутном электроде за счет вытеснения гидрофобных частей макромолекул полиэлектролитов растворителем на границу раздела фаз.

# РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СРЕДНИХ ФОСФАТОВ
# Mg, Mn(II), Co(II), Zn

*Антрапцева Н.М.[1], Дерий А.А.[1], Манчук Н.М.[2]*

[1]Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины

[2]Национальный авиационный университет

aspirant_nubipu@ukr.net

Гидратированные средние фосфаты двухвалентных металлов и их твердые растворы получают осаждением в системах типа $M^{II}Cl_2$ – $M^{II}Cl_2$ – $Na_3PO_4$ ($Na_2HPO_4$) – $H_2O$ ($M^{II}$ = Mg, Mn, Co, Zn). Одним из условий, необходимых для реализации их направленного синтеза, является наличие надежных данных о произведении растворимости индивидуальных фосфатов и твердых растворов на их основе.

Величины произведения растворимости (ПР), приводимые для $Mn_3(PO_4)_2\cdot 3H_2O$, $Co_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$ разными авторами, значительно отличаются между собой. Так, ПР $Co_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ по данным [1] составляет $5.7\cdot 10^{-25}$, согласно [2] – $1.8\pm 0.7\cdot 10^{-35}$. Данные о ПР твердых растворов гидратированных фосфатов состава $M^{II}_{3-x}Mg_x(PO_4)_2\cdot nH_2O$ ($M^{II}$ = Mn, Co, Zn; $0<x\leq 1.00$) в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – получить экспериментальные данные, рассчитать ПР и оценить термодинамические характеристики твердых растворов состава $M^{II}_{3-x}Mg_x(PO_4)_2\cdot nH_2O$ ($M^{II}$ = Mn, Co, Zn; $0\leq x\leq 1.00$).

Расчет произведения растворимости выполняли, используя экспериментальные данные о растворимости фосфатов, полученные при двух температурах – 298 и 323 К. Произведение концентраций (ПК) рассчитывали на основании определенной общей аналитической концентрации фосфора в растворе. Концентрацию ионов $[PO_4^{3-}]$ определяли, согласно [3], с учетом констант ступенчатой диссоциации фосфорной кислоты, pH и общего содержания фосфора в растворе. Коэффициент активности ионов водорода вычисляли по формуле Дебая-Гюккеля, коэффициент активности йонов $PO_4^{3-}$ і $M^{2+}$ находили с учетом ионной силы растворов, которую рассчитывали для двух ионов $H_2PO_4^-$ і $M^{2+}$. ПР фосфатов определяли экстраполяцией зависимости ПК = f(I) на нулевую ионную силу раствора.

Анализ зависимости произведения концентраций от ионной силы растворов, установленной для фосфатов общего состава $M^{II}_{3-x}Mg_x(PO_4)_2\cdot nH_2O$ ($M^{II}$ = Mn, Co, Zn; $0\leq x\leq 1.00$), свидетельствует о том, что в случае увеличения pH значения ПК уменьшаются. Истинные значения ПР, полученные экстраполяцией кривой –lgПК = f(I) на нулевую ионную силу раствора, приведены в табл. Там же указаны значения ПР вычисленные на основании экспериментальных данных, полученных при 50°С.

Таблица – ПР и термодинамические характеристики растворения и образования фосфатов $M^{II}_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($0 \le x \le 1{,}00$; $M^{II}$=Mn,Co,Zn)

| Состав средних фосфатов и их твердых растворов | $ПР_{298}$ | $ПР_{323}$ | $\Delta H^0_p$, кДж/моль | $\Delta G^0_p$, кДж/моль | $\Delta S^0_p$, кДж/(моль·К) | $\Delta H^0_f$,298, кДж/моль | $\Delta G^0_f$,298, кДж/моль | $S^0$, кДж/(моль·К) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | $5{,}6 \cdot 10^{-33}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-35}$ | -172 | 183,7 | -1193 | -3890 | -3614 | 773 |
| $Mn_{2.5}Mg_{0.5}(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | $4{,}0 \cdot 10^{-32}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-34}$ | -176 | 178,8 | -1188 | -4010 | -3720 | 729 |
| $Mn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | $9{,}0 \cdot 10^{-31}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-33}$ | -180 | 171,1 | -1178 | -4129 | -3824 | 682 |
| $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | $5{,}0 \cdot 10^{-35}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-37}$ | -198 | 195,4 | -1321 | -4800 | -4275 | 1105 |
| $Co_{2.5}Mg_{0.5}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | $9{,}3 \cdot 10^{-34}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-36}$ | -205 | 188,1 | -1318 | -5003 | -4468 | 1088 |
| $Co_2Mg(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | $7{,}0 \cdot 10^{-33}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-35}$ | -209 | 183,1 | -1316 | -5198 | -4664 | 1072 |
| $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | $2{,}0 \cdot 10^{-35}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-37}$ | -132 | 197,6 | -1104 | -4016 | -3612 | 608 |
| $Zn_{2.5}Mg_{0.5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | $1{,}2 \cdot 10^{-33}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-35}$ | -140 | 187,4 | -1099 | -4165 | -3756 | 589 |
| $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | $3{,}2 \cdot 10^{-29}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-31}$ | -147 | 162,3 | -1037 | -4314 | -3885 | 514 |

Расчет термодинамических характеристик образования и растворения $M^{II}_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($0 \le x \le 1{,}00$; $M^{II}$=Mn,Co,Zn) выполняли, используя полученные значения ПР, известные формулы и термодинамические характеристики ионов. Полученные результаты представлены в табл.

Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что при образовании твердых растворов состава $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \le 1.0$) увеличение степени замещения катионов переходных металлов магнием (x) сопровождается увеличением растворимости фосфатов и уменьшением значений потенциала Гиббса процесса растворения фосфата ($\Delta G_P^o$), энтальпии и энтропии. В соответствии с этим, образование твердых растворов фосфатов происходит в результате энергетического выигрыша, обусловленного энтальпийным эффектом.


1. Трапезникова Л.В., Шестидесятная Н.Л., Карнаухов А.И. //Журн. неорган. химии. – 1983. –Т. 28, № 9. – С. 2394-2397.
2. Чухланцев В.Г., Алямовская К.В. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. –1991. – Т. 4, № 5. – С. 706-709.
3. Тананаев И.В., Розанов И.А., Береснев Э.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1999. – Т. 5, № 3. – С. 419-426.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТОВ Ca, Mg, Fe, Mn

*Артамонова И.В., Горичев И.Г.*

Московский политехнический университет

inna741@mail.ru

Для поиска эффективных технологических параметров удаления карбонатных отложений с поверхности теплоэнергетического оборудования изучена кинетика растворения основных компонентов таких отложений – карбонатов кальция, магния, железа и марганца и проведен их сравнительный анализ.

В качестве объектов исследования использовали порошкообразные образцы карбонатов кальция, магния, железа и марганца с размером частиц 80–100 мкм квалификации ч.д.а.

Для расчета удельной скорости растворения порошкообразных образцов исследуемых карбонатов использовали уравнение Ерофеева[1]:

$$\alpha = 1 — \exp(-Wt^2), \qquad (1)$$

где α — доля растворенного карбоната; $W$ — удельная скорость растворения, $с^{-1}$; $t$ — время, с.

Скорость растворения, рассчитанная с использованием уравнения (1) имеет размерность $с^{-1}$ и может быть пересчитана в $моль \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$.

Зависимость логарифма скорости растворения исследуемых карбонатов от pH представлена на рис. 1.

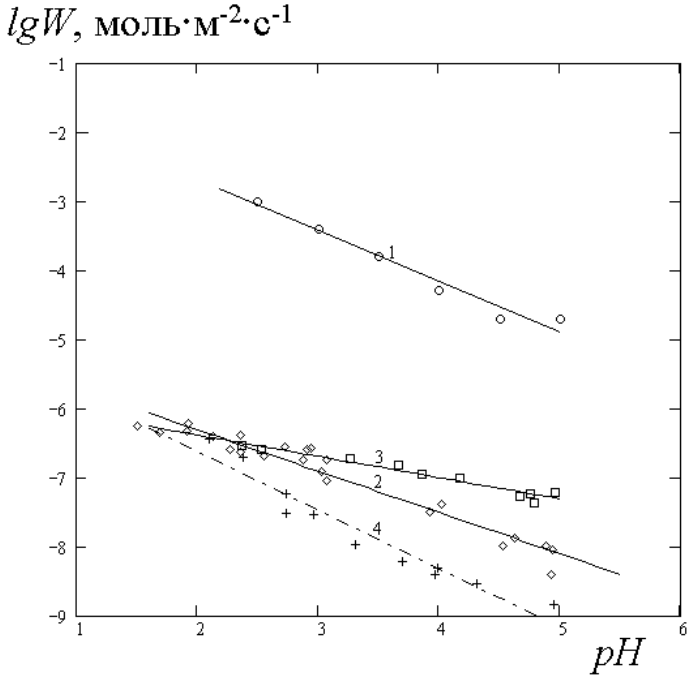



**Рис. 1.** Зависимость логарифма скорости растворения от pH для карбонатов: 1 – $CaCO_3$; 2 – $FeCO_3$; 3 – $MnCO_3$; 4 – $MgCO_3$.

Порядки скорости реакции растворения исследуемых карбонатов по ионам водорода в хлороводородной кислоте в интервале pH = 1...5 равны соответственно:

| | $CaCO_3$ | $FeCO_3$ | $MnCO_3$ | $MgCO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| *n*(H+) | 0,7 ± 0,05 | 0,6 ± 0,05 | 0,3 ± 0,05 | 0,8 ± 0,05 |

Дробный порядок скорости растворения карбонатов в кислой среде связан с адсорбцией ионов водорода на поверхности исследуемых карбонатов.

В нейтральной среде скорость растворения определяется диффузией (отводом) с поверхности в раствор ионов металла и карбонат-ионов. Изменение порядков от 0,8 до 0,3 связано с концентрацией активных центров растворения[2].

Экспериментально изучена зависимость скорости растворения карбонатов Ca, Fe, Mg от температуры. Значения энергии активации составили: $E_a(MgCO_3)$ = 57 кДж/моль; $E_a(CaCO_3)$ = 56 кДж/моль; $E_a(FeCO_3)$ = 73 кДж/моль.

Установлено, что логарифм скорости растворения линейно зависит от логарифма растворимости, которая рассчитывалась как разность между энергиями гидратации и энергией кристаллической решетки.

Экспериментально определена последовательность изменения скорости растворения от вида карбоната. Несмотря на то, что растворение карбонатов имеет одинаковый механизм, можно построить ряд уменьшения скорости растворения исследуемых карбонатов: $CaCO_3$>$FeCO_3$>$MnCO_3$> $MgCO_3$.

**Литература**

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. Перевод с франц - М.: Мир, 1972. - 552 с.

2. Артамонова И.В., Горичев И.Г. Изучение кинетики растворения карбонатов Ca, Mg, Fe, Mn в широком диапазоне pH. Тезисы докладов Шестой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». 30мая-3 июня 2016г.

3.

# РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОЛИБДЕНА

*Ахмедов Э.Н.*
ФГБУН Институт проблем геотермии
Дагестанского научного центра Российской академии наук
aen-code@yandex.ru

Понимание зависимости поверхностной энергии от давления и температуры $\sigma(P, T)$ необходимо, как для расчёта термодинамики нуклеации кристаллов, так и для изучения образования трещин при различных $P$-$T$-условиях. Зависимость $\sigma(P, T)$ для молибдена в настоящее время мало изучена, так как данные о ней не встречаются в литературе.

Методом, предложенным в [1], нами получены параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса и термическое уравнение состояния $P(T, V/V_0)$ для кристалла молибдена, имеющего ОЦК структуру. Здесь $T$ – температура, $V/V_0$ – относительный объем, $V_0$ – объем кристалла при $P = 0$ и $T = 0$ К. На рис. 1 показаны изотермы $P(T, V/V_0)$ для ОЦК-Мо. Сплошная и пунктирная линии – расчётные значения для 300 и 3000 К, соответственно. Символами показаны экспериментальные оценки других авторов. Легко видеть хорошее согласие с экспериментальными данными.

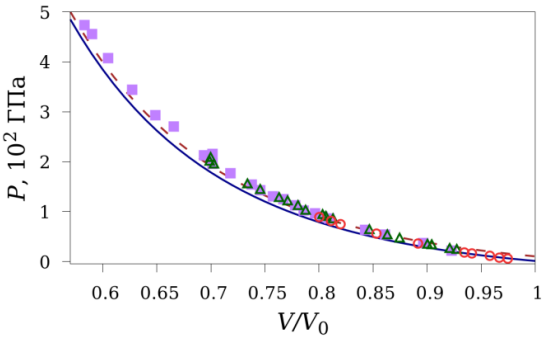



**Рис.1.** Изотермы уравнения состояния ОЦК молибдена.

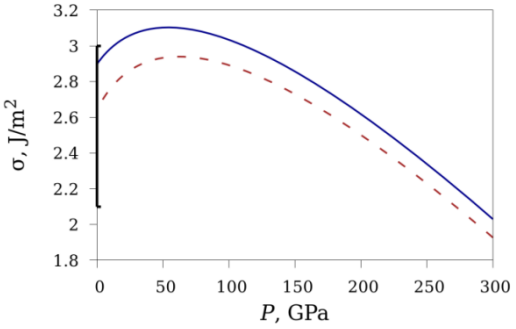



**Рис. 2.** Изотермы барической зависимости для функции σ(100) [J/m$^2$].

Методом из работы [2] были рассчитаны удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100): σ(100), и ее изохорная производная по температуре: $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$, в зависимости от относительного объема $V/V_0$ вдоль указанных изотерм. Это позволило получить барическую зависимость функций: σ, $\sigma'(T)$ и $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, вдоль изотерм 300 и 3000 К.

На рис. 2 показаны изотермы барической зависимости поверхностной энергии грани (100): сплошная линия – 300 К, пунктирная – 3000 К. У вертикальной оси показана область разброса значений поверхностной энергии при атмосферном давлении, которые известны из литературы [2]: σ(100) = 2.1 – 3.0 [Дж/м$^2$]. Из рис. 2 видно, что наши значения укладываются в данный интервал разброса экспериментальных данных.

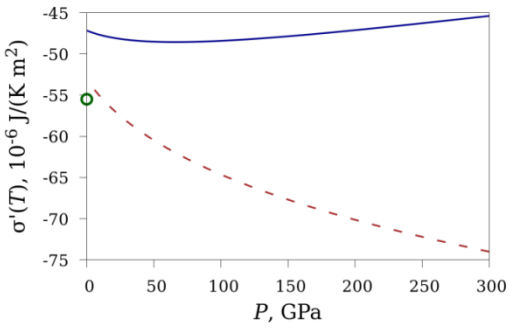



**Рис. 3.** Изотермы барической зависимости для функции $\sigma'(T)$ [$10^{-6}$ J/(K m$^2$)].

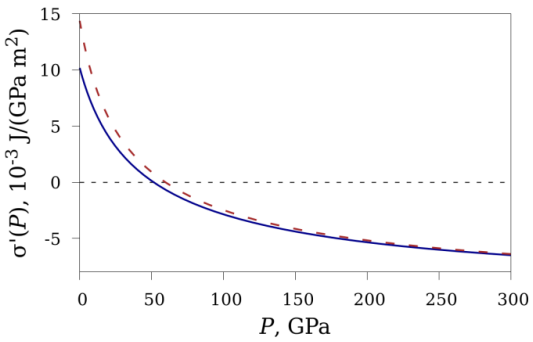



**Рис. 4.** Изотермы барической зависимости для функции $\sigma'(P)$ [$10^{-3}$ J/(GPa m$^2$)].

На рис. 3 показаны изотермы барической зависимости изохорной производной поверхностной энергии грани (100) по температуре: сплошная линия – 300 К, пунктирная – 3000 К. Точкой на вертикальной оси показана оценка из [2], полученная при $P = 0$ и температуре плавления молибдена ($T_m(P{=}0) = 2890$ К): $\sigma'(T) = -55.5\times10^{-6}$ J/(K m$^2$), которая была рассчитана другим методом. Из рис. 3 видно, что при 300 К барическая зависимость $\sigma'(T)$ имеет минимум, а при 3000 К данная функция монотонно уменьшается с ростом давления. Это указывает на то, что при определенной температуре ($T_s$ – лежащей между 300 и 3000 К) функция $\sigma'(T)$ слабо зависит от давления на исследованном интервале. А так как величина $\sigma'(T)$ определяет поверхностный вклад в удельную (на атом) энтропию системы: $s_{sf} \sim -\sigma'(T)$, то можно сделать вывод, что при температуре $T_s$ значение $s_{sf}$ слабо изменяется с давлением вдоль данной изотермы. При $T \to 0$ К, в соответствии с третьим началом термодинамики, имеем: $\sigma'(T) \to -0$ К, что указывает на корректность наших расчетов.

На рис. 4 показаны барические зависимости для $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, которые получены численным дифференцированием зависимости $\sigma(P)$ по давлению вдоль изотермы. Сплошная линия – 300 К, пунктирная – 3000 К. Видно, что с ростом давления функция $\sigma'(P)$ перестает зависеть от $T$.

Таким образом, данная работа показывает, что в рамках сравнительно простой аналитической модели можно рассчитать, как уравнение состояния, так и барические зависимости термодинамических и поверхностных свойств молибдена, а также и кристаллов других веществ.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00041-а и программой Президиума Российской академии наук № I.11П(1)

[1] *Магомедов М.Н.* Изменение теплофизических свойств ОЦК – железа при изотермическом сжатии // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48 – 54.

[2] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД

*Ахмедова Д.В., Багиев В.Л.*

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
vagif_bagiev@yahoo.com.

Известно, что реакция паровой конверсии органических соединений является одним из основных перспективных методов получения водорода в ближайшем будущем. В качестве одного из предпочтительных исходных спиртов для паровой конверсии в водород может быть использован этиловый спирт, который в больших количествах получается из возобновляемых биоресурсов. Для выявления условий протекания реакции паровой конверсии этилового спирта в водород нами были проведены термодинамические исследования изученной реакции.

Реакция парового превращения этилового спирта в водород протекает по следующему уравнению:

$C_2H_5OH + 3H_2O = 2CO_2 + 6H_2$

Помимо основной реакции могут протекать также реакции дегидрирования и дегидратации спирта с образованием соответственно уксусного альдегида и этилена. Поэтому нами был проведены термодинамические расчеты также и этих возможных побочных реакций.

Для проведения термодинамических расчётов нами были взяты из справочных таблиц значения стандартных термодинамических функций при температуре $298^0$К для исходных реагентов и продуктов реакции: изменения энтальпии образования веществ $\Delta H^0_{298}$, абсолютные энтропии $S^0_{298}$, а также значения коэффициентов, входящих в уравнения, описывающие температурную зависимость теплоёмкости данного вещества.

Предварительно проведенные расчеты показали, что реакция паровой конверсии этанола эндотермическая и изменение энтальпии реакции равно 174210 дж., а так как реакция идет с увеличением числа молей то увеличение давления приводит к смещению реакции влево.

Расчет изменения изобары химической реакции проводили по уравнению Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c^{/} M_{-2})$$

Вычислив значение изменения энергии Гиббса, находили затем константу равновесия из уравнения:

$\Delta G_T^o = -RTlnKp$

По величине константы равновесия определяли теоретические выходы водорода при различных температурах.

Ниже в таблице 1 приведены рассчитанные значения энергии Гиббса при различных температурах для реакций превращения этилового спирта в

водород, уксусный альдегид и этилен. Из таблицы видно, что возможность протекания реакции дегидрирования и дегидратации спирта при низких температурах больше чем реакции паровой конверсии с образованием водорода. Но, уже начиная с $600^0$К, возможность протекания реакции паровой конверсии превалирует над другими реакциями превращения этилового спирта.

Табл.1 Рассчитанные значения энергии Гиббса для реакций протекающих в процессе паровой конверсии этанола в водород

| Реакции превращения спирта в: | Энергия Гиббса, ΔG, кдж. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| водород | 64,3 | 26,8 | -12,6 | -53,3 | -94,9 | -137,2 | -179,9 |
| Уксусный альдегид | 34,8 | 23,2 | 11,3 | -0,89 | -13,2 | -25,6 | -38,0 |
| этилен | 7,2 | -5,6 | -18,6 | -31,8 | -44,9 | -58,0 | -71,0 |

На рис.1 приведены температурные зависимости рассчитанных теоретических выходов продуктов реакции превращения этилового спирта.

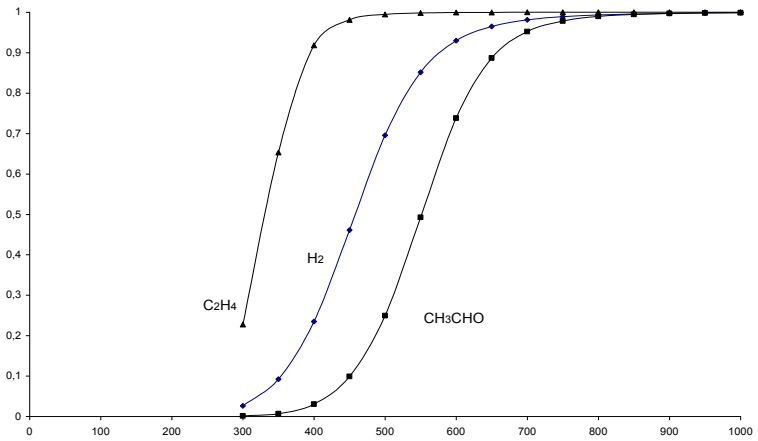



Рис.1 Температурные зависимости термодинамических возможных выходов превращения этанола в водород, этилен и уксусный альдегид.

Из рисунка видно что, начиная с $700^0$К равновесный выход водорода достигает практически 100%. В то же время выходы уксусного альдегида и этилена достигают 100% при температурах 800 и $450^0$К соответственно.

Таким образом, на основании проведенных термодинамических расчётов можно сказать, что реакцию паровой конверсии этанола в водород можно осуществлять с высоким выходом водорода при температурах выше $700^0$К.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

*Бадаев Ф.З., Хайри А.Х.*

Московский политехнический университет

bfz05@mail.ru

В последнее время заметно возрос интерес исследователей к изучению взаимодействия алюминия и его сплавов с водой и водными растворами гидроксидов щелочных металлов. Алюминий и сплавы на его основе рассматриваются как эффективные водород-генерирующие материалы для создания автономных экологически чистых энергетических установок. Актуальными являются также работы по созданию для автомобилей бортовой установки получения водорода на основе реакции алюминия или алюминиевых сплавов с водными растворами гидроксидов щелочных элементов.

В связи с этим изучение реакции различных алюминиевых сплавов с растворами щелочей имеет важное прикладное значение. Сведения о характере взаимодействия алюминиевых сплавов с раствором щелочи представляет интерес, так как, изменяя состав сплавов и раствора щелочи, можно управлять процессом генерации водорода.

Целью настоящей работы было исследование кинетических особенностей реакции взаимодействия алюминиево-магниевых сплавов с водным раствором гидроксида натрия в широком диапазоне концентраций.

Кинетику реакции алюминия и алюминиевых сплавов с водным раствором NaOH изучали волюмометрическим методом по объему выделяющегося водорода. Молярная концентрация водных растворов NaOH составляла $C_{NaOH}$ = 2−18 моль/л, молярное отношение алюминия и гидроксида натрия составляло 1:2.

Во всех экспериментах использовали компактные образцы технического алюминия и сплавов АМг3 (массовая доля магния $\omega_{Mg} \approx 3\%$), АМг6 ($\omega_{Mg} \approx 6\%$), АМг12 ($\omega_{Mg} \approx 12\%$), АМг20 ($\omega_{Mg} \approx 20\%$). Чистота технического алюминия составляла 99,4% (масс.). Образцы представляли собой пластины с площадью поверхности $S$ = 7−10 см$^2$ толщиной $h$ = 1,5−2 мм.

Установлено, что для сплавов АМг3, АМг6 и алюминия зависимости начальной скорости реакции от концентрации имеют максимум около концентрации $C_{NaOH}$ = 6 моль/л. Для сплава АМг12 максимум наблюдается при концентрации около $C_{NaOH}$ = 4 моль/л. Для сплава АМг20 максимум наблюдается при концентрации около $C_{NaOH}$ = 14 моль/л.

Во всех исследованных случаях приблизительно через 5 мин после начала реакции скорость реакции $r$ становится максимальной и приобретает некоторое постоянное значение, которое сохраняется в течение 50 мин.

Установлено, что максимальная скорость выделения водорода для сплава АМг3 больше, чем для алюминия. При увеличении содержания магния в сплавах (АМг6, АМг12, АМг20) наблюдается постепенное уменьшение максимальной скорости выделения водорода. Для сплава АМг3 максимальная скорость реакции $r$ составляла около 3,0 л/(м$^2$·мин) ($C_{NaOH}$ = 4 моль/л). Самое низкое значение максимальной скорости $r$ наблюдалось для образца сплава АМг20: $r \approx 0{,}5$ л/(м$^2$·мин), что приблизительно в 6 раз меньше, чем для сплава АМг3.

В работе [1] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен фазовый состав поверхности частиц порошков сплавов Al – Mg с содержанием магния 10 – 50 % масс. Было установлено, что в поверхностном слое содержится значительно больше магния, чем в сплаве. Это объясняется тем, что магний является поверхностно-активным веществом по отношению к алюминию.

На основании полученных результатов авторы предположили, что наиболее вероятное оксидное соединение в поверхностной пленке – алюминат магния $MgAl_2O_4$. При отклонении соотношения атомных количеств магния и алюминия в поверхностном слое от стехиометрического для алмината (1:2) при избытке алюминия образуется двухфазная структура из алюмината магния и оксида алюминия.

В нашем случае наибольшее количество алюмината магния в поверхностной пленке должно образоваться в сплаве с наибольшим содержанием магния АМг20. Возможно поэтому начальные скорости при взаимодействии водного раствора NaOH со сплавом АМг20 наименьшие в диапазоне концентраций $C_{NaOH}$ = 2−10 моль/л.

В работе [2] установлено, что для алюминия и рассматриваемых сплавов АМг энергия активации составляет 48 – 57 кДж/моль. Полученные значения эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что реакции алюминия и изученных алюминиевых сплавов с раствором гидроксида натрия протекают в кинетическом режиме.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы при проектировании автономных генераторов водорода, а также при разработке технологии получения порошковых материалов на основе оксида алюминия из отходов машиностроительных производств.

# КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИЗА ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ РАЗЛИЧИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ОБЪЁМНО-УПРУГИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

*Баланкина Е.С.*
Московский технологический университет
balankina@mail.ru

При рассмотрении структуры жидкости обычно выделяют два аспекта: геометрический и силовой. Первый из них описывает взаимное расположение частиц в системе и характеризуется значениями координатных углов, задающих взаимную ориентацию, координационными числами, плотностью укладки частиц и т.п. Второй из них связан с потенциальной энергией межчастичного взаимодействия. В настоящей работе выделен геометрический аспект, используя зернистую среду [1]. Преимущество моделирования зернистой средой раскрывается при необходимости учета влияния внутренней структуры системы на изучаемые свойства. Мы применили результаты упаковки твердых макроскопических частиц к изучению вклада геометрического фактора (различие в размерах и упаковке молекул) в коэффициент изотермической сжимаемости реальных растворов.

Пусть объемы и плотность упаковки молекул смешиваемых компонентов равны и коэффициент плотности упаковки бинарной системы не меняется при изменении состава. Тогда коэффициент изотермической сжимаемости такой системы имеет вид: $\beta_{T_m}^{per} = \sum_{i=1}^{2} x_i \beta_{T_i}^0$ (1)

где $x_i$ – мольная доля $i^{\text{го}}$ компонента, верхний индекс “0” относится к исходному компоненту. То есть требования геометрической идентичности структур смешиваемых компонентов приводит к линейной зависимости относительно мольной доли, а не относительно объемной доли ($\varphi$) компонента, как это установлено в случае идеального раствора, подчиняющегося закону Рауля. В рамках моделирования бинарной системы зернистой средой установлены структурные причины разницы между коэффициентом изотермической сжимаемости, описываемой выражением (1), и зависимостью термодинамически идеального раствора:

$$\delta\beta_T = x_1 x_2 \sum_{i=1}^{2} x_i \beta_{T_i}^0 \left\{ \frac{k-1}{1+x_2(k-1)} - \frac{k}{1+x_2(k-1)} \frac{\Delta y}{x_1 y_2^0 + x_2 k y_1^0} \right\} F \qquad (2)$$

где $F = T/(1+x_2 T)$, $T = \left( \frac{\left(\partial y_2^0/\partial P\right)_T}{\left(\partial y_1^0/\partial P\right)_T} - 1 \right)\left(1 - \frac{\Delta y}{y_2^0}\right) - \frac{\Delta y}{y_2^0}$, $\Delta y = y_2^0 - y_1^0$, $k$ – размерный фактор (отношение объёмов молекул). Анализ этой разницы по выражению (2) установил, что во многих реальных системах значительный вклад в отклонение $\delta\beta_T$ наряду с размерным фактором вносит различное

поведение коэффициентов упаковки молекул смешиваемых компонентов с давлением. В результате анализа результатов моделирования систем зернистой средой определена следующая зависимость коэффициента плотности упаковки в области изменения размерного фактора от 1 до 8:

$$Y_m^{\mathrm{mod}} = \sum_{i=1}^{2} \tilde{\varphi}_i y_i^0 , \qquad (3)$$

где $\tilde{\varphi}_i$ – объемная доля $i^{\text{ых}}$ частиц. Для бинарных систем плотность упаковки, которых описывается выражением (3), коэффициент изотермической сжимаемости имеет вид:

$$\underbrace{\beta_{T_m}^{\mathrm{mod}}}_{\Delta H_m^M=0 \quad \Delta V_m^M \neq 0 \quad 1<k\leq 8} = \underbrace{\sum_{i=1}^{2} \varphi_i \beta_{T_i}^0}_{\Delta H_m^M=0, \quad \Delta V_m^M=0} + x_1 x_2 \underbrace{\sum_{i=1}^{2} x_i \beta_{T_i}^0}_{\Delta H_m^M=0, \quad \Delta V_m^M=0, \quad k=1, \quad \Delta y=0} \times$$

$$\times \frac{\left(\Delta y / y_2^0\right)\left(2+\left(\Delta y / y_1^0\right)\right)}{1+\frac{k-1}{k}\left(x_2 k - x_1\right) - x_1 x_2 \left(\frac{(k-1)^2}{k} - \frac{(\Delta y)^2}{y_1^0 y_2^0}\right)} \frac{F}{1+x_1 x_2 \frac{k-1}{1+x_2(k-1)} F} \qquad (4)$$

В случае реального раствора к выражению (4) добавляется ещё слагаемые:

$$\beta_{T_m} = \beta_{T_m}^{\mathrm{mod}} + \beta_{T_m}^{\mathrm{mod}} \left( \sum_{i=1}^{2} \tilde{\varphi}_i y_i^0 - Y_m^r \right) \Big/ Y_m^r + \left( \partial \left( Y_m^r - \sum_{i=1}^{2} \tilde{\varphi}_i y_i^0 \right) \Big/ \partial P \right)_T \left( Y_m^r \right)^{-1} \qquad (5)$$

вызванные отклонением плотности упаковки реального раствора от поведения (3), присущего зернистой среде, из-за различий в межмолекулярных взаимодействиях вследствие сил притяжения и различным поведением коэффициентов упаковки реальной и модельной системы с давлением. Избыточный коэффициент изотермической сжимаемости определяет объёмно-упругие изменения относительно структуры изохорного раствора, а кажущийся избыточный коэффициент изотермической сжимаемости определяет изменения относительно структуры с $k$=1 и $\Delta y$=0. Для того чтобы разделить вклады энергетического и геометрического факторов в поведение объёмно-упругих свойств реальных систем, их нужно представлять в виде относительных функций. Для водных растворов неэлектролитов установлено, что вклад геометрического фактора в относительный кажущийся избыточный коэффициент изотермической сжимаемости в окрестности воды составляет ~ 30%–40%, а в окрестности неэлектролита составляет ~ 48%–70% от экспериментально определенного значения $\Delta\beta_{T_m}^E \big/ \beta_T^{\mathrm{mod}}$.

[1] Баланкина Е.С. Расчет избыточных объёмов бинарных растворов с учетом структурных различий смешиваемых компонентов// ЖФХ. – 2016. Т.90. №5. С.721-727

# В СИСТЕМЕ «ХЛОРМЕТИЛОКСИРАН – УКСУСНАЯ КИСЛОТА - N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИН»

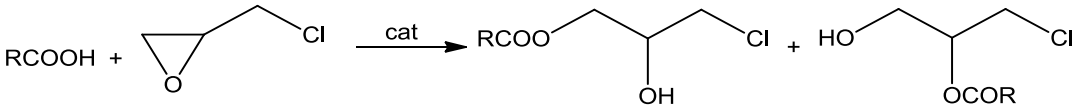
*Бахтин С.Г., Швед Е.Н., Беспалько Ю.Н., Степанова Ю.А.*

Донецкий национальный университет

Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса

shved_e@yahoo.com

Реакция хлорметилоксирана (эпихлоргидрина, ЭХГ) с карбоновыми кислотами лежит в основе синтеза веществ фармацевтического назначения, мономеров эпоксидных смол, используемых для изготовления лакокрасочных материалов, антикоррозионных покрытий, является модельной для изучения детоксикации оксирановых соединений в биологических системах:




Использование в качестве катализаторов реакции третичныхаминов/пиридинов позволяет региоселективно получать продукты присоединения. Несмотря на столь широкое применение реакции оксиранов с протонодонорными реагентами, кинетические закономерности реакции, механизм действия катализатора и его природа остаются дискуссионными вопросами, требующими систематических исследований, в частности, установление роли кислотно-основных и электрофильно-нуклеофильных взаимодействий на процесс раскрытия оксиранового цикла.

Целью работы является изучение кинетических закономерностей и механизма раскрытия оксиранового цикла в системе «Хлорметилоксиран – уксусная кислота – N,N-диметиланилина (ДМА)». Реакция проводилась в избытке ЭХГ (субстрат и растворитель) при изменении температуры, начальных концентраций уксусной кислотой (реагент), ДМА (основание). Ход процесса контролировали по изменению концентрации реагента методом потенциометрического кислотно-основного титрования и ДМА методом УФ-спектроскопии. Для установления механизма действия ДМА на раскрытие цикла оксирана важным является одновременный мониторинг поведения в системе основания и кислотного реагента.

Проведенные исследования позволили определить частные порядки реакции, получить кинетические уравнения скорости, рассчитать активационные параметры как суммарной реакции, так и стадии с участием третичного амина (кватернизации ДМА). Изучено поведение третичного амина, кислотного реагента, оксирана в отдельных стадиях реакции, детализирован механизм реакции раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами в присутствии основания.

# РОЛЬ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА В ГЕНЕРИРОВАНИИ АКТИВНОЙ ФОРМЫ ПЛАТИНЫ В СИСТЕМЕ ДМФА – $K_2PtCl_4$ – ArI

*Безбожная Т.В.*

Государственное учреждение “Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко”

b.t.v@i.ua

Проанализированы альтернативные механизмы участия диметилформамида в катализируемом комплексами платины сочетании арилиодидов. Имеются основания полагать, что стадийный механизм реакций С-С-сочетания арилиодидов включает стадию восстановления $ArPt^{IV}$ – продукта окислительного присоединения арилиодида к комплексу платины (II) – муравьиной кислотой, образующейся в системе в результате гидролиза диметилформамида, с генерированием активной частицы $ArPt^{II}$. Доказательства механизма реакции основаны на совместном изучении кинетики и состава продуктов. Вероятный механизм реакции представлен на схеме:

$$ArI + Pt^{II} \longrightarrow ArPt^{IV}$$

$$(CH_3)_2NCOH + H_2O \longrightarrow HCOOH + (CH_3)_2NH$$

$$ArPt^{IV} + HCOOH \longrightarrow ArPt^{II} + CO_2 + H_2O$$

$$ArPt^{II} + H^+ \longrightarrow ArH + Pt^{II}$$

$$ArPt^{II} + ArI \longrightarrow ArPt^{IV}(I)Ar$$

$$ArPt^{IV}(I)Ar \longrightarrow Ar\text{-}Ar + Pt^{II}$$

$$ArI + (CH_3)_2NH \longrightarrow ArN(CH_3)_2 + HI$$

Кинетические измерения проводили в системе 0.005 моль/л *п*-иоднитробензола – 0.05 моль/л $K_2PtCl_4$ – 18-краун-6 при 80°С.

В рамках схемы скорость расходования ArI должна расти с увеличением в системе концентрации HCOOH. Это может быть достигнуто как за счет увеличения концентрации воды, так и добавок кислоты или щелочи. Действительно, добавки 10 об. % $H_2O$ приводят к росту константы скорости расходования ArI от $(3.66 \pm 0.01)*10^{-4}$ $c^{-1}$ до $(2.2 \pm 0.2)*10^{-2}$ $c^{-1}$, а в присутствии тв. фазы $K_2CO_3$ до $(8.9 \pm 0.7)*10^{-4}$ $c^{-1}$. Добавки трифторуксусной кислоты, однако, приводят к уменьшению константы скорости до $(2.9 \pm 0.3)*10^{-5}$ $c^{-1}$, что с учетом данных по составу продуктов было объяснено изменением природы лимитирующей стадии. Рост константы скорости до $(6.5 \pm 0,1)*10^{-4}$ $c^{-1}$ в результате термостатирования реакционного раствора связан с временем накопления в системе HCOOH.

На рис.1 представлена зависимость константы скорости расходования *п*-иоднитробензола от концентрации добавки *п*-иоданизола. Реакционная способность *п*-иоднитробензола выше реакционной способности

*п*-иоданизола примерно в 15 раз. Участок заметного увеличения константы скорости расходования *п*-иоднитробензола при добавках *п*-иоданизола в количествах в 2 - 10 раз больших, чем концентрация *п*-иоднитробензола, соответствует появлению на координате реакции наряду с симметричным комплексом $ArPt^{IV}Ar$ также и несимметричного комплекса $ArPt^{IV}Ar'$, образующегося в результате конкурентного перехвата $ArPt^{II}$ молекулой *п*-иоданизола.

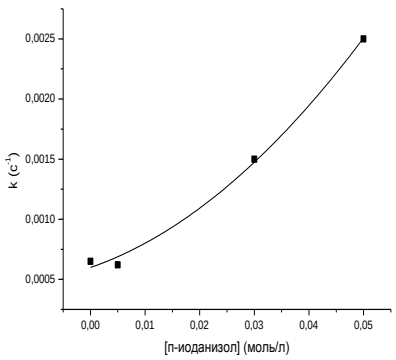



Рис1

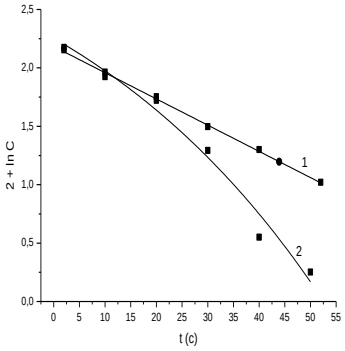



Рис.2

Введение в систему окислителя ($K_2PtCl_6$) приводит к изменению кинетических характеристик (рис. 2): в присутствии $K_2PtCl_6$ (кривая 2) на кинетической кривой наблюдается изгиб, причем на втором участке происходит ускоренное, по сравнению с начальным участком, расходование *п*-иоднитробензола (кривая 1 – расходование ArI без добавок Pt (IV)). Это ускорение можно объяснить, приняв, что образующаяся в системе кислота HCOOH расходуется по двум параллельным маршрутам:

$$HCOOH + PtCl_6^{2-} \longrightarrow PtCl_4^{2-} + CO_2 + H_2O$$

$$HCOOH + ArPt^{IV} \longrightarrow ArPt^{II} + CO_2 + H_2O$$

Образующийся комплекс $PtCl_4^{2-}$ действует как дополнительная порция катализатора, что и приводит к увеличению скорости на втором участке кинетической кривой.

Альтернативный механизм реакции, предполагающий образование активной частицы $PtCl_3(CONMe_2)^-$ в результате активации C-H связи диметилформамида платиной (II) по аналогии с реакциями активации C-H связи алканов и аренов представляется менее вероятным. Наши усилия зафиксировать образование $PtCl_3(CONMe_2)^-$ методом ЯМР-спектроскопии, к сожалению, оказались безуспешными. Это может быть как результатом низкой концентрации $PtCl_3(CONMe_2)^-$ в растворе, так и нетипичности электрофильного замещения в альдегидной группе.

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКУ ПРИ СИНТЕЗЕ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА ИЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТАНОЛА.

*Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Эркаев А.М.*

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

e- hasan74@mail.ru

Проведенные поисковые исследования, с целью выявления наиболее эффективных катализаторов для этерификации терефталевой кислоты и метанола, позволили установить, что таковыми являются серная кислота, которые существенно усиливают реакцию этерификацию терефталевой кислоты (ТФК) и метанола.

При реализации каталитического процесса в производственных условиях важным компонентом является определение оптимального количества используемого катализатора, влияющего как на экономику процесса, так и, в некоторых случаях, на качество выпускаемой продукции. Все это в полной мере относится и к производству исходного сырья диметилтерефталата.

На рис. 1 приведены результаты, характеризующие зависимость каталитической активности серной кислоты от весового соотношения исходных компонентов. Из рис. 1 видно, что при добавлении к реакционной смеси различных количеств серной кислоты, с увеличением концентрации катализатора активность реакционной смеси закономерно увеличивается с повышением доли серной кислоты и достигает максимального значения при концентрации 2 %(кривая 3). Дальнейшее увеличение содержания серной кислоты в реакционной смеси, как видно из рис. 1 незначительно изменяет скорость реакции этерификации ТФК и метанола.

Для определения оптимального проведения реакции, представляющего собой смесь исходных веществ терефталевой кислоты и метанола в весовом соотношении 1:12, были проведены исследования влияния количества исходных веществ в реакционной системе на скорость процесса этерификации ТФК и метанола. Полученные данные (рис. 2.) показывают, что при проведении реакции этерификации наблюдается прямо пропорциональная зависимость между скоростью процесса и количеством введенных веществ, однако в интервале соотношений исходных веществ 1:8 разница в скорости процесса невелика, но процесс произвести трудно из-за растворимости диметилтерефталата в метаноле, поэтому метанола придется взят в количестве такого соотношения, что полученный продукт растворился в реакционной системе. Из вышеизложенного можно считать, что в производственных условиях целесообразно использовать катализатор серной кислоты и исходных веществ в соотношении ТФК : метанол – 1:12.

Проведенные опыты показали, что скорость процесса этерификации ТФК и метанола зависит не только от количества катализатора, но и от способа его введения в реакционную систему исходных веществ. А также

были изучены реакции в политермическом режиме (50-90°С) кинетики реакции этерификации ТФК для всех способов введения катализатора.

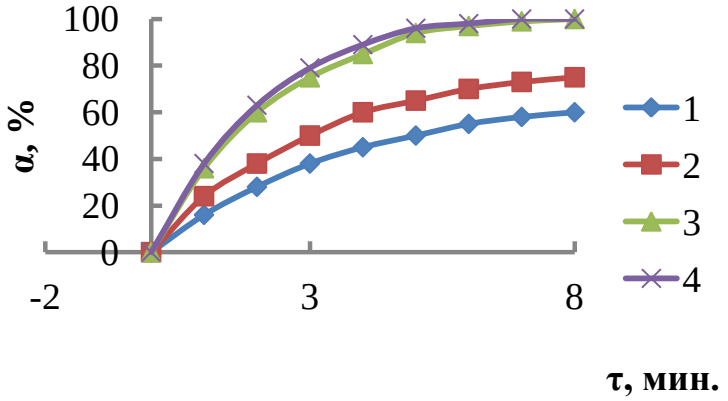



Рис. 1. Кинетика реакции этерификации ТФК и метанола от количества катализатора серной кислоты.

$T_{опытов}$ - 70°С. 1 – 0,5%, 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3%.

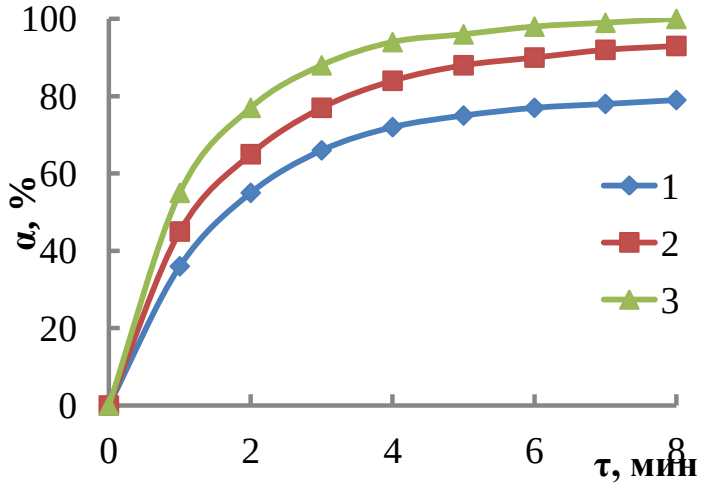



Рис. 2. Кинетика реакции этерификации в зависимости от соотношения исходных веществ, ТФК : метанол.

Температура процесса - 70°С. 1- 1:8, 2- 1:10, 3- 1:12.

Обнаруженная зависимость скорости процесса от способа введения в реакционную систему катализатора является весьма существенной, и, ее, по-видимому, необходимо учитывать при реализации процесса в производственных условиях.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что исходные вещества в весовым соотношении исходных компонентов 1:12 является значительно более максимальным, для процесса этерификации ТФК и метанола.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

*Белая Н.И., Шалюто К.П.*

Донецкий национальный университет

nat.iv.belaya@gmail.com

Фенолкарбоновые кислоты (HOOC–PhOH), наряду с флавоноидами, представляют собой наиболее важную группу вторичных метаболитов и биологически активных соединений в растениях. С их содержанием связывают антиоксидантные свойства многих пищевых продуктов. Как и большинство природных фенолов, гидроксибензойные кислоты обладают противоопухолевыми, антибактериальными, противовоспалительными и антиоксидантными свойствами.

Целью данной работы является исследование влияния полярности и ионизирующей способности растворителя на активность тригидроксибензойных кислот и их производных в реакции с модельным радикалом – 2,2’-дифенил-1 пикрилгидразилом ($DPPH^{\bullet}$).

В качестве антиоксидантов (АО) использовались тригидроксибензойные кислоты, относящиеся к группе растительных фенольных кислот. Реакция HOOC–PhOH с $DPPH^{\bullet}$ исследовалась в протонных и апротонных средах при T=293–318К методом УФ-спектроскопии.

На основе экспериментально определенных кинетических, стехиометрических и активационных параметров исследуемой реакции в бензоле (benz) как растворителе, имитирующем жировую фазу, установлено, что в неполярных средах процесс протекает по механизму переноса атома водорода HAT (Hydrogen Atom Transfer):

$$HOOC–PhOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow HOOC–PhO^{\bullet} + DPPH–H \qquad (1)$$

Это было подтверждено наличием дейтериевого изотопного эффекта (DIE), результатами квантово-химических расчетов термодинамических параметров элементарной реакции (1), а также проведенным регрессионным анализом взаимосвязи структура – реакционная способность кислот. Параметром ответственным за протекание механизма HAT является прочность наиболее слабой O–H связи в молекуле фенольной кислоты ($D_{O–H}$), эта величина рассчитывалась неэмпирическим методом DFT B3LYP/6-311++G(d, p) в программе Gaussian 09. Установлена зависимость константы скорости реакции (1) $\ln k_{benz}$ от $D_{O–H}$:

$$\ln k_{benz} = (82 \pm 7) – (23{,}5 \pm 1{,}9)\cdot 10^{-2}\, D_{O\text{-}H},\ \ r = 0{,}986. \qquad (2)$$

Наиболее активны в реакции с радикалом соединения с низкими величинами $D_{O–H}$, такие как 3-пирогаллолкарбоновая кислота, галловая кислота, метил- и этилгаллат. Не реагирует с радикалом при T=293±2 К флороглюцинкарбоновая кислота с высокой прочностью O–H связи.

При добавлении в исследуемую систему диметилсульфоксида (dmso) наблюдается резкое увеличение реакционной способности кислот по отношению к $DPPH^{\bullet}$. С ростом диэлектрической проницаемости среды, по-видимому, происходит смена механизма HAT на более быстрый механизм ET–PT (Electron Transfer – Proton Transfer) последовательного переноса электрона на радикал, а затем протона от образующегося катион-радикала фенола к молекуле растворителя (S):

$$HOOC–PhOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow DPPH^{-} + HOOC–PhO^{\bullet+}–H \quad , \qquad (3)$$
$$HOOC–PhO^{\bullet+}–H + S \rightleftarrows PhO^{\bullet} + SH^{+} \ .$$

Механизм (3) был подтвержден отсутствием DIE и влияния pH среды на скорость реакции исследуемых кислот с гидразильным радикалом. Параметром, связанным с реализацией механизма ET-(PT), является энтальпия переноса электрона от АО, то есть его потенциал ионизации ($PI_{HOOC–PhOH}$). Видно, что данная величина связана с реакционной способностью кислот в dmso:

$$\ln k_{dmso} = (41 \pm 3) – (59 \pm 5)\cdot 10^{-3}\ PI_{HOOC\text{-}PhOH},\ \ r = 0{,}986 \quad . \qquad (4)$$

Сравнивая АРА гидроксибензойных кислот, можно констатировать тот факт, что при переходе от бензола к диметилсульфоксиду механизм ET-(PT) начинает доминировать над HAT, приводя к ускорению процесса ($k_{dmso}/k_{benz}$) приблизительно в 10–20 раз.

При переходе от dmso к воде (water) усиливается диссоциация кислот, что приводит к появлению конкурирующего механизма с участием $^{-}OOC–PhOH$ (для эфиров кислот $ROOC–PhO^{-}$) образующихся активных моноионных форм – (PT)-ET-(PT):

$$HOOC–PhOH + S \rightleftarrows {}^{-}OOC–PhOH + SH^{+} \ ,$$
$$^{-}OOC–PhOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow DPPH^{-} + {}^{-}OOC–PhO^{\bullet+}–H + S \ , \qquad (5)$$
$$^{-}OOC–PhO^{\bullet+}–H + S \rightleftarrows {}^{-}OOC–PhO^{\bullet} + SH^{+}$$

Это подтверждается резким снижением скорости реакции в смешанном растворителе dmso-water при добавке солянокислого буфера с pH=1,5. Дескриптором, ответственным за реализацию данного механизма, является энтальпия переноса электрона от моноиона кислоты, то есть его потенциал ионизации ($PI^{-}_{OOC–PhOH}$).

$$\ln k_{water} = (71 \pm 5) – (14 \pm 1)\cdot 10^{-2}\ PI^{-}_{OOC–PhOH},\ \ r = 0{,}986. \qquad (6)$$

На основе связей «природа реакционной среды» – «механизм окислительных превращений» – «квантово-химический дескриптор» – «эффективность АО» была предложена стратегия скрининга эффективных АО в реакции со стабильным радикалом $DPPH^{\bullet}$ в виде полуэмпирических однофакторных регрессионных уравнений (2, 4, 6) зависимости реакционной способности вещества от параметров его строения.

# СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ С РАДИКАЛОМ DPPH$^{\bullet}$ В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

*Белая Н.И., Белый А.В., Заречная О.М., Щербаков И.Н., Дорошкевич В.С.*

Донецкий национальный университет

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Южный федеральный университет

nat.iv.belaya@gmail.com

Ранее считалось, что взаимодействие фенольных антиоксидантов с радикалами в органических средах протекает исключительно по механизму отрыва атома водорода HAT (Hydrogen Atom Transfer) как одновременный перенос электрона и протона с одной атомной орбитали антиоксиданта на радикал. Благодаря детальному исследованию структуры переходного состояния реакции удалось установить, что возможен и другой путь – сопряженный перенос электрона и протона с разных атомных орбиталей фенола на радикал (Proton-Coupled Electron Transfer PCET).

Целью данной работы является квантово-химическое исследование структуры переходного состояния и механизма реакции природных гидроксибензолов (PhOH) с азотцентрированным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH$^{\bullet}$) в бензоле и диметилсульфоксиде (ДМСО).

$$\mathrm{PhO{-}H + DPPH^{\bullet} \rightleftarrows [PhO\ldots H\ldots {}^{\bullet}N{<}\ DPPH]^{\#} \rightarrow PhO^{\bullet} + DPPH{-}H} \qquad (1)$$

В рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP с базисами 6-311G и 6-311++G(d,p) были рассчитаны характеристики реагентов (R), предреакционных комплексов (RC), переходных состояний (TS) и продуктов (P) реакции (1) (пакет Gaussian 09). Расчеты проводились в газовой фазе и с учетом растворителя (бензол, ДМСО) с использованием модели поляризованного континуума PCM/UFF. Расчетные кинетические и активационные параметры реакции PhOH с DPPH$^{\bullet}$ сравнивали с аналогичными экспериментальными величинами, полученными методом УФ-спектроскопии в бензоле и ДМСО при T=293±2К.

Анализ термодинамических параметров показал, что энтальпия активации ($\Delta H_{calc}^{\#}$), рассчитанная в газовой фазе (табл.) и бензоле, коррелирует с экспериментальной энергией активации ($E_{a(exp)}$), что свидетельствует о соответствии полученного переходного состояния лимитирующей стадии исследуемой реакции:

$$\Delta H_{calc}^{\#} = (13{,}8 \pm 0{,}5) + (0{,}67 \pm 0{,}02)\, E_{a(exp)}\ ,\ \ r = 0{,}997;\ r^2 = 0{,}995\ .$$

При переходе к более полярному растворителю энтальпия и энергия Гиббса активации ($\Delta G_{calc}^{\#}$) возрастают, а значит протекание реакции (1) по механизму HAT будет затрудняться. Таблица – Расчетные (газовая фаза, T=298 К) и экспериментальные (бензол, T=293±2 К) значения активационных параметров реакции гидроксибензолов с радикалом DPPH$^{\bullet}$ в разных средах

| № | $\Delta H^{\#}_{calc}$ | $\Delta S^{\#}_{calc}$ | $\Delta G^{\#}_{calc}$ | $E_{a(exp)}$ |
|---|---|---|---|---|
| **1** – пирокатехин | 25,9 | -180 | 78,6 | 17±1 |
| **2** – резорцин | 38,8 | -163 | 87,6 | 38±2 |
| **3** – орцин | 40,8 | -139 | 82,4 | 40±2 |
| **4** – гидрохинон | 23,6 | -164 | 72,5 | 15±1 |
| **5** – метиловый эфир гидрохинона | 22,0 | -165 | 70,7 | 12±1 |
| **6** – пирогаллол | 21,3 | -174 | 72,5 | 10±1 |
| **7** – флороглюцин | 41,4 | -164 | 90,5 | 41±2 |
| **8** – оксигидрохинон | 20,5 | -178 | 72,7 | 12±2 |

**Примечание.** $\Delta H^{\#}_{calc}$ , $\Delta G^{\#}_{calc}$ , $E_{a(exp)}$ в кДж·моль$^{-1}$; $\Delta S^{\#}_{calc}$ в Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ Однако экспериментально было показано, что в ДМСО величины констант скоростей реакции возрастают, а поскольку при этом не наблюдается дейтериевый изотопный эффект, то можно говорить о появлении в полярном растворителе более быстрого конкурирующего механизма переноса электрона на радикал с последующей передачей протона молекуле растворителя (S) – ET–PT (Electron Transfer – Proton Transfer):

$$PhO–H + DPPH^{\bullet} \rightarrow PhO^{\bullet+}–H + DPPH^{-}, \qquad (2)$$
$$PhO^{\bullet+}–H + S \rightleftarrows PhO^{\bullet} + SH^{+}.$$

Для количественного рассмотрения переноса заряда между фенольным и радикальным фрагментами в RC и TS были использованы обобщенный и расширенный методы анализа разложения заряда на составляющие – GCDA и ECDA, реализованные в Multiwfn 3.3.9. Для определения атомных орбиталей, вовлеченных в перенос заряда между фрагментами, проводили разложение граничных молекулярных (МО) в приближении метода натуральных атомных орбиталей (NAO). Установлено, что во всех средах вклад 1s-орбитали атома H незначителен (0,01–0,8% в зависимости от среды). В бензоле перенос электрона происходит с участием $2p_z$-орбиталей, ориентированных перпендикулярно оси связи O…H…$^{\bullet}$N, протон перемещается от σ-орбитали O, что является характерным для механизма PCET. В ДМСО картина меняется – уменьшается вклад $2p_z$-орбиталей, существенную роль начинают играть орбитали $2p_x$ и $2p_y$ атома O и $2p_x$ атома N, то есть перенос электронной плотности в ДМСО происходит, вероятно, не только через взаимодействие неподеленных электронных пар на O и N, но и через взаимодействие σ-p-орбиталей O и N, расположенных в плоскости атомов реакционного центра. Такие изменения могут быть связаны с появлением в полярных средах конкурирующего механизма ET–PT (2), а протекание реакции PhOH с DPPH$^{\bullet}$ по механизму PCET (1) становится маловероятным.

# ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МОДЕЛИ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ В БАЗИСЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ

*Белов А.Н., Захаров П.А., Орлов Ю.Д.*

Тверской государственный университет

abelov@tversu.ru

Значительное место в квантовомеханиеских расчетах термодинамических свойств сложных молекулярных соединений занимает задача внутреннего вращения. В одномерном случае оно описывается торсионным уравнением Шредингера

$$-\frac{d}{d\varphi}F(\varphi)\frac{d}{d\varphi}\psi + V(\varphi)\psi = E\psi\,, \qquad (1)$$

где $V(\varphi)$-потенциал, $F(\varphi)$-структурная функция внутреннего вращения. Перспективы использования функций Матье для решения (1) обоснованы в [1]. В [2] описана методика вычисления интегралов, содержащих функции Матье, при формировании матрицы гамильтониана. Для автоматизации этих вычислений также созданы программные комплексы.

Цель представленной работы – проверить работоспособность метода вычислений торсионных уровней с использованием функций Матье. Для этого можно выбрать достаточно хорошо изученную молекулу, например, 1-нитропропан. Для нее накоплено значительное количество данных спектроскопии и известны результаты, полученные с помощью других расчетных методов (например, решение (1) в базисе плоских волн).

Эффективность расчетного метода с использованием функций Матье можно будет оценивать по соответствию такого тестового расчета с результатами спектроскопии, сложности алгоритма, быстродействию и объему затрачиваемых вычислительных ресурсов, накапливаемой вычислительной погрешности.

В ходе проверки метода показано, что получаемые результаты расчетов удовлетворяют требования поставленной задачи. Таким образом, методы с использованием базиса функций Матье могут использоваться в квантовомеханических расчетах.

Список литературы

1. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Цирулев А.Н. Решение одномерного торсионного уравнения Шредингера в комплекснозначном базисе, содержащим функции Матье // Оптика и спектроскопия, т.119, №2, 2015, с. 199-203

2. Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шредингера в комплекснозначном базисе функций Матье (в печати)

# ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА ФУНКЦИЙ МАТЬЕ ПРИ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

*Белов А.Н., Коробейничева О.И.*

Тверской государственный университет

abelov@tversu.ru

Численные значения термодинамических функций сложных молекулярных соединений значительно зависят от внутреннего вращения, описываемого торсионным уравнением Шредингера. В одномерном случае оно имеет вид

$$-\frac{d}{d\varphi}F(\varphi)\frac{d}{d\varphi}\psi + V(\varphi)\psi = E\psi\,, \tag{1}$$

где $V(\varphi)$-потенциал, $F(\varphi)$-структурная функция внутреннего вращения. Для решения (1) в [1, 2] обосновано использование базиса функций Матье. Для нахождения численных значений функций Матье используется разложение в ряды Фурье. Показано [3], что при таком подходе вычисление элементов матрицы гамильтониана сводится к вычислению сумм, составленных из произведений соответствующих коэффициентов Фурье. Таким образом, точность решения (1) определяется точностью вычисления коэффициентов Фурье-разложения.

Алгоритм нахождения коэффициентов Фурье-разложения, приведенный в [4], предусматривает вычисление цепных дробей. Причем, чем выше порядок, тем больше звеньев цепной дроби требуется вычислить.

Элементы цепной дроби можно представить в виде рекуррентной формулы. Например, для четных порядков $ce_n(q,x)$,

$$G_2 = k_0\,,\ G_4 = k_2 - \frac{2}{k_0}\,,\ G_{2(m+1)} = k_{2m} - \frac{1}{G_{2m}}\,,\ m \ge 2\,, \tag{2}$$

где $k_{2m} = \dfrac{a-(2m)^2}{q}$, $a$-собственное значение функции Матье, $q$-параметр. Цель настоящей работы – оценка вычислительной погрешности при нахождении элементов матрицы гамильтониана. Получена рекуррентная формула для абсолютной вычислительной погрешности элементов цепной дроби, для (2) она имеет вид

$$\Delta G_m = C|k_{m-2}| + \Delta G_{m-2}\,,\ m \ge 4\,, \tag{3}$$

где $C$-погрешность, соответствующая количеству значащих разрядов. Как правило, при компьютерных вычислениях, удерживая 14-15 значащих разрядов, $C$ принимает значения $10^{-14}$.

Результаты вычислительного эксперимента показывают незначительную относительную ошибку при вычислении элементов цепной дроби. Так при $q=4$ для функции Матье $ce_4$ максимальная величина относительной ошибки $\left|\dfrac{\Delta G_i}{G_i}\right|$ составляет не более $10^{-11}$. Такой результат

указывает на незначительность вычислительной ошибки при формировании матрицы гамильтониана. Это показывает преимущество метода функций Матье при расчете вкладов внутренних вращений в термодинамические свойства индивидуальных веществ.

Список литературы

1. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Цирулев А.Н. Решение одномерного торсионного уравнения Шредингера в комплекснозначном базисе, содержащим функции Матье // Оптика и спектроскопия, т.119, №2, 2015, с. 199-203

2. Цирулев А.Н., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Исследование спектра торсионных состояний молекул в базисе функций Матье // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Прикладная математика. 2014. № 1. С. 39-50.

3. Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шредингера в комплекснозначном базисе функций Матье (в печати)

4. Белов А.Н., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Цирулев А.Н. Особенности вычисления функций Матье широкого диапазона порядков для квантовомеханических расчетов // Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2016. №4. С. 25-34.

# СПЕКТРОСКОПИЯ ИМПЕДАНСА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА / МАТРИЦЫ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

*Белорус А.О.[1*], Бобков А. А.[1], Водкайло Е.Г.[2], Клименков Б.Д.[2], Кошевой В.Л.[2]*

[1] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, Санкт – Петербург.

[2] Санкт-Петербургский горный университет, Россия, Санкт – Петербург.

* mop_92@mail.ru

В последнее время лавинообразно растет количество работ по формированию сенсорных сред на основе наноструктурированных композитов. Из работ последних лет в обобщенных международных обзорах, стоит отметить работы по формированию в пористых полупроводниках наноструктур на основе оксида цинка методом электрохимического осаждения [1, 2]. Оксид цинка используется в данном случае в качестве модифицирующего материала, это прямозонный полупроводник n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ [3].

Данный вид сенсорных материалов перспективен из-за низкой стоимости и коммерческой доступности [4]. Для исследования физико-химических процессов в таких наноструктурированных композитах крайне актуален метод электрохимеческого импеданса [5]. Это мощный и информативный метод исследования компонент проводимости при котором производятся исследования электрических свойств образцов в атмосфере воздуха и в присутствии газа-реагента, а после полученные данные анализируются с помощью метода эквивалентных электрических схем [6].

Применяемый метод позволяет определять температурные и частотные зависимости в широком интервале частот ($f=10^{-3}$-$10^{6}$ Гц) и температур, определять такие характеристики нанокомпозитных материалов на основе пористых полупроводников, как механизм поляризационного процесса, электротранспортные характеристики, кинетику реакций осаждаемого ZnO в поры исходного материала. Это крайне важно для сенсорных применений, т. к. свойста получаемых материалов зависят как от свойств применяемых материалов - концентрации и подвижности основных и неосновных носителей заряда, скорости поверхностной рекомбинации, так и от параметров травления и осаждения — величина тока, длительность процесса, и необходимо производить контроль свойств итоговой продукции из-за возможного различия в их свойствах.

В ходе работы были получены композитные материалы на основе пористого кремния полученного методом электрического травления, и нанокристаллов оксида цинка осаждаемых в пористые матрицы методом электрохимического осаждения.

Результаты исследования полученных образцов методом диэлектрического импеданса позволяют сделать вывод о комплексной структуре композитов, зависимости свойств образцов от ряда внешних условий и также о существовании двух типов поляризации в исследуемых композитах: дипольно-релаксационной и миграционной в области низких частот. Результаты спектроскопии импеданса были подтверждены экспериментальными данными о морфологии поверхности и структуре пористых слоев, полученных методом растровой электронной микроскопии. В дальнейшем планируется исследовать условия получения нанокомпозитов с целью нахождения оптимальных для получения структур с минимально возможным сопротивлением.

Литература:

[1] Формирование нанокомпозитных материалов на основе пористого кремния и оксида цинка электрохимическим методом / А.И. Шерстнев, Е.Б. Чубенко, С.В. Редько // Доклады БГУИР, 2016. (95), с. 82-88.

[2] Production and Research of Nanocrystalline ZnO films Smart Nanocomposites. E.G. Vodkaylo, N.S. Pshchelko, V.V. Tomayev, et al. 2015. 6 90.

[3] Бобков А. А. Исследование микроструктуры и сенсорных свойств наноструктурированных слоев оксида цинка // Молодой ученый. — 2014. — №7. — С. 115-118.

[4] Бобков А. А. Анализ газочувствительных свойств бинарных и многокомпонентных систем с фрактально-перколяционной структурой // Молодой ученый. — 2015. — №4. — С. 131-135.]

[5] Грачева И. Е. , Мошников В. А. Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа «электронный нос» // Известия российского государственного педагогического университета им А.И. Герцена. 2009. — №79. — С. 100-1067.

[6] Морфология и свойства поверхности пористого кремния для адресной доставки лекарств / Спивак Ю.М., Белорус А.О., Мошников В.А. // Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого, 2015. № 8 (91), с. 77-80.

# ОКОЛОСУТОЧНАЯ ДИНАМИКА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА СЛЮНЫ ЧЕЛОВЕКА

*Бельская Л.В.*[1, 2], *Сарф Е.А.*[2]

[1]Омский государственный технический университет, [2]ООО «ХимСервис»

LudaB2005@mail.ru

Высокую скорость изменения состава слюны можно использовать для мониторинга различных биоритмов (сезонных, околосуточных, циркадианных и т.д.), что особенно важно при изучении физиологических особенностей организма человека. Цель исследования: выявление особенностей околосуточной динамики минерального состава слюны.

**Материалы и методы.** В исследовании принимали участие 40 здоровых добровольцев (20 мужчин, 20 женщин, возраст 23,1±0,9 лет). Пробы слюны собирали в течение суток каждые 3 часа (в 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 часа) в течение 10 минут, после чего центрифугировали при 7000 об/мин. Во всех образцах определяли pH, концентрацию ионов кальция, калия, натрия и неорганического фосфора методом капиллярного электрофореза, рассчитывали коэффициенты Ca/P и Na/K. Статистический анализ полученных данных выполнен при помощи программы Statistica 10.0 (StatSoft) непараметрическим методом с использованием в зависимых группах критерия Вилкоксона, в независимых группах – U-критерия Манна-Уитни. Корреляционный анализ произведен методом Спирмена.

**Результаты и обсуждение.** Динамика исследуемых параметров в течение суток характеризуется ярко выраженной периодичностью (табл.1). Так, кислотность среды минимальна в ночные часы, достигает максимума к 9 часам утра, затем снижается в дневные часы и снова возрастает в районе 18 часов. **Таблица 1.** Динамика исследуемых параметров в течение суток

| Время | pH | Ca, ммоль/л | P, ммоль/л | Na, ммоль/л | K, ммоль/л |
|---|---|---|---|---|---|
| **03:00** | 6,49<br>[6,23; 6,72] | 1,12<br>[1,01; 1,41] | 4,24<br>[2,78; 5,54] | 9,67<br>[6,29; 20,84] | 8,78<br>[6,71; 11,20] |
| **06:00** | 6,49<br>[6,29; 6,64] | 1,25<br>[1,01; 1,53] | 4,16<br>[2,84; 5,54] | 8,80<br>[6,58; 15,73] | 8,79<br>[6,36; 10,03] |
| **09:00** | 6,60<br>[6,40; 6,75] | 1,24<br>[0,92; 1,59] | 4,02<br>[3,22; 4,71] | 7,82<br>[5,27; 14,81] | 9,25<br>[6,21; 11,04] |
| **12:00** | 6,54<br>[6,32; 6,73] | 1,11<br>[0,86; 1,41] | 3,87<br>[3,53; 5,48] | **5,72***<br>[4,33; 11,63] | 10,09<br>[6,77; 11,94] |
| **15:00** | 6,60<br>[6,36; 6,86] | 1,04<br>[0,84; 1,36] | 3,87<br>[2,98; 4,63] | **6,31***<br>[4,17; 11,52] | **8,82***<br>[7,00; 12,25] |
| **18:00** | 6,61<br>[6,34; 6,69] | 1,20<br>[0,95; 1,33] | 4,00<br>[3,51; 5,38] | **6,85***<br>[3,72; 12,25] | 10,06<br>[7,32; 11,34] |
| **21:00** | 6,51<br>[6,38; 6,74] | 1,28<br>[1,09; 1,56] | 4,44<br>[3,21; 5,04] | **8,14***<br>[4,40; 13,45] | 10,71<br>[8,34; 12,13] |
| **24:00** | 6,54<br>[6,37; 6,77] | 1,03<br>[0,88; 1,33] | 4,40<br>[3,26; 5,88] | 8,57<br>[4,78; 17,11] | 10,10<br>[7,82; 12,12] |

Примечание. * - статистически достоверные отличия по сравнению с предыдущим значением

Концентрация кальция также демонстрирует периодичность с выраженными минимумами в дневные часы (12-15 часов) и в 24 часа.

Динамика содержания неорганического фосфора отличается существованием одного минимума, соответствующего 12-15 часам дня. Концентрация ионов натрия достигает максимальных значений в ночные часы, а затем монотонно убывает до 12-15 часов дня. Для концентрации калия максимальное значение напротив наблюдается в районе 12 часов дня, сохранятся на стабильно высоком уровне до 21 часа вечера, после чего снижается вплоть до 6 часов утра. Сопоставление динамики концентрации натрия и калия показывает, что, начиная с полуночи концентрации натрия и калия находятся в противофазе, тогда как в интервале 15-21 час динамика исследуемых показателей однотипна. В целом, концентрации минеральных компонентов слюны демонстрируют достаточно сложный характер изменения в течение суток. В связи с этим удобно использовать расчётные коэффициенты Ca/P и Na/K для оценки околосуточных изменений (табл.2).

**Таблица 2.** Динамика коэффициентов Ca/P и Na/K в течение суток

| Время | Ca/P | Na/K |
|---|---|---|
| **03:00** | 0,296 [0,198; 0,402] | 1,257 [0,751; 2,115] |
| **06:00** | 0,318 [0,229; 0,468] | 1,114 [0,835; 1,986] |
| **09:00** | 0,302 [0,228; 0,430] | 0,976 [0,629; 1,971] |
| **12:00** | 0,245 [0,199; 0,408] | 0,692 [0,504; 1,134] |
| **15:00** | 0,267 [0,203; 0,400] | 0,717 [0,430; 1,342] |
| **18:00** | 0,300 [0,232; 0,358] | 0,666 [0,407; 1,401] |
| **21:00** | 0,292 [0,213; 0,374] | 0,680 [0,445; 1,276] |
| **24:00** | 0,235 [0,178; 0,414] | 1,018 [0,433; 2,166] |

Показано, что рост Ca/P-коэффициента наблюдается, начиная с полуночи до 9 часов утра. Установлено наличие минимума данного показателя в дневные часы и дальнейший рост с максимумом в 18-21 час. Для соотношения Na/K наоборот в утренние часы наблюдается уменьшение, тогда как во второй половине дня – рост, однако минимальное значение также соответствует времени 12-15 часов дня.

Выявленные особенности динамики Na/K-коэффициента обусловлены снижением уровня натрия и повышением концентрации калия, что может являться результатом выраженного напряжения симпатоадреналовой системы. Известно, что показатели уровня натрия и калия в слюне находятся в обратной зависимости от уровня кортикостероидов и катехоламинов в крови. Резкое снижение экскреции натрия со слюной в утренние часы может свидетельствовать о переходе организма от пассивного поведения к активной деятельности, которая характеризуется повышением уровня обменных процессов, усилением гормональной активности и тонуса симпатического отдела вегетативной нервной системы.

# ДИНАМИКА КОЭФФИЦИЕНТОВ Ca/P и Na/K В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

*Бельская Л.В.*[1,2], *Сарф Е.А.*[2]

1Омский государственный технический университет, 2ООО «ХимСервис»
LudaB2005@mail.ru

Экспериментально полученные зависимости динамики коэффициентов Ca/P и Na/K от времени суток имеют сложный характер и не позволяют с достаточной точностью предсказать значения данных коэффициентов внутри трехчасовых интервалов между измерениями. Целью данной работы являлось установление функциональных зависимостей коэффициентов Ca/P и Na/K от времени с использованием методов математической статистики.

**Материалы и методы.** В исследовании принимали участие 40 здоровых добровольцев (20 мужчин, 20 женщин, возраст 23,1±0,9 лет). Пробы слюны собирали в течение суток каждые 3 часа (в 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 часа) в течение 10 минут, после чего центрифугировали при 7000 об/мин. Во всех образцах определяли pH, концентрацию ионов кальция, калия, натрия и неорганического фосфора методом капиллярного электрофореза, рассчитывали коэффициенты Ca/P и Na/K. Статистический анализ полученных данных выполнен при помощи программы Statistica 10.0 (StatSoft) непараметрическим методом с использованием в зависимых группах критерия Вилкоксона, в независимых группах – U-критерия Манна-Уитни. Корреляционный анализ произведен методом Спирмена.

**Результаты и обсуждение.** Проведенные исследования показали, что минерализующая функция слюны существенно зависит от околосуточной динамики концентрации кальция и неорганического фосфора. При этом наблюдается две волны Ca/P-коэффициента с максимумами в 7-8 часов утра и 18-19 часов вечера (рис.1).

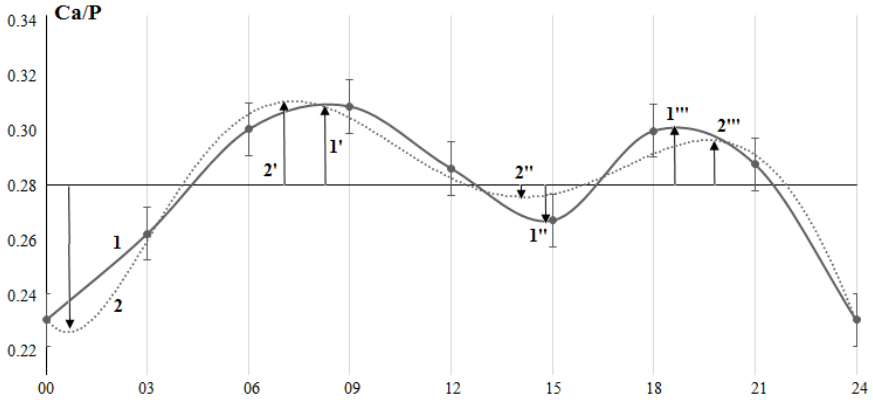



**Рис.1.** Околосуточная динамика коэффициента Ca/P

Минимальные значения минерализующего потенциала слюны соответствуют 14-15 часам дня и полуночи. Интересно, что околосуточная динамика pH слюны практически совпадает с динамикой Ca/P-коэффициента, проявляются максимумы в 9 часов утра и 15-18 часов

вечера. Для коэффициента Na/K наблюдается один максимум, соответствующий 3 часам ночи, и минимум в 12-13 часов дня (рис.2).

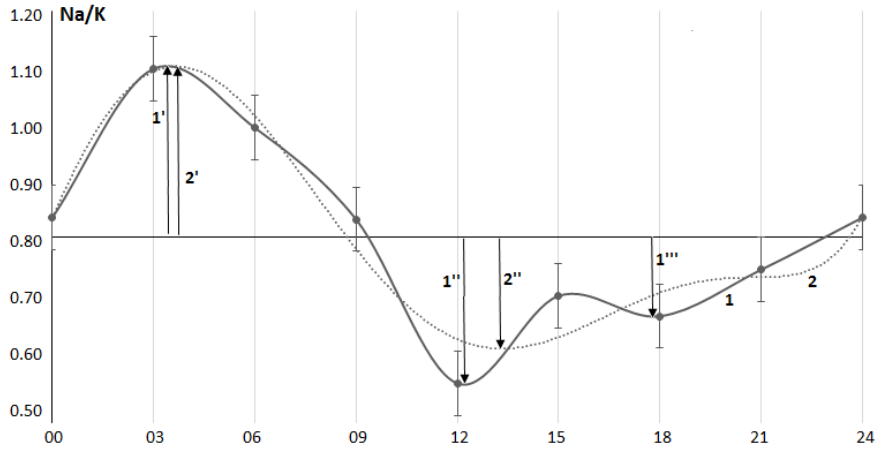



**Рис.2.** Околосуточная динамика коэффициента Na/K

Были получены функциональные зависимости для коэффициентов Ca/P (1) и Na/K (2), демонстрирующие достаточно высокий коэффициент корреляции:

$$y = 5 \cdot 10^{-5} \cdot x^6 - 0.0017 \cdot x^5 + 0.0219 \cdot x^4 - 0.1378 \cdot x^3 + 0.423 \cdot x^2 - 0.5575 \cdot x + 0.4865;\ R^2 = 0.9645 \quad (1)$$

$$y = 0.0002 \cdot x^6 - 0.0062 \cdot x^5 + 0.0638 \cdot x^4 - 0.2851 \cdot x^3 + 0.4418 \cdot x^2 + 0.1384 \cdot x + 0.4959;\ R^2 = 0.9280 \quad (2)$$

При сравнении теоретической и экспериментальной зависимости видно, что положение максимальных и минимальных значений исследуемых параметров смещается, однако характер зависимости остается постоянным (рис.1, 2). Кривая Ca/P имеет ярко выраженный минимум, соответствующий часу ночи, однако в дневные часы минимум более сглажен и приходится на 14 часов дня, при этом в период с 4 часов утра до 22 часов вечера значения Ca/P-коэффициента превышают средние значения, что соответствует хорошему минерализующему потенциалу. Теоретическая кривая Na/K имеет один минимум в 13 часов, тогда как экспериментальные данные выделяли два минимума в 12 и 18 часов соответственно (рис.2). Однако, в обоих случаях значения коэффициента Na/K с 9 часов утра до полуночи остаются ниже среднесуточного среднего значения, тогда как в ночное время наблюдается ярко выраженный максимум в интервале 3-4 часа утра. Таким образом, полученные функциональные зависимости позволяют уточнить значения максимумов и минимумов на экспериментально полученной кривой и спрогнозировать поведение исследуемых параметрах при физиологических отклонениях биоритмов, а также при наличии заболеваний, влияющих на гормональный фон.

# ДИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ В РЕАКЦИИ С ГИДРАЗИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

*Белый А.В., Тихонова Г.А., Демко М.А.*

Донецкий национальный университет

a.v.belyj@gmail.com

Проблема антиоксидантов как пищевых добавок чрезвычайно сложна и связана с потреблением малого количества активных веществ в течение всей жизни организма. При этом могут отмечаться задержка веществ в организме, их накопление, аддитивное действие. В этой связи особо актуальными становятся исследования вторичных продуктов превращения потенциально эффективных природных антиоксидантов, что позволит объективно подойти к их подбору и применению в пищевой промышленности.

Целью данной работы является изучение вторичных продуктов превращение природных ди- и тригидроксибензолов в реакции со стабильным свободным гидразильным радикалом в апротонном растворителе при T=293±2 К.

В качестве модельных антиоксидантов использовались природные ди- и тригидроксибензолы (PhOH), которые являются структурными фрагментами более сложных растительных фенолов – фенолкарбоновых кислот, флавоноидов, дубильных веществ. В качестве модели свободных радикалов, образующихся при оксилении жиров и жиросодержащих продуктов, применяли 2,2´-дифенил-1-пикрилгидразил ($DPPH^{\bullet}$). Реакция PhOH с $DPPH^{\bullet}$ исследовалась в диметилсульфоксиде (dmso) при T=293±2 К методом фотоколориметрии (КФК-3) при $\lambda_{max}$=520 нм ($\varepsilon_{dmso}=1\cdot10^{3}$ л·моль$^{-1}$·мм$^{-1}$).

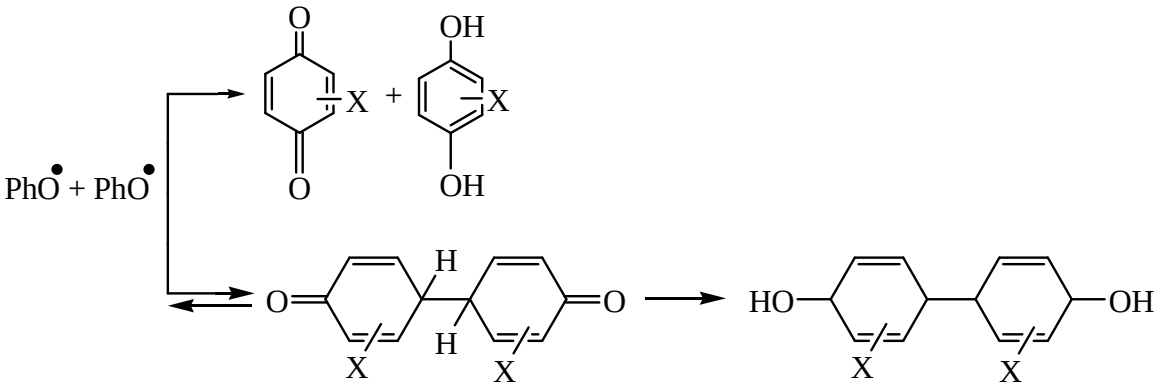
На основе установленных частных и общих порядков реакции показано, что взаимодействие PhOH с $DPPH^{\bullet}$ в dmso при T=293±2 К представляет собой двухстадийную реакцию, где на первой стадии (1) радикал реагирует с гидроксибензолом, а на второй с продуктами его превращения.

$$PhOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow PhO^{\bullet} + DPPH\text{–}H \qquad (1)$$

$$PhO^{\bullet} + PhO^{\bullet} \rightarrow \text{вторичные продукты} \qquad (2)$$

В исследуемой системе реакция с участием $PhO^{\bullet}$ (2) является наиболее вероятным путем образования хинонов по реакции диспропорционирования (3) или димерных соединений – путем рекомбинации (4).

Идентификация указанных димерных соединений и хинонов проводилась методами ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии.




(3)

(4)

Анализ ИК-Фурье-спектров гидроксибензолов и их смесей с DPPH• вначале проводили в области валентных колебаний функциональных фенольных О–Н и кетонных С=О групп. Установлено, что широкая полоса от 3650 до 3590 см$^{-1}$ принадлежит валентным колебания фенольных групп на спектрах индивидуальных ди- и тригидроксибензолов, а на ИК-спектрах их смесей с радикалом она смещается в область меньших частот 3550–3450 см$^{-1}$, что характерно для димерных фенольных соединений. Наличие О–Н группы в области функциональных частот, подтверждали её существование соответствующими деформационными колебаниями при 1410–1310 см$^{-1}$.

Далее проводили исследование методом $^{1}$H ЯМР-спектроскопии для подтверждения уже зафиксированных димерных соединений. Для этого вначале получали расчетные $^{13}$C ЯМР-спектры о- и п-хинонов, образующихся из изученных гидроксибензолов, в программе Marvin 16.1.11. Установлено, что пики, характерные для группы С=О, должны лежать в интервале химических сдвигов от 191 до 220 м.д. Однако при сравнении полученных результатов с экспериментальными $^{13}$C ЯМР-спектрами индивидуальных фенолов и их смесей с радикалом оказалось, что новые пики после реакции в этой области не возникают.

Иная картина наблюдается в случае $^{1}$H ЯМР-спектров. Для всех без исключения ди- и тригидроксибензолов после реакции с DPPH• характерно появление синглета при 11 м.д., характерного для N–H DPPH–H, и дополнительного сигнала в области химического сдвига протона от 8 до 10 м.д., что соответствует фенольным соединениям с внутримолекулярной водородной связью. Это подтверждено расчетными спектрами гидроксибензолов и соответствующих им димеров.

Таким образом, хотя реакция между PhO• происходит по двум конкурирующим механизмам – диспропорционированию и рекомбинации, для природных неэкранированных фенолов с незамещенным 2, 4 или 6 положением в бензольном кольце доминирующим является процесс рекомбинации с образованием димерных фенольных соединений, способных проявлять низкую активность в реакции с радикалами, обеспечивая тем самым пролонгированное действие исходного антиоксиданта.

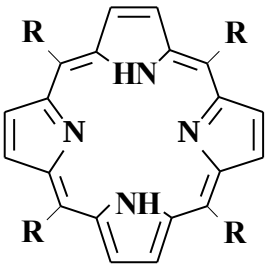
# УСТОЙЧИВОСТЬ РЯДА РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ПОРФИРИНОВ К ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

*Березина Н.М.*[1], *Березин М.Б.*[2]

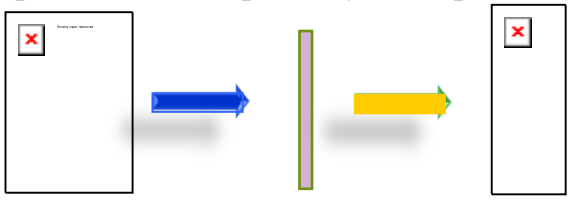
[1]Ивановский государственный химико-технологический университет;
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
sky_berezina@rambler.ru, mbb@isc-ras.ru

В настоящее время порфирины и их структурные аналоги изучаются и применяются в качестве перспективных материалов, используемых в электрохимических, химических и фотохимических реакциях, электронике. Растворимые в воде порфирины, в частности тетрапиридил порфирины, представляют особую группу соединений, поскольку интересны в связи с возможным их использованием в составе лекарственных препаратов (в качестве фотосенсибилизаторов фотодинамической терапии рака, а также процессах инактивации бактерий и микробов) [1-2].

С целью оценки фотостабильности растворимых в воде порфиринов нами проведено сравнительное изучение устойчивости *мезо*-тетракис-(1'-метил-пирид-4-ил)- и *мезо*-тетракис-(1'-метил-пирид-3-ил)-порфиринов к фотоокислительной деструкции в зависимости от природы аниона (тозилат-, иодид-).




Концентрация исследуемого соединения в водном растворе во всех экспериментах составляла ≈ $10^{-5}$ моль·л$^{-1}$. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу. Кювету с раствором устанавливали в термостатируемый отсек осветителя, снабженный светофильтром Carl Zeiss JENA с пропусканием при λ=365 нм и через определенные промежутки времени облучения записывали электронный спектр поглощения. Площадь светового потока составляла 2.02 см$^2$ при удельной мощности освещения $W_{365}$ = 1.47 мВт/см$^2$ (UV измеритель мощности LH-106).



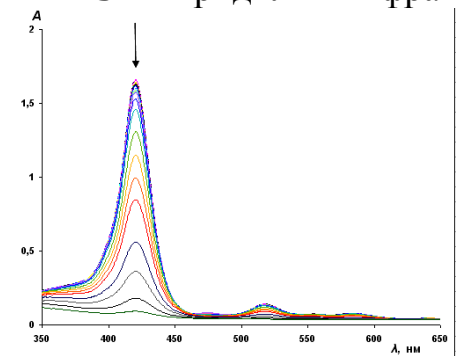
***Ртутная лампа***

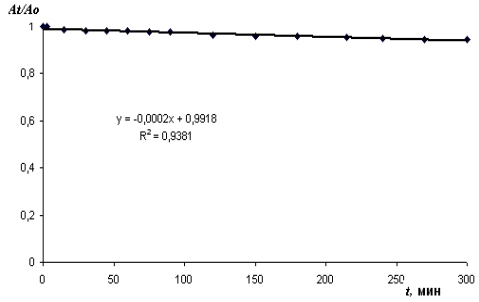
***Светофильтр (365 нм)***

***Кварцевая кювета с раствором***

Время облучения – 300-360 мин, что позволяло оценить кинетику фотоокислительной деструкции соединения (см. рис.). На основании зависимости изменения текущей оптической плотности ($A_t$) от времени освещения и известной начальной ($A_o$), рассчитывали наблюдаемую ($k_{obs}$) константу скорости фотоокислительной деструкции порфирина из соотношения: $\ln(A_o/A_t) = k \cdot t$, а также время его полувыцветания ($t_{1/2}$) (см. табл.). Полученные результаты свидетельствуют о том, что N-метилпиридил порфирины в водных растворах медленно деградируют под воздействием светового излучения. Из величин $k_{obs}$ следует, что 4N- замещенные порфирины (соед.

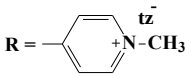
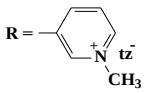
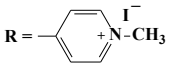
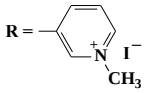
1, 3) существенно устойчивее своих 3N- замещенных аналогов (соед. 2, 4). Аналогичная зависимость прослеживается и во времени полувыцветания изученных соединений – $t_{1/2}$ (1,3) >> $t_{1/2}$ (2,4). Такие изменения обусловлены, по видимому, различными электронными воздействиями 4N- и 3N-пиридильных фрагментов на хромофорную систему порфирина.




Изменения в ЭСП и кинетика фотоокислительной деструкции соединения 1.

Фотостабильность порфиринов в водных растворах.

| Порфирин, R | | $C \cdot 10^5$, моль/л | $k_{obs} \cdot 10^6$, $c^{-1}$ | $\tau_{1/2}$, час |
|---|---|---|---|---|
| 1 | R =  | 0.84 | 5.65 | 41.6 |
| 2 | R =  | 0.94 | 19.4 | 12.8 |
| 3 | R =  | 1.1 | 3.45 | 47.3 |
| 4 | R =  | 0.85 | 6.05 | 37.4 |

Влияние природы аниона на скорость фотоокислительной деструкции проявляется, по-видимому, в различном поляризующем воздействии компактных анионов иода и крупных анионов *п*-толуолсульфокислоты на порфириновый тетракатион, причем порфирин, стабилизированный четырьмя $I^-$ - анионами, значительно устойчивее $tz^-$ - стабилизированного аналога.


[1] Mironov A.F. Grin M.F. / *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, 12, 1163.

[2] Davies F., Gebremedhin S., Yee M., etc. / *Journal of Physiology and Pharmacology*, 2016, 67 (5), 777.



*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-249.2017.3.*

# ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ФРАГМЕНТА НА ВЕЛИЧИНУ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ЯДЕР ГИДРОПЕРОКСИДА *ТРЕТ*-БУТИЛА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Берестнева Ю.В.*[1], *Ракша Е.В.*[1], *Туровский Н.А.*[2]

[1]Государственное учреждение "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк

[2]Донецкий национальный университет, г. Донецк

elenaraksha411@gmail.com, NA.Turovskij@gmail.com

В приближении метода MP2/6-31G(d,p)/GIAO выполнен расчет констант магнитного экранирования ядер $^{1}H$, $^{13}C$ и $^{17}O$ гидропероксида *трет*-бутила ($(CH_3)_3CO$-OH) для различных величин его торсионного угла ∠COOH. Расчет химических сдвигов ядер $^{1}H$, $^{13}C$ и $^{17}O$ гидропероксида *трет*-бутила проводили относительно молекул ТМС и $H_2O$ соответственно, для которых выполнены полная оптимизация молекулярной геометрии и расчет констант магнитного экранирования с использованием одного и того же уровня теории и базисного набора. Значение ∠COOH варьировали от 0º до 360º с шагом 15º и при этом наблюдали изменение химического сдвига (рис. 1 – 3) ядер $^{1}H$, $^{13}C$ и $^{17}O$ гидропероксида *трет*-бутила.

Величина химического сдвига протона гидропероксидной группы $(CH_3)_3CO$-OH (рис. 1) при этом изменялась в пределах от 5.21 м.д. до 6.83 м.д. Для химических сдвигов протонов метильных групп (рис. 1) наблюдается три минимума при значениях торсионного угла гидропероксида ∠COOH 0º ($\delta$ = 1.21 м.д.), 90º и 270º ($\delta$ = 1.22 м.д.).

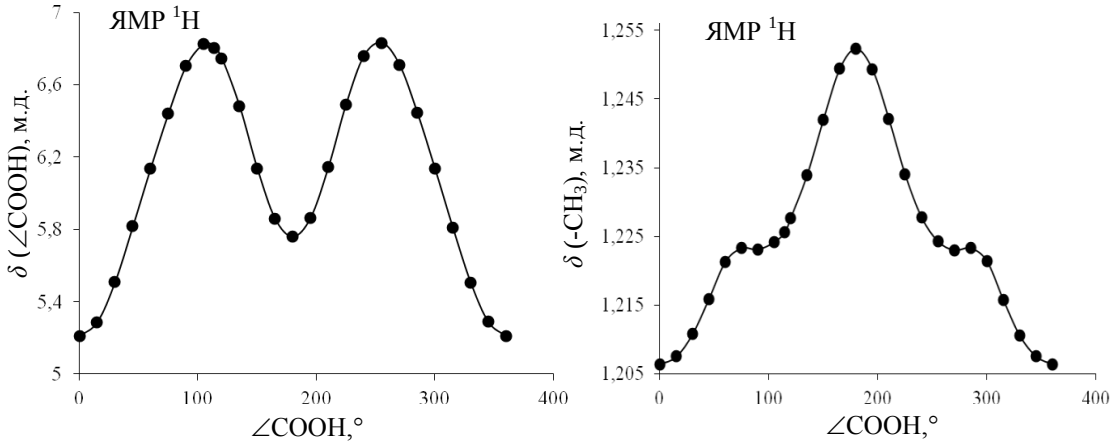



Рис. 1. Изменение величин химических сдвигов $^{1}H$ гидропероксида *трет*-бутила при варьировании торсионного угла ∠COOH

Характер зависимости химического сдвига углеродов гидропероксидного фрагмента (-CO-OH) и метильных групп ($-CH_3$) от ∠COOH (рис. 2) аналогичен изменению величины химического сдвига протонов соответствующих групп при варьировании торсионного угла.

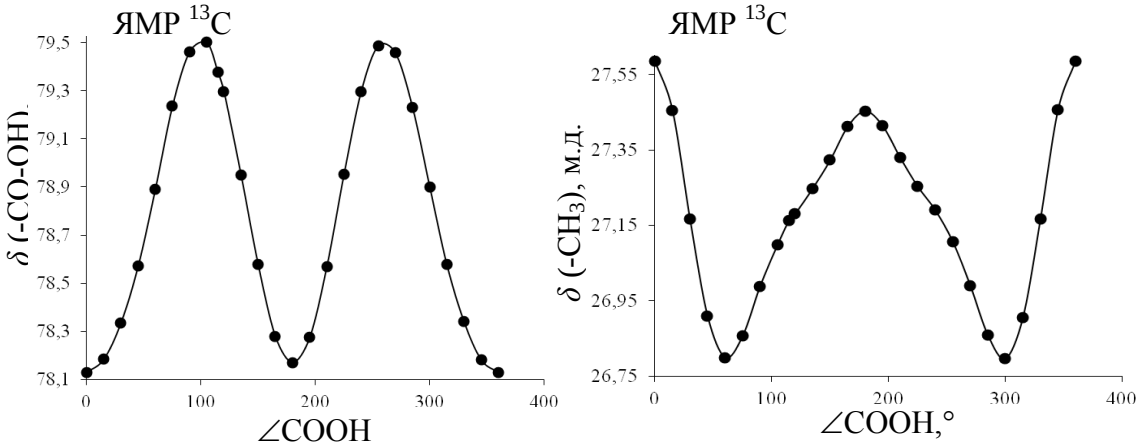
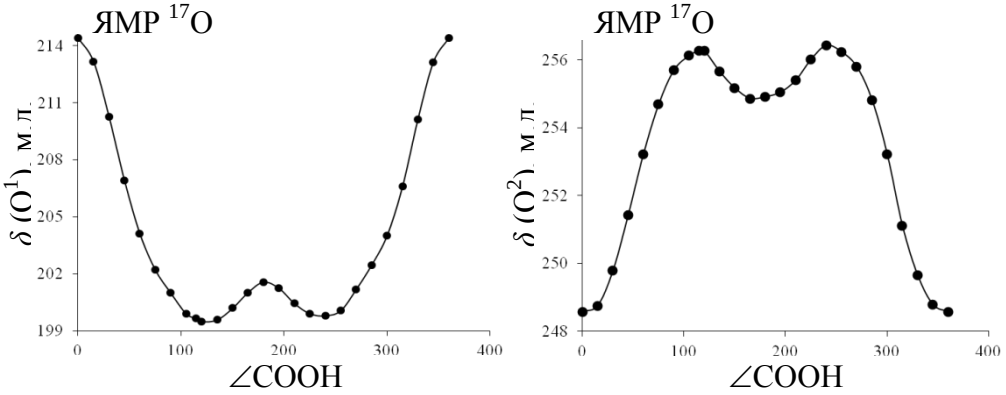



Рис. 2. Изменение величин химических сдвигов ядер $^{13}$C гидропероксида *трет*-бутила при варьировании торсионного угла ∠COOH

Характер зависимостей (рис. 3) химического сдвига для $O^1$ и $O^2$ от ∠COOH противоположный: точкам минимума зависимости для $O^1$ соответствуют точки макисмума для $O^2$.




,

Рис. 3. Изменение величин химических сдвигов ядер $^{17}$O гидропероксида *трет*-бутила при варьировании торсионного угла ∠COOH

Исходя из полученных зависимостей химического сдвига ядер $^1$H, $^{13}$C и $^{17}$O гидропероксида *трет*-бутила от величины его торсионного угла ∠COOH можно предположить, что конформация гидропероксидного фрагмента влияет на величину химического сдвига соответствующих ядер $(CH_3)_3CO$-OH.

# КИНЕТИКА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ФОСФАТА МАГНИЯ

*Била Г.Н.*[1], *Антрапцева Н.М.*[2], *Москвич Б.Р.*[2]

[1] Национальный университет пищевых технологий

[2] Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины

Billa2003@mail.ru

Характерной особенностью термического поведения фосфатов двухвалентных металлов является образование в ходе обезвоживания их кристаллогидратов устойчивых псевдоморфозных структур, не разрушающихся с кристаллизацией новых фаз вплоть до температур 250-300°С. Кинетические исследования показывают, что твердый продукт их дегидратации образует плотный слой, затрудняющий отвод паров воды из реакционной зоны, что приводит, как правило, к торможению реакции.

Цель настоящей работы – получить кинетические характеристики обезвоживания гидрофосфата состава $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Исследования проводили на установке с кварцевыми спиральными весами (чувствительность 2 мг/мм) в вакууме ($p$ =$10^{-5}$ гПа) и при фиксированных значения паров воды (точность ±0,1 гПа). Область степеней дегидратации ограничивали величиной 2,5 моль $H_2O$, удаление которых принято за α=100.

Согласно полученным результатам, кинетические кривые дегидратации $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ в вакууме, несмотря на образование аморфного продукта, сохраняющего устойчивую псевдоморфозу до 360°С, имеют форму, характерную для протекающих в кинетической области процессов, не осложненных диффузионными затруднениями, а в некоторых случаях, идущих с самоускорением. Значения кинетического параметра $n$ в уравнении $\alpha=1-e^{-k\tau n}$ ($\alpha$ - степень дегидратации, $k$ - константа, $\tau$ - время) близки к единице, что соответствует дегидратации в кинетическом режиме. Энергия активации $E_V$ на различных стадиях дегидратации существенно не изменяется в ходе реакции, принимая значения в пределах 55-57 кДж/моль. В эти пределы укладывается и величина $E_K$ из уравнения температурной зависимости константы скорости реакции $K$, вычисленной по формуле $K= nk^{1/n}$.

Зависимость константы скорости дегидратации $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ в атмосфере паров воды при давлениях 0,1 и 24,0 гПа от температуры описывается уравнениями: $K= 10^{33,3} \cdot exp(172600/RT)$, мин$^{-1}$ ($P_{H2O}$= 0,1 гПа), $K= 10^{50,7} \cdot exp(251400/RT)$, мин$^{-1}$ ($P_{H2O}$= 24,0 гПа).

Результаты кинетического исследования обезвоживания $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ показали, что процесс протекает обратимо в кинетическом режиме с расширением фронта дегидратации и нарастанием скорости во времени.

# ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $MG_2SIO_4$ - $CAAL_2SI_2O_8$ - $SIO_2$

*Бимбаев Э.С.*[1], *Луцык В.И.*[1,2], *Зеленая А.Э.*[1]

[1]Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

[2]Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

vluts@ipms.bscnet.ru

Система $Mg_2SiO_4$-$CaAl_2Si_2O_8$-$SiO_2$ (A-B-C) [1, 2] является псевдотройной, содержит область расслоения двух жидкостей и пять полей ликвидуса соответствующих исходным компонентам ($Mg_2SiO_4$, $CaAl_2Si_2O_8$, $SiO_2$), инконгруэнтному соединению ($MgSiO_3$=R), области шпинели ($MgAl_2O_4$=S) и двум полиморфным модификациям $SiO_2$ (кристобалит=C1 и тридимит=C2). Характеризуется 4-мя нонвариантными превращениями: эвтектическим (E: $L_E \rightarrow B+C2+R$), двумя квазиперитектическими ($Q_1$: $L_{Q1}+S \rightarrow A+B$ и $Q_2$: $L_{Q2}+A \rightarrow B+R$) и метатектическим (V: $C1 \rightarrow C2+R+L$). Поскольку состав $MgAl_2O_4$ расположен за пределами концентрационного треугольника и принадлежит четверной системе $CaO$-$Al_2O_3$-$MgO$-$SiO_2$, то при разработке компьютерной модели на огранении $Mg_2SiO_4$-$CaAl_2Si_2O_8$ задано гипотетическое соединение $S=Mg_2Ca_2Si_5Al_4O_{12}$ (0.3; 0.7; 0), необходимое для формирования линейчатых поверхностей и фазовых областей. Т.о. модель фазовой диаграммы сформирована куполом расслаивания (i), 5 поверхностями ликвидуса (q), 23 линейчатыми поверхностями ($3i^r+17q^r+3v^r$), 4 горизонтальными комплексами (h) при температурах нонвариантных точек (E, $Q_1$, $Q_2$, V). Она содержит 8 двухфазных областей и 11 трехфазных областей (рис. 1а).

На основе разработанной модели воспроизведены пути кристаллизации. Рассмотрим состав $G_1$(0.439; 0.45; 0.111), заданный в подсистеме ABR в двухмерном поле A-$Q_1$-1-2 (рис. 1а). Сначала состав расплава изменяется по продолжению прямой A-$G_1$ до линии ликвидуса $Q_1Q_2$, что соответствует прохождении двухфазной области L+A. Далее $G_1$ попадает в область L+A+B и состав расплава перемещается по фрагменту линии ликвидуса $Q_1Q_2$ до точки $Q_2$. Нонвариантная квазиперитектическая реакция $L_{Q2}+A \rightarrow B^{Q2}+R^{Q2}$ заканчивается на горизонтальном симплексе $A_{Q2}B_{Q2}R_{Q2}Q_2$ с недостатком расплава, и ниже остаются кристаллы A, B и R. Этапы кристаллизации подтверждаются диаграммой вертикального материального баланса (рис. 1б). Заданный центр масс $G_1$ пересекает три фазовые области L+A, L+A+B, A+B+R и один горизонтальный комплекс при температуре нонвариантной точки $Q_2$. В двухфазной области L+A происходит реакция первичной кристаллизации: $L^1 \rightarrow A^1$. В расположенной ниже трехфазной области L+A+B протекает моновариантная эвтектическая кристаллизация: $L^e \rightarrow A^{e(B)}+B^{e(A)}$. При достижении $G_1$ горизонтального комплекса при температуре $Q_2$ в результате нонвариантной квазиперитектической реакции фаза L исчезает и ниже этой температуры

центр масс в область A+B+R. Для данного концентрационного поля формируется следующий набор микроструктурных составляющих: $A^1$, $A^{e(B)}$, $B^{e(A)}$, $B^{Q2}$, $R^{Q2}$.

Для сравнения рассмотрим центр масс $G_2$(0.3; 0.53; 0.17), расположенный в соседнем двухмерном концентрационном поле 1-2-$Q_1$ подсистемы BCR (рис. 1а). Пути кристаллизации для данного состава проходят по продолжению прямой A-G до линии ликвидуса $Q_1Q_2$, затем по линиям $Q_1Q_2$ и $Q_2E$, и заканчиваются на горизонтальном комплексе при температуре точки тройной эвтектики E. Диаграмма вертикального материального баланса для $G_2$ имеет более сложный вид, в отличии от точки $G_1$ (рис. 1в). Заданный центр масс $G_1$ пересекает четыре фазовые области L+A, L+A+B, L+B+R и два горизонтальных комплекса при температурах нонвариантных точек $Q_2$ и E. Этапы кристаллизации для $G_1$: $L^1 \rightarrow A^1$, $L^e \rightarrow A^{e(B)}+B^{e(A)}$, $L^{Q2}+A \rightarrow B^{Q2}+R^{Q2}$, $L^{еп} \rightarrow B^{еп(R)}+R^{еп(B)}$, $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$. Т.о. данной концентрационное поле характеризуется следующим набором микроструктурных составляющих $B^{e(A)}$, $B^{Q1}$, $R^{Q1}$, $B^{еп(R)}$, $R^{еп(B)}$, $B^E$, $C^E$, $R^E$. Следует учитывать, что кристаллы A полностью расходуются в ходе четырехфазной перегруппировке фаз $L^{Q1}+A \rightarrow B^{Q1}+R^{Q1}$, и в итоговый набор микроструктуры они не входят.

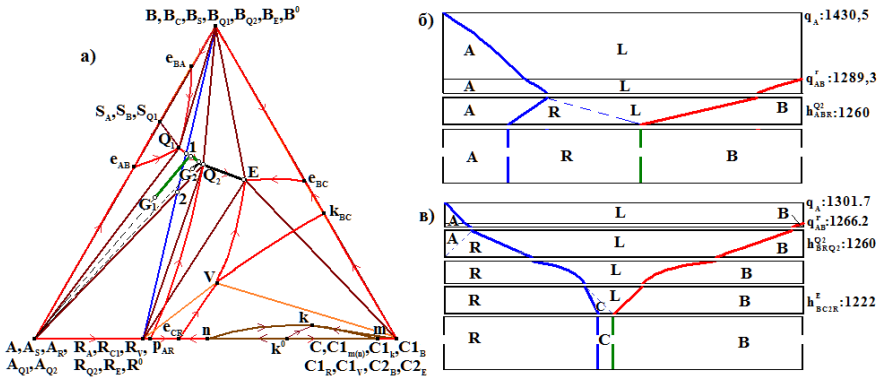



Рис. 1. XY проекция системы $Mg_2SiO_4$-$CaAl_2Si_2O_8$-$SiO_2$ (A-B-C) с траекториями расплава (а) и матбалансы для центров масс $G_1$ (б) и $G_2$ (в)


1. Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 383 с.
2. Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: Изд-во МГУ; Наука, 2005. 656 с.



Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН проект №0336-2016-0006 и при частичной поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-43-04304 р_Сибирь_а, № 16-48-030851 р_а, № 17-08-00875_а.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ И ИХ СВЯЗЬ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

*Бовт Е.А., Дорошкевич В.С., Одарюк И.Д., Баранова О.В.*

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет»

bio-chem@mail.ru

Лакказа (п.-дифенол: кислород оксидоредуктаза) гриба Trametes Versicolor является медьсодержащим ферментом, осуществляющим четырехэлектронное восстановление кислорода при использовании в качестве донора различных по природе соединений. Несмотря на активное исследование механизма действия данного фермента, остаются невыясненными вопросы, касающиеся каталитического действия, а также структурные факторы субстратов, определяющие скорость их окисления.

Целью данной работы являлось исследование взаимосвязи «структура субстрата – реакционная способность» посредством сопоставления квантово-химических расчетов с кинетическими параметрами ферментативной реакции.

Для проведения квантово-химических расчетов использовались соединения: дигидроксибензойные кислоты, пирокатехин, гидрохинон, хлоргидрохинон, бромгидрохинон, метилгидрохинон, флороглюцин, галловая кислота, пара–гидроксибензойная и аскорбиновая кислоты, тролокс. Оптимизацию структуры молекул веществ их анионов и частиц проводили полуэмпирическим методом PM6 в программном пакете MOPAC 2012. Квантово-химические расчеты электронных структур молекул, катион-радикалов и радикалов замещенных одно-, двух-, трехатомных фенолов проводились в неограниченном приближении Хартри – Фока и с использованием DFT – метода в модификации B3LYP. Расчеты проводились в газовой фазе и с учетом растворителя (вода) в рамках модели поляризованного континуума PCM (Polarizable Continuum Model). При подборе базисного набора было установлено, что наименьшая относительная погрешность расчета для прочностей O-H связей изучаемых соединений наблюдается для валентно-расщепленного базиса 6-311++G(d,p) с поляризационным и диффузным набором функций, а наибольшая корреляция с экспериментальными данными характерна для 6-311G. Все расчеты проведены в Gamess – US, для визуализации использовался пакет Molden. Вычисления проводились в распараллеленном режиме с использованием Linux – кластера, состоящего из 5 рабочих станций.

Адиабатический потенциал ионизации молекулы фенола $PI_{PhOH}$ (кДж/моль) рассчитывали по формуле:

$$PI_{P\square OH} = \Delta H^0_{(P\square O^{\cdot}+H)} - \Delta H^0_{(P\square OH)} \ ,$$

где $\Delta H^0_{(P\square O^{\cdot}+H)}$ – стандартная теплота образования феноксильного катион-радикала, кДж/моль; $\Delta H^0_{(P\square OH)}$ – стандартная теплота образования молекулы фенола, кДж/моль.

За реакцией лакказного окисления субстратов кислородом воздуха следили спектрометрическим методом по убыли субстрата или накоплению продукта. Начальную скорость ферментативного окисления рассчитывали по тангенсу угла наклона начального линейного участка кинетических кривых. Параметры ферментативного процесса вычисляли из уравнений линейной регрессии, полученных из зависимостей начальной скорости окисления от концентрации исследуемых соединений в двойных обратных координатах.

Все изученные галогенпроизводные гидрохинона являются эффективными восстановителями молекулярного кислорода в ферментативном процессе. По каталитической активности 2,5-дихлоргидрохинон является более эффективным субстратом, чем хлоргидрохинон, бромгидрохинон. Хлорзамещенные соединения гидрохинона более реакционноспособные, чем бромгидрохинон и 2,5-дибромгидрохинон.

При сопоставлении кинетических параметров с значениями адиабатического потенциала ионизации PI (кДж·моль$^{-1}$) была обнаружена следующая закономерность. Чем меньше PI замещенных фенолов, тем выше значение эффективной константы скорости реакции лакказного окисления $k_{кат}$, с$^{-1}$. Например, для тригидроксибензолов – пирогаллола и оксигидрохинона – наблюдаются самые высокие значения, что связано с низкими потенциалами ионизации их молекул и ионов. Флороглюцин и резорцин имеют большие расчетные значениями $PI_{PhO^-}$, по сравнению с гидрохиноном, и более низкую каталитическую активность в реакциях лакказного окисления. К сожалению, взаимная корреляция $PI_{PhO^-}$ - $k_{кат}$, не превышает $r = 0{,}663$, и такие соединения как 3,4 – дигидроксибензойная кислота, фенол, тролокс, аскорбиновая кислота невозможно описать подобной зависимостью.

Таким образом, квантово-химические расчеты и полученные экспериментальным путем данные могут применяться для прогнозирования реакционной способности соединений в процессе их лакказного окисления.

# ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

*Бондарев Д.А., Карачинов В.А., Евстигнеев Д.А., Карачинов Д.В.*
ИЭИС, НовГУ имени Ярослава Мудрого
lemmo@bk.ru

**Введение.** Известно, что карбид кремния (SiC) представляет собой по существу алмаз, в котором половина атомов углерода заменена атомами кремния, имеющими менее устойчивые sp3-конфигурации, что вызывает большие возможности комбинирования функций связи и образование большого числа политипов [1]. Процессы испарения SiC (сублимация) из источников большой площади и объема в настоящее время широко используется в управляемой технологии выращивания кристаллов этого материала [2]. Локальное - же испарение SiC с различными скоростями применяется для размерной обработки и наращивания тонких слоев [3]. Наибольший практический интерес для исследования локального испарения SiC представляют два метода: электроэрозия и лучевая эрозия (лазер) [4]. Вопросам изучения возникающей морфологии кристаллов SiC при лазерном испарении посвящена данная работа.

**Методика исследований.** Исходным материалом для исследований служили монокристаллы политипов 4H с концентрацией нескомпенсированных доноров $N_d$-$N_a \approx 1,5\times10^{18}$см$^{-3}$. Лазерная обработка SiC осуществлялась на промышленных установках (Protolaser U3) на воздухе и через слой ряда жидкостей. Морфологические особенности кристаллов SiC оптическими методами и методами профилометрии (профилометр Taylor Hobson CC1). Также выполнялось моделирование тепловых режимов лазерной обработки с использованием ПО “ANSYS”.

**Моделирование.** Температурная зависимость нагретой поверхности в случае плоского источника света круглой формы в момент конца импульса в общем виде представлена в [5]. Учитывая экспериментальные данные, полученные в [6], теоретическое распределение температуры, полученное в ПО “ANSYS”, будет иметь вид, представленный на рисунке 1.

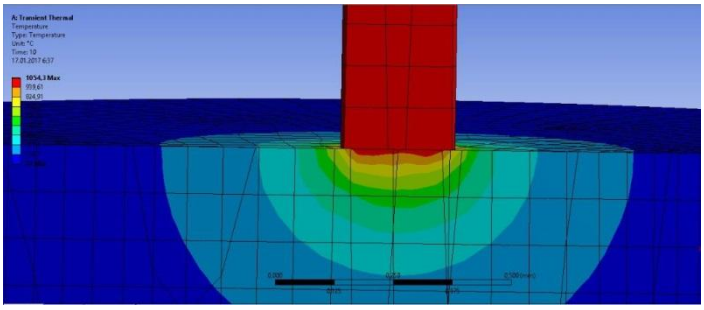


**Рисунок 1 – Теоретическая зависимость распределения температуры (T) на поверхности**

**Эксперимент.**

Облучение производилось ультрафиолетовым лазером в наносекундном режиме в диапазоне мощностей от 1 до 6 Вт через воздух и слои ряда жидкостей. Примеры морфологии следов лучевой эрозии, полученных на микроскопе, представлены на рисунке 2.

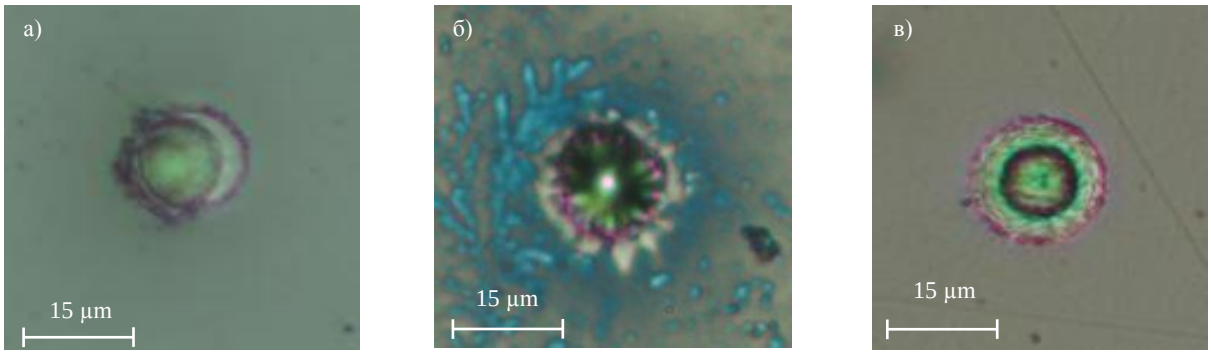



Рисунок 2 – Следы лучевой эрозии на воздухе (а), через слой воды (б), через слой масла (в). Эксперимент. Фото.

**Заключение.** Экспериментально было показано, что при диаметре пятна порядка $25 \cdot 10^{-6}$ м, лунки имеют диаметр порядка $15 \cdot 10^{-6}$ м. Данное распределение энергии в пучке соответствует Гауссову распределению. Морфология центральной области не имеет выраженный рельеф, что свидетельствует об отсутствии жидкой фазы во время лазерного излучения. Область вокруг лунки валяется результатом воздействия парогазовой фазы вещества при высоком давлении.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 16-47-530820 р_а, 17-47-530020 р_а.

Литература

1. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения.- М.: Металлургия, 1976. 560 с.

2. Willander M., Friesel M., Qamar-UL Wahab, B. Straumal. Silicon carbide and diamond for high temper-ature device applications.– J. of Materials Science:Materials in Electronics, 2006, v.17, p.1– 25.

3. Патент 2189664 РФ. МКИ7 H01L 21/461. Способ эрозионного копирования карбидокремниевых структур / Карачинов В.А. // Б.И. – 2002 - №26.

4. Карачинов В. А., Карачинов Д. В., Бондарев Д.А. Пирометрические зонды с ограничением кондуктивной связи на основе карбида кремния//XIII-я МНТК ”Актуальные проблемы электронного приборостроения” НГТУ, Новосибирск 3-6 октября 2016. Труды. Т.2. С.131-133.

5. Дульнев Г.Н., Семяшкин Э.М. Теплообмен в радиоэлектронных аппаратах.- Л.: Энергия, 1968. 360 с.

6. Грузинцев А.М. Изменение отражения света от поверхности монокристаллов 6H-SiC под действием ультрафиолетового излучения (фотонный транзистор)// ФТТ. 2012. Т.4, вып. 12. С. 2334-2339.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т.*

ГУП Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

vafaev.oybek@mail.ru

Проведенные нами исследования по улучшению низкотемпературных свойств дизельных топлив позволили разработать различные по природе депрессорные присадки [1, 2]. Наиболее эффективная из них способна понижать температуру застывания в среднем диапазоне 10-18 $^0$С в зависимости от группового углеводородного состава дизельных топлив.

Испытания по определению влияния разработанной нами присадки на первоначальные показатели дизельного топлива проведены в соответствии с ГОСТ 305 – 82 (таблица). При исследованиях была использована наиболее приемлемая концентрация депрессора, равная 0,2%.

Таблица.

Влияние депрессора на показатели качества дизельного топлива

| Наименование показателя | Нормируемый по ГОСТ 305-82 | Фактический для топлива до введения депрессора | Фактический для топлива с 0,2% депрессором |
|---|---|---|---|
| Цетановое число, не менее | 45 | 47 | 47 |
| Фракционный состав:<br>50% перегоняется при температуре, $^0$С, не выше<br>96% перегоняется при температуре (конец перегонки), $^0$С, не выше | <br>280<br><br>360 | <br>265<br><br>342 | <br>265<br><br>342 |
| Кинематическая вязкость при 20 $^0$С, мм2/с, (сСт) | 3,0-6,0 | 4,2 | 4,2 |
| Температура вспышки для дизелей общего назначения, определяемая в закрытом тигле, $^0$С, не ниже | 40 | 52 | 52 |
| Массовая доля серы, %, не более | 0,20 | 0,17 | 0,17 |
| Массовая доля меркаптановой серы, %, не более | 0,01 | Отсутствие | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Содержание сероводорода | Отсутствие | | |
| Испытание на медной пластинке | Выдерживает | | |
| Содержание водорастворимых кислот и щелочей | Отсутствие | | |
| Концентрация фактических смол, мг на 100 $см^3$ топлива, не более | 40 | 3 | 3 |
| Кислотность, мг КОН на 100 $см^3$ топлива, не более | 5 | 1,26 | 1,26 |
| Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более | 6 | 0,5 | 0,5 |
| Зольность, %, не более | 0,01 | Отсутствие | |
| Коксуемость 10%-ого остатка, %, не более | 0,20 | 0,028 | 0,028 |
| Коэффициент фильтруемости, не более | 3 | 1,5 | 1,5 |
| Плотность при 20 $^0$С, кг/$м^3$, не более | 860 | 810 | 810 |

Из таблицы видно, что введение присадки в дизельное топливо не сказывается на коэффициенте фильтруемости, содержании фактических смол и других показателях.

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтезированная нами присадка не ухудшает показатели качества дизельного топлива по ГОСТ 305 – 82 и может быть использована при эксплуатации автомобильной техники.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1.О.Ш. Вафаев и др.Патент РУз № IAP 05151 “ Способ получения депрессорной присадки”.

2.О.Ш. Вафаев., З.А. Таджиходжаев., А.Т. Джалилов. Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения».-2016.- г.Ташкент.-88-89с.

3.Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир. 2005. – 189с.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ЗИМНИХ СОРТОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

*Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т.*

ГУП Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

vafaev.oybek@mail.ru

Дизельные топлива (ДТ) имеют существенные преимущества перед бензинами [1]. Одними из основных недостатков дизельных топлив являются некоторые их свойства, приводящие к трудностям запуска дизельных двигателей в зимнее время. Поэтому дизельные топлива выпускаются с неодинаковыми характеристиками в зависимости от времени года. Они являются чуть ли не единственными нефтепродуктами, имеющими сезонные требования к показателям их качества [2].

Использование летних сортов дизельных топлив при температурах ниже 0 $^{o}$C вызывает затруднения их применения, связанные с кристаллизацией парафиновых углеводородов и, как следствие этого, потерей подвижности.

Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив может быть достигнуто удалением парафиновых углеводородов нормального строения, а также смешением с низкозастывающими топливами. Однако в первом случае снижается отбор дизельного топлива от нефти, а во втором – для значительного понижения температуры застывания требуется большое количество низкозастывающего топлива.

Так, на практике, в летнее дизельное топливо вводят 50 % и более топлива для реактивных двигателей ТС-1, что отражается на повышении износа двигателя, снижении цетанового числа и увеличении пожароопасности получаемой смеси [3]. Наиболее экономически целесообразным и эффективным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив является применение депрессорных присадок. Имеется достаточно много исследований в этой области.

Перспективным направлением получения низкотемпературных дизельных топлив, является это использование местных ресурсов, а именно вторычных отходов.

В проведенных нами ранее работах рассматривались различные по природе присадки, исследовалась их растворимость в зависимости от температуры топлива и влияние температуры введения присадок в топливо на их депрессорную эффективность [4,5]. Присадки представляют собой высокомолекулярные поверхностно-активные вещества, синтезированые на основе вторичного полимерного сырья.

Нами были исследованы более 10 различных по природе депрессоров и установлено, что большинство из них неполностью растворяется в дизельном топливе. Однако, не смотря на это, некоторые из них оказывают

существенное влияние на температуру застывания и в зависимости от природы имеют различную эффективность (табл. 1).

Таблица 1. Влияние природы наиболее эффективных депрессоров на температуру застывания дизельного топлива, $^{o}$C

| № | Депрессор | Концентрация присадки, % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,43 |
| 1 | Д1 | - 16 | -22 | -22 | -23 | -22 | -19 | - 17 |
| 2 | Д2 | - 16 | -19 | -19 | -19 | -21 | -24 | -25 |
| 3 | Д3 | - 16 | -17 | -20 | -21 | -22 | -23 | - 23 |
| 4 | Д4 | - 16 | -16 | -17 | -18 | -18 | - 19 | -20 |
| 5 | Д5 | - 16 | -16 | -18 | -18 | -19 | -18 $^{o}$ | -17 |
| 6 | Д6 | - 16 | -16 | -17 | - 19 | -19 | -19 | -18 |

Из таблицы 1 видно, что одной из наиболее эффективных присадок является Д1 и при относительно малой концентрации равной 0,2 % температура застывания дизельного топлива понижается до минус 23 $^{o}$C.

**Литература:**

1.Бобров Н.Н., Воропай П.И. Применение топлив и смазочных материалов. – М.: Недра, 1968. – 488 с.

2.Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. – М.Химия, 1994 – 256 с.

3.Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости.М.: Химия. 1989. – 75 с.

4.Вафаев и др.Патент РУз № IAP 05151 “ Способ получения депрессорной присадки”.

5.О.Ш. Вафаев., З.А. Таджиходжаев., А.Т. Джалилов. Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения».-2016.- г.Ташкент.-88-89с.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ПРИ ПРОГРЕВЕ ГРАНУЛ ИЗ БИОТОПЛИВА

*Виноградова М.С., Гаркавченко Э.В., Гневашева Т.В., Кузнецова В.П., Павлова А.И., Синицын Н.Н.*
Череповецкий государственный университет
sawjstina@mail.ru

Энергетическое пользование древесного топлива открывает большие возможности в плане охраны окружающей среды и создания экологически чистых производств. Древесные топливные гранулы – облагороженное топливо, полученное путем прессования сухой размолотой первичной или вторичной древесины, коры или их смеси в различных пропорциях. По стандартам различных стран диаметр гранул составляет от 6 до 12 мм, а длина от 5 до 30 мм. Однородность гранулометрического состава гранул позволяет обеспечить полную локализацию и автоматизацию всех циклов технологического процесса котлоагрегата с меньшими затратами. Оценка температурного поля гранулы при ее прогреве необходима при расчетах выгорания топлива, оптимизации аэродинамики топочной камеры с целью изменения выноса недогоревших частиц при проектировании способа сжигания топлива, горелочного устройства. Прогрев частиц твердого топлива в камере сгорания происходит за счет конвективного и радиационного теплообмена между частицей и потоком горячих газов, которые с помощью тех или иных конструктивных мероприятий подводятся к частице.

Расчет нестационарной температуры по сечению гранулы является актуальной задачей. Для изучения закономерностей прогрева гранул разработано математическое описание процесса. При разработке описания принято во внимание, что гранула имеет форму бесконечного цилиндра. Прогрев осуществляется принудительной конвекцией горячего газа. Математическая модель одномерного симметричного процесса включает сквозное уравнение теплопроводности, общее для сухой, содержащей пар воду, и влажной зон

$$C_{эф} \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{\lambda}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \qquad (1)$$

интегрируемая в области: $0 \le r \le S$, $0 \le \tau \le \tau_к$;

– начальное условие: $T(r,0) = T^\circ$ (2)

– граничные условия:

при r=0 $\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = 0$ (3)

при r=s $-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha\left(T - T_{ср}\right)$ (4)

где α – коэффициент теплоотдачи, $T_{ср}$ – температура среды; $T$ – текущая температура, $r$ – текущий радиус; λ – коэффициент теплопроводности; ρ –

плотность; $c_{эф}$ – эффективная удельная теплоемкость; $s$ – радиус цилиндра; $\tau$ и $\tau_к$ – текущее и конечное время.

Система уравнений (1)–(4) решена численным методом

Тестирование модели реального процесса производим методом оценки погрешности баланса тепла в теле в процессе моделирования реального объекта. Для этого составляется уравнение баланса в момент времени $\tau$: для цилиндра длиной 1м $Q_{пр} = Q_т$ ,где $Q_{пр}$ – количество теплоты, пришедшее в тело за время $\tau$; $Q_Т$ – количество теплоты, оставшееся в теле к моменту времени $\tau$.

Для оценки погрешности моделирования определим: $\varepsilon = \frac{|Q_{пр} - Q_т|}{Q_{пр}} \cdot 100\%$.

При варьировании количества узлов погрешность будет изменяться. Допустим, что $\varepsilon = f(N)$, можно изучить эту зависимость и определить оптимальное количество узлов, при котором погрешность баланса теплоты не превзойдет допустимую погрешность.

Формулы для определения $Q_{пр}$ и $Q_Т$ в конечно-разностной форме при $\lambda = \lambda(T)$ имеют вид:

$$Q_{пр} = \sum_{0}^{n^*} \lambda(T) \frac{T_{N+1} - T_N}{\Delta r} \cdot 2\pi s \Delta\tau = \frac{\Delta\tau}{\Delta r} \sum_{n=0}^{n^*} \lambda\left(\frac{T_{N+1} + T_N}{2}\right)(T_{N+1} - T_N) 2\pi s = 2\pi s \frac{\Delta\tau}{\Delta r} \sum_{n=0}^{n^*} \lambda\left(\frac{T_{N+1} + T_N}{2}\right)(T_{N+1} - T_N);$$

$$Q_т = c \cdot \rho \cdot \pi \sum_{i=1}^{N} \left(T_i - T^0\right)(I-1)^2 \Delta r^2 = c \cdot \rho \cdot \pi \sum_{i=1}^{N} \left(T_i - T_{ср}\right)\left[(I-1)\Delta r\right]^2,$$

где $N$-количество внутренних узлов в расчетной области; N+1 – фиктивный узел;$\Delta\tau$, $\Delta r$ -расчетный шаг по времени и координате; i – индекс узла; n – индекс временного шага; n* - индекс, соответствующий текущему моменту времени $\tau^* = \Delta\tau \cdot n^*$.

# СРАВНЕНИЕ КОМПЕНСАЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ИЗОАЛКАНОВ В РАСТВОРАХ $HVO_3 – H_2SO_4$ И $HNO_3 – H_2SO_4$

*Волкова Л.К., Мерзликина М.А., Рудаков Е.С.*
Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины;
volkovalk@gmail.com

Одним из результатов изучения кинетики и механизмов активации связей С–Н насыщенных углеводородов (RH) электрофилами в водных и сернокислотных средах является, предложенное Е.С. Рудаковым, разделение механизмов реакций на две группы [1]. Реакции этих групп отличаются по знаку величины разности энергий активации циклогексана ($E_6$) и циклопентана ($E_5$), найденной из температурной зависимости эффекта (5/6) – отношения констант скорости $c$-$C_5H_{10}$ ($k_5$) и $c$-$C_6H_{12}$ ($k_6$) в расчете на одну связь С–Н: (5/6) = $1{,}2 \cdot k_5 / k_6$. 1. ($E_6 – E_5$) > 0. Отрыв гидрид-иона, реагенты названы Н-электрофилами. 2. ($E_6 – E_5$) < 0. Электрофильное замещение с синхронным отрывом протона, реагенты – С-электрофилы. Показано выполнение линейных компенсационных соотношений для эффекта (5/6) в координатах ($E_6 – E_5$) от $\lg(A_6/A_5)$ – логарифма отношений предэспоненциальных множителей циклогексана ($A_6$) и циклопентана ($A_5$) для 9-и изученных систем [1, 2].

Представляло интерес для реакций электрофилов с ациклическими насыщенными углеводородами, например изоалканами: 1) получить данные о температурной зависимости констант скорости; 2) изучить компенсационные соотношения между активационными параметрами:

$$E = 2{,}3R \cdot \beta \cdot \lg A + C, \qquad (1)$$

где $R$ – газовая постоянная, $\beta$ – изокинетическая температура, $C$ – постоянная для данной реакционной серии.

Первой такой системой стали растворы $HNO_3$ – 93 мас. % $H_2SO_4$, генерирующие нитроний-катион $NO_2^+$ [1, 3]. В данной работе изучены реакции 7-и изоалканов и метилциклопентана в сернокислотных растворах метаванадиевой кислоты; при (40 – 70) ºС в среде 93 %-ной серной кислоты, при 80 ºС – в 94 % $H_2SO_4$. Ниже представлены порядки и активные частицы в реакциях RH в этих двух растворах:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $HVO_3 – H_2SO_4$ | 1-й по [RH], 1,5 по [$HVO_3$] | $V_3$ – С-электрофил | [2] |
| $HNO_3 – H_2SO_4$ | 1-й по [RH], 1-й по [$HNO_3$] | $NO_2^+$ – С-электрофил | [1, 3] |

В системе $HVO_3$–$H_2SO_4$ уравнение Аррениуса $\lg k = \lg A – (E/2{,}3RT)$ выполняется с коэффициентом корреляции $R^2$ = 0,91 – 0,98. В таблице приведена оценка величин $\lg A$ и $E$ для изученных RH.

На рисунке сопоставлены графические анаморфозы компенсационных зависимостей (1) в реакциях изоалканов (без метилциклопентана) в растворах $HVO_3$ – $H_2SO_4$ (линия I) и $HNO_3$ – $H_2SO_4$ (линия II) [3]. Нумерация точек на рисунке отвечает нумерации изоалканов в таблице.

Таблица. Величины lg*A* и *E* в реакциях RH с комлексами $V_3$[а]

| № | RH | lg*A* | *E* |
|---|---|---|---|
| 1 | 2-метилпропан | 4,5 | 32 |
| 2 | 2-метилбутан | 5,4 | 36 |
| 3 | 2-метилпентан | 6,5 | 43 |
| 4 | 2-метилгексан | 5,4 | 35 |
| 5 | 3-метилгептан | 9,2[б] | 59[б] |
| 6 | 2,3-диметилбутан | 8,2[б] | 51[б] |
| 7 | 2,2,4-триметилпентан | 9,1 | 64 |
| 8 | метилциклопентан | 7,5 | 46 |

[а] $V_3$ – тример ванадия(V) [2, 4]. [б] Величины lg*A* (*A* в $кг^{1,5}·моль^{-1,5}·с^{-1}$) и *E* (в $кДж·моль^{-1}$) уточнены по сравнению с тезисами [4].

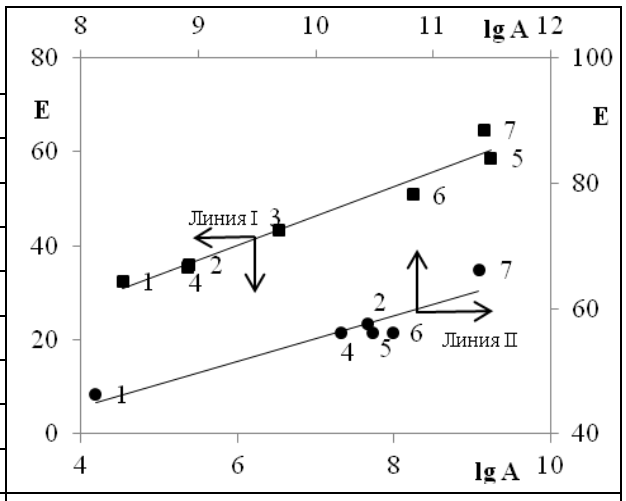



Рисунок. Компенсационные зависимости (1) для реакций изоалканов в растворах $HVO_3$ – $H_2SO_4$ (линия I) и $HNO_3$ – $H_2SO_4$ (II, *A* в $кг·моль^{-1}·с^{-1}$)

Из наклона линии I на рисунке определены величины изокинетической температуры (β в ºС) и постоянной С (в кДж/моль) для изученной в этой работе системы $HVO_3$ – $H_2SO_4$ как по всем данным для 7-и изоалканов (β = 56, С = 2,1, $R^2$ = 0,960), так и без наиболее стерически затрудненного субстрата 2,2,4-триметилпентана (β = 19, С = 6,0, $R^2$ = 0,993). Учет метилциклопентана практически не влияет на величину *β* для серии из 7-и изоалканов (β = 52, С = 2,3, $R^2$ = 0,950).

Из наклона линии II по данным [3] для реакций $NO_2^+$ с 6-ю изоалканами (2-метилпентан не изучен) β = 13 ºС, С = 0,3 кДж/моль, $R^2$ = 0,876.

Для жидкофазных реакций RH + $V_3$ компенсационный эффект выполняется лучше, чем для RH + $NO_2^+$. Для серии изоалканов в двух растворах электрофилов β лежит в интервале (13 – 56) ºС, С – (0,3 – 6,0) кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаков Е. С. Металлокомплексная активация алканов, аренов и водорода в водных и сернокислотных средах. Гл. 6 в кн.: Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В. К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – Киев: Наук. думка, 2002 – С. 220 – 361.

2. Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Коробченко М.А., Мерзликина М.А.// Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 4– С. 78-80.

# КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ

*Воробьева В.И.[1], Чигиринец Е.Э.[1], Скиба М.И.[2], Фатеев Ю.Ф.[1]*

[1]Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

[2] Государственное высшее учебное заведения «Украинский государственный химико-технологический университет»

viktorkathebest@yandex.ru

Перспективным решением проблемы защиты стали от атмосферной коррозии является использование летучих ингибиторов атмосферной коррозии (ЛИАК). Такие ингибиторы обладают достаточным давлением пара, чтобы испаряться, насыщать газовую фазу и адсорбироваться на поверхности металла, обеспечивая надежную защиту. Несмотря на большой ассортимент наработанных в прошлом ингибиторов проблема их разработки остается актуальной в связи с возрастающими требованиями к защитной способности реагентов, с повышением экологических и экономических требования. Поэтому более актуальным является использование энергоресурсосберегающих технологий. Так авторами разработано летучие ингибиторы коррозии на основе отходов растительного сырь. В то же время представляет интерес изучения кинетики формирования защитной пленки на поверхности металла из паровой фазы разработанных ЛИК. В качестве ЛИАК исследовали изопропанольный экстрак гребней винограда.

Кинетику формирования защитной нанопленки исследовали по изменению морфологии поверхности в процессе формирования защитного слоя. Исследование морфологии поверхности стали показали, что к выдержке ее в атмосфере летучих органических соединений экстракта можно выделить только следы царапин, которые остались после механического полирования металла (рис. 3а). А на поверхности образцов стали после их выдержки уже на протяжении 24 часов в паре летучих соединений экстракта гроздей винограда сформировалась защитная пленка (рис. 3б). Морфология пленок в зависимости от времени формирования имеет разный внешний вид. Так пленки, формирующиеся на поверхности стали в течение 24-48 часов, имеют более рыхлую структуру. С увеличением времени формирования защитной пленки до 72 часов, формируемая пленка становится более гладкой и плотной. За это время вероятно происходит модификация защитного слоя вероятно связано с химическим превращениям адсорбированных соединений растительного сырья, что приводит к существенному повышению защитной способности слоя.

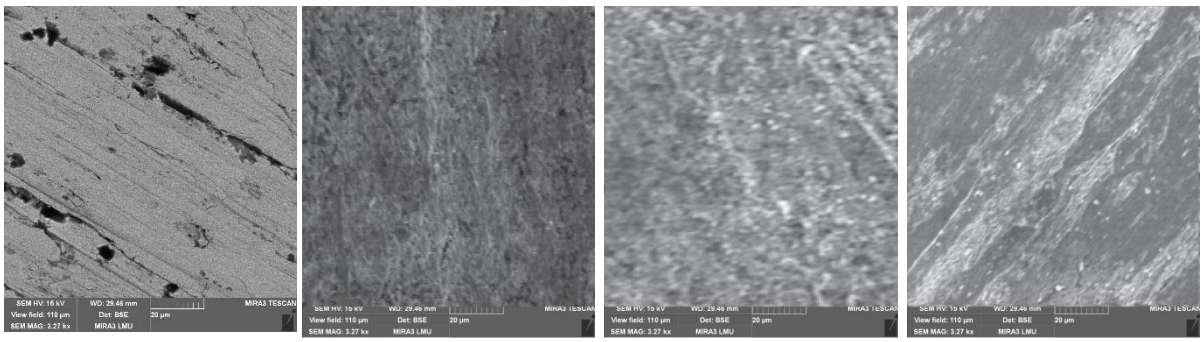


Рисунок 1 - Морфология поверхности образцов: а) после механической обработки, б-г) после 24,48,72, часов выдержки в атмосфере летучих соединений экстракта гребней винограда

Для более полного изучения кинетики формирования защитной пленки с поверхностью стали Ст 3 и причин формирования защитной пленки с более высокими защитными свойствами, были сняты ИК-спектр растительного экстракта (рис. 2а) и ИК-спектры поглощения пленки, сформированной на поверхности стали после 48 и 72 часов выдержки в атмосфере летучих соединений ЛИАК (рис. 2b, 2c). Полученные результаты свидетельствуют, что именно после 72 часов формирование пленки на ИК-спектрах наблюдается уменьшение интенсивности колебания в области 1800 - 1580 см$^{-1}$, в большей степени характерны альдегидов и наблюдается появление интенсивных полос поглощения в области 1680 - 1640 см$^{-1}$, которые свойственны ν (C=C) группам и появлением интенсивных полос поглощения валентных связей в области 2800 - 2500 см-1, соответствующие двум группам соединений - димерних и триммерной аддукты полимеризации.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что модификация защитных пленок при их формировании связана с химическим превращениям адсорбированных соединений растительного сырья в результате взаимодействия как адсорбированных соединений между собой, так и участием в процессе формирования атмосферного кислорода, который способствует окислению химических соединений (например, альдегидов) с последующей их поликонденсацией. Образование поликонденсированных веществ приводит к существенному повышению защитной способности пленок, на что указывает появление димерних и триммера аддуктов полимеризации и морфология поверхности стальных образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что механизм защитного действия ЛИАК при коррозии стальных образцов является адсорбционно-полимеризационным.

# АКТИВНОСТЬ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ УГЛЕВОДНОГО ОБМЕНА У КОРОВ НА РАЗНЫХ СРОКАХ ЛАКТАЦИИ

*Воронина О.А., Зайцев С.Ю., Царькова М.С., Милаева И.В.*

Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К. И. Скрябина, г. Москва

VoroninaOk-senia@inbox.ru

Активность ферментов определяется кинетикой соответствующих реакций, изучение которых является важной задачей как химических, так и биологических наук.

Ферменты и метаболиты углеводного обмена играют значительную роль в определении интенсивности не только углеводного обмена, но белкового и липидного обменов у жвачных животных [1,2,3]. Основным показателем метаболизма углеводов служит концентрация сахаров в крови, главным образом глюкозы. Кроме того, глюкоза служит основным источником энергии для тканей молочной железы, где синтезируются казеины, лактоза, ряд низкомолекулярных жирных кислот и другие уникальные компоненты молока. В свою очередь регуляция скорости и направления углеводного обмена зависит от ферментативной активности. Амилаза продуцируется в больших количествах поджелудочной железой и частично слюнными железами. Фермент обладает специфическим действием на альфа-1,4-глюкозидные связи полисахаридов. Т.А. Макашова (2010) показала, что активность общей амилазы в зимний период выше в сравнении с осенним периодом. В ряде работ показано, что у коров 3-4 лактации содержание уровня глюкозы и активность такого фермента, как лактатдегидрогеназа (ЛДГ) в начальном периоде лактации выше по сравнению с коровами 1-2 лактации, а при значительных энергетических затратах на молочную продуктивность повышается уровень ЛДГ [1,2,3]. Кроме того, увеличение активности ЛДГ в крови коров характеризует интенсификацию процессов гликолиза, что характерно для периода стельности [2].

Таким образом, сохранение здоровья, продуктивность молочного скота и качество молочной продукции тесно связаны с углеводным обменом, а среди показателей, характеризующих его состояние, наиболее информативными являются содержание глюкозы и активность амилазы и ЛДГ в сыворотке крови [1,4], что интересно было исследовать у коров на разных стадиях лактации. Это и стало целью работы.

Для поставленной цели выбрали 3 группы коров по 10 голов в каждой, с высокой устойчивой лактацией в возрасте 3-х лет, период лактации коров в группах соответствует 3-му, 5-ому и 7-ому месяцу (Таблица 1). Содержание глюкозы определяли глюкозоксидазным методом, активность ферментов энзиматическим методом на биохимическом анализаторе «Chem-7» (ФРГ) с использованием реактивов фирмы «Диакон» (Германия).

**Таблица 1. Показатели углеводного обмена у лактирующих коров (n=10; X±Sx).на разных стадиях лактации.**

| Показатели | 1 группа | 2 группа | 3 группа |
|---|---|---|---|
| Месяц лактации | 3 месяц | 5 месяц | 7 месяц |
| Глюкоза, мМ/л | 1,82±0,17 | 1,40±0,22 | 1,33±0,22 |
| Общая амилаза, ед/л | 22,0±4,78 | 27,88±4,85 | 18,0±6,24 |
| ЛДГ, ед/л | 577,67±16,57 | 542,25±16,58 | 651,0±12,42* |

Достоверность разницы между группами *p ≤ 0,05 относительно 1-ой.

Данные таблицы 1 показывают снижение уровня глюкозы в крови, от 3-го к 7-ому месяцу лактации, что свидетельствует о повышенных энергетических затратах. При этом уровень активности общей амилазы не имеет достоверных различий между группами. В свою очередь уровень активности ЛДГ у коров на 7-ом месяце лактации достоверно выше на 11% и 17% в сравнении с коровами на 3-ем и 5-ом месяце лактации, что по-видимому объясняется повышенными энергетическими затратами на развитие плода и продолжающуюся лактацию.

Таким образом, напряженность углеводного обмена возрастает если организму требуются повышенные затраты энергии, которые связаны с одновременным развитием плода и высокой синтетической активностью молочной железы, где продолжается процесс молокообразования и молокоотдачи. Повышение активности ЛДГ на 7-ом месяце лактации в сравнение с 3-им и 5-ым месяцем говорит об интенсификации процесса анаэробного гликолиза. Это приводит к увеличению концентрации лактата в крови. В свою очередь лактат в печени способен de novo превращаться в глюкозу. Таким образом, изучение кинетики реакций и определение активности таких ферментов как амилаза и лактатдегидрогеназа очень важны для оценки состояния здоровья и молочной продуктивности коров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-16-00046).

**Список литературы**

[1] Зайцев С.Ю. Биохимия животных / Лань — 2004. - 328 с. [2] Милаева И.В., Воронина О.А., Зайцев С.Ю. Особенности метаболизма лактирующих коров // Russian Journal of Agricultural and Socio-Economic Sciences (RJOAS, http://www.rjoas.com/issue-2017-02/), 2017, №2(62), с. 275-281. [3] Sergei Yu. Zaitsev Comprehensive Analysis of the Colloid Biochemical Properties of Animal Milk as Complex Multicomponent System/Sergei Yu. Zaitsev, Oksana A. Voronina, Nina A. Dovzhenko, Irina V. Milaeva & Marina S. Tsarkova//BioNanoScience. 2016. №4(6) P. 1-8. ISSN 2191-1630/

# ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

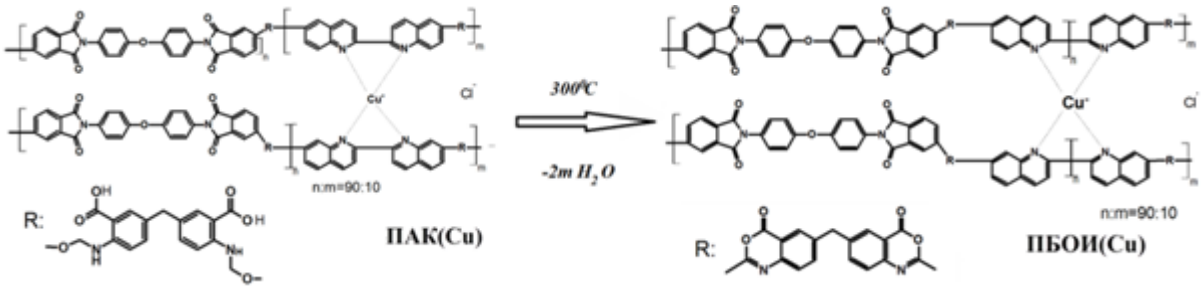
*Гагаринова С.К., Татауров М.В., Пулялина А.Ю.*

Санкт- Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

sgagarinva@gmail.com

Сегодня первапорация или испарение через мембрану является одной из перспективных мембранных технологий, которая широко используется в промышленности для разделения водно-органических смесей и смесей органических веществ. Механизм первапорации основывается на селективной сорбции на поверхности мембраны, селективной диффузии через мембрану и десорбции в парообразную фазу, что позволяет осуществлять разделения термически неустойчивых, близко кипящих и азеотропных смесей при невысоких температурах без внедрения дополнительного реагента. Ограниченность промышленного внедрения данного метода напрямую связана с существованием нескольких актуальных проблем, в частности с небольшим ассортиментом коммерческих мембранных материалов для конкретных промышленных задач, поэтому поиск и исследование новых материалов является приоритетной задачей.

Объектами исследования в данной работе были выбраны новые полимеры гетероатомной структуры на основе металл-полимерных комплексов полиамидоимидакислота - Cu(I) (ПАК(Cu)) и полибензоксазинонимид - Cu(I) (ПБОИ(Cu)), полученного путем термического ступенчатого преобразования его форполимера ПАК(Cu). Данные полимеры обладают высокими механико-прочностными характеристиками и могут быть использованы в качестве первапорационных мембран.




Целю данной работы являлось изучение физико-химических и транспортных свойств мембран в процессе разделения смеси метанол-метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) методом вакуумной первапорации. Практическая значимость разделения данной смеси возникает при

получении МТБЭ как присадки к топливу для повышения октанового числа.

Структура мембран исследована методом сканирующей электронной микроскопии, термоустойчивость и температуры стеклования мембран были определены с помощью термогравиметрического анализа. Транспортные свойства изучены в процессах сорбции и вакуумной первапорации. Мембраны на основе ПАК(Cu) были наиболее эффективны при разделении смеси метанол-МТБЭ, пропуская преимущественно примеси метанола, что позволяло получить МТБЭ высокой степени чистоты.

**Благодарность**

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10164.

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕЛКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА И ТЕПЛОВОЙ РАБОТЫ ПЕЧИ.

*Гель В.И., Клементьев А.Н.*

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
ф-ма «Dewinter», Голландия

В докладе приведены результаты исследований методами на водяной модели гидродинамических процессов протекающих в печах для плавки алюминиевого лома с циркуляцией расплава, создаваемой механическими насосами.

Обработку результатов моделирования с переносом на натуру производили по критерию подобия Фруда. А автомодельность - по критерию Рейнольдса. Для проведения исследований использовалась модель из органического стекла в масштабе 1:7 Визуальные наблюдения показали, что. В качестве модельной жидкости использовали 10% водный раствор поваренной соли, а в качестве дискретных частиц использовались полистирольные шарики диаметром 3-4 мм, плотность которых равнялась плотности жидкости. Методика исследований включала визуальные наблюдения структуры течения. Фотографирование глобальной картины циркуляции с большой временной выдержкой. Съёмка проводилась на трёх уровнях: у поверхности жидкости, на среднем уровне и у дна ванны. Измерение скорости жидкости производили термоанемометрическим методом. Наблюдения за структурой потока, показали, что структура циркуляции жидкости, в основном определяется направлением струи. При этом наблюдается, затухание потока со скоростей 0,7 м/с до 0,1 м/сек, на расстоянии 300 мм от выхода струи из импеллера насоса, при этом скорость распространения струю жидкости по вертикали наблюдалась на среднем по высоте ванны уровне.

Моделирование по числу Фруда с переносом результатов на натуру показал, что при скорости вращения четырёх заходного импеллера с углом наклона лопаток $45^{o}$ диаметром 250 мм, высотой 200 мм равной 700 об/мин, расчётная скорость вмешивания сыпучей алюминиевой стружки в расплав составляет 2 т/час. При проведении натурных испытаний эта скорость достигалась 2.5 т/час.

Аналогичные результаты получены при моделировании вмешивания полистирольных шариков с помощью жидкостной воронки, изученной на модели в масштабе 1:10. Были определены характеристические размеры ёмкости для образования устойчивой воронки с принудительным закручиванием потока, организуемым с помощью четырёх лопастного импеллера, подающего жидкость в воронку. При этом скорость подачи жидкости в воронку составляет 4,11 м/сек, а соотношение диаметров воронко образующей ёмкости к высоте 1:1, а выпускного отверстия - 0,1333.

Но для эффективная плавка с достижением нужной производительности возможна лишь при достаточном подводе тепла к расплаву алюминия, обладающего определённой теплоёмкостью, действительную для определённого температурного интервала по формуле:

$$Cp_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p \ dT$$

На практике используется линейное соотношение:

$$C_{ср} = \frac{C\,T_2 + C\,T_1}{2}$$

Так, например, удельная теплота жидкого алюминия при температуре 660°С или 933 К равна: $C_{933}$ = 1040 Дж/кг К. При температуре расплавленного металла 800°С или 1073 К удельная теплота составляет: $C_{1073}$ = 1060 Дж/кг К. И, согласно формуле

$$C_m = \frac{1060 + 1040}{2} = 1050\ [Дж/кг - К]$$

На этом примере видно, что при плавлении и затвердевании металла происходит фазовый переход. Твердая и жидкая фазы вещества обладают различными значениями энтальпии. Разница между ними - энтальпия плавления $\Delta h_{пл}$.

В зависимости от соотношения различных компонентов, точка плавления может быть представлена в виде диаграммы – так называемой диаграммы состояния. При определённом соотношении разнородных компонентов точка плавления достигает своего минимального значения. Эта точка называется эвтектикой.

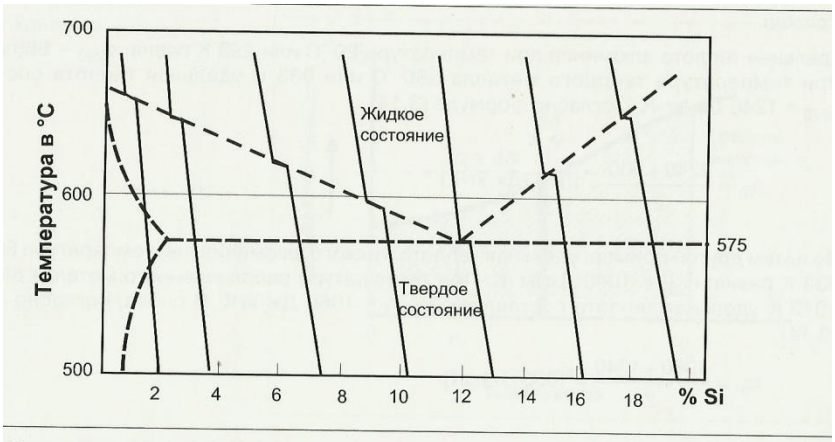


Диаграмма состояния сплава Al – Si

Из диаграммы видно, что температуры плавления по мере увеличения содержания кремния снижаются по мере приближения к эвтектике. Суммарная энтальпия по мере снижения температуры плавления сплава понижается согласно формуле:

$$q = c_p' (T_u - T_1) + q_f + c_p''(T_2 - T_u)$$

Можно подсчитать количество энергии, необходимой для расплавления алюминия, имеющего температуру 20°С, и повышения температуры до 720°С. Значения удельной теплоты должно быть такими, как было подсчитано. То есть 1070 Дж/кг – К или 1,07 кДж/кг – к для

твердого металла и 1050 Дж/кг – к или 1,05 кДж/кг – К для жидкого металла. Теплота плавления $q_f$ алюминия равняется 390 кДж/кг.

Таким образом,

$q_{met}$ = 1,070 (660-20) + 390 + 1,050 (720 – 660) = 1137,8 [кДж/кг]

Эта величина может также быть представлена в виде 316 кВт-ч на тонну металла. Это теоретически, полученное в результате расчетов значение количество энергии, которое требуется для повышения температуры твердого алюминия с 20°С до температуры 720°С – его жидкого состояния.

Мощность, передаваемая ванне металла от факела горелки при коэффициенте эмиссии ε = 0,8 (для ванны металла, свободной от шлака) при удельной мощности, передаваемой на поверхность ванны α = 150 Вт/м$^2$ ⁻К.

Для печи ёмкостью 12т алюминиевого сплава с площадью поверхности ванны металла 10 м$^2$.

Q = 10 х 0,8 х 150 (1273 – 973) = 360000 Вт или 360 кВт

т. е., не считая тепло потерь печи теоретически можно проплавить:

360/319 = 1,128 т/час

Однако, учитывая, что теплопроводность жидкого металла существенно ниже твёрдого алюминия, разница температур между поверхность ванны и её дном может составлять, по разным данным от 80 до 90$^o$, то, для достижения такой производительности известно, что для закрытой ёмкости для достижения идеального перемешивания потребуется 6 –ти кратный обмен ванны, что составляет 12т х 6 = 72 т.

Пересчёт производительности импеллера с модельной на натурный диаметр 300 мм при числе оборотов 300 об/мин, что составляет 58,75 м/час, скорость на входе в аксиальный желоб. Рассчитанный по критерию Фруда составит 4,11 м/сек, а диаметр полу окружности поперечного сечения желоба составит 0,192 м.

**Список использованных литературных источников**

1. В.И. Гель. Исследование динамики принудительной циркуляции расплава в печах и устройствах с «выносным карманом». Деп. в ЦНИИцветмет экономики и инфомации.-№ 1986-91-10 с.

2. Л.Л. Карбущенко, В.Н. Котеров. Расчёт принудительно индуцированных воронок в жидкости со свободной поверхностью. Журнал вычислительной математики и математической физики. 2001. т.42. с.256 – 268.

3. К. Шмитц. Рециклинг алюминия. Алисил МВиТ, Москва 2008, 509 стр.

# ТЕРМОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ МОНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ТРИГИЦИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ.

*Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А.*
Ивановский государственный химико-технологический университет
gorboletova@mail.ru

Процессы взаимодействия ионов металлов с биологическими полимерами, например, пептидами и белками, играют важную роль в биохимии и биологии. Комплексные соединения, содержащие аминогруппы, карбоксильные и амидные группы используются в качестве лекарственных средств. Медь играет особую роль для развития нервных клеток, соединительной и костной ткани в организме человека. Трипептиды представляют интерес как сами по себе, так и в качестве моделей активных центров ферментов.

В настоящей работе проводилось прямое калориметрическое определение тепловых эффектов образования депротонированных монолигандных комплексов меди(II) с триглицином при температуре 298,15 К в интервале значений ионной силы от 0,2 до 1,0 ($KNO_3$). Из калориметрических измерений рассчитаны энтальпии реакций образования комплексов $CuH_{-1}L$, $CuH_{-2}L^-$, $CuH_{-3}L^{2-}$. Результаты работы позволили получить полную термодинамическую характеристику ($\Delta_rH^o$; $\Delta_rG^o$; $\Delta_rS^o$) процессов комплексообразования.

Установлено соответствие между структурой депротонированных монолигандных триглицинатных комплексов меди(II) и термодинамическими параметрами процессов их образования. Изучение структуры и устойчивости комплексов меди(II) с триглицином проводилось в последние годы различными спектральными методами. Для частицы $CuL^+$, образующейся при низких значениях pH, координация осуществляется через азот аминогруппы и кислород ближайшей к ней пептидной группы. По мере увеличения pH происходит депротонирование и координация азота первой амидной группы, а также связывание кислорода второй амидной группы с образованием частицы $CuH_{-1}L$. При последующем увеличении pH диссоциирует вторая амидная группа и в частице $CuH_{-2}L^-$ координируются все три атома азота. Кроме того, при образовании комплекса $CuH_{-2}L^-$ имеет место дополнительное экваториальное связывание карбоксильной группы и формирование еще одного хелатного кольца. Частица $CuH_{-3}L^{2-}$ представляет собой смешанный гидроксокомплекс триглицина, образующийся в результате замещения карбоксильной группы ионом $OH^-$ с сохранением экваториальной координации. Полученные термодинамические характеристики подтверждают спектральные данные о структурах монолигандных депротонированных комплексов триглицина.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА И ДЕФЕКТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С ХРОМОМ, ВАНАДИЕМ, МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА И АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

*Графутин В.И.*[1], *Евстюхина И.А.*[2], *Колотушкин В.П.*[3], *Милосердин В.Ю.*[2], *Мищенко А.Ю.*[2], *Рудаков С.Г.*[2], *Удовский А.Л.*[4], *Фунтиков Ю.В.*, *Шарапов А.С.*.[2]

1. ФГБУ ГНЦ ИТЭФ им.А.И.Алиханова, 2.НИИЯУ МИФИ, 3. ФГУП ГНЦ ВНИИНМ им.А.А.Бочвара, 4. ИМЕТ им.А.А.Байкова РАН
al-udovsky1@yandex.ru, mvyu_46@mail.ru

В настоящей работе исследовались особенности возникновения ближнего порядка в сплавах железа, легированных хромом, ванадием, молибденом и вольфрамом. Исследовались как бинарные, так и тройные сплавы. Наибольший интерес представляют исследования сплавов, в которых могут возникать различные типы ближнего упорядочения, которые определяются степенью отличия твердого раствора от стохастического. Кроме того, представляют интерес изменения электронной плотности и перераспределение ее дефектов в зависимости от легирования материала.

Исследование ближнего порядка (БП) материалов производилось методом ядерного гамма-резонанса (ЯГР) с регистрацией прошедшего через образец гамма-излучения, а изменений электронной плотности и дефектов структуры – методом аннигиляции позитронов с измерением времени жизни позитронов в веществе. Исследовались две партии образцов. В первой партии исследовались сплавы железа с содержанием хрома 0 % - 7.59% и 9% (другая толщина прокатки) и ванадия с содержанием 0%-8,05%, во второй партии – двойные сплавы, содержащие около 9% хрома или 1% молибдена или вольфрама и тройные сплавы, содержащие около 9% хрома плюс добавки молибдена, вольфрама и ванадия. Все образцы подвергались отжигу в течение 30 часов при температуре 1200-1300$^0$С и, за исключением железа – армко (0%) и образца, содержащего 9%Cr, прокатывались до толщины порядка 40мкм.

Определение параметра ближнего порядка проводилось путем сравнения вероятности содержания *n* атомов примеси в ближайшем окружении атома железа, определенного из эксперимента, и той же вероятности для идеального неупорядоченного твердого раствора. При этом отрицательная величина параметра БП соответствует упорядочению, а положительная – расслоению твердого раствора. Зависимости параметра БП от легирования показаны на рис.1. Из рис.1 видно, что сплавы железа с ванадием могут характеризоваться как упорядочением, так и расслоением. Для образцов двойных и тройных сплавов имеет место упорядочение,

поскольку определяющим фактором является относительно высокая концентрация хрома. Переход к области расслоения возможен только в сплавах, содержащих ванадий в качестве легирующей добавки.

Из параметров, определяемых методом аннигиляции позитронов, представляет интерес зависимость времени жизни, которое определяется зависимостью электронной плотности от размерного фактора, приведенная на рис.2.

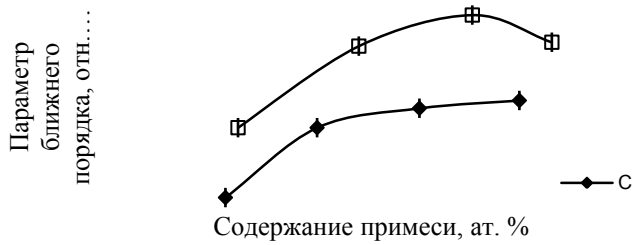
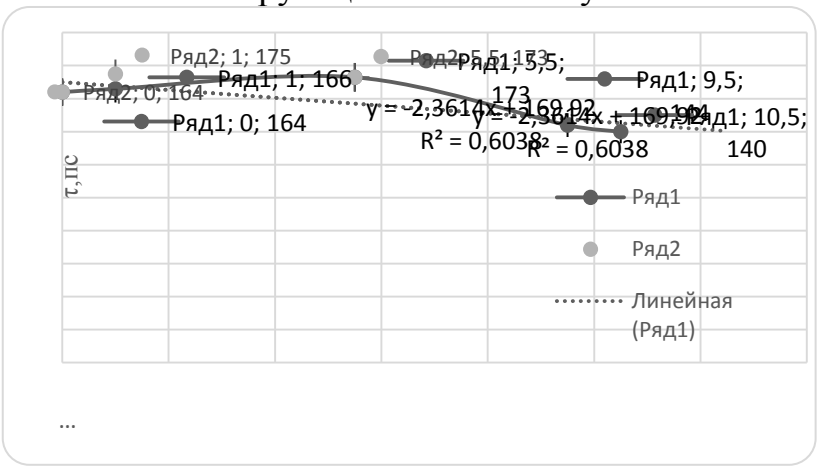



Рис.1. Зависимость параметра ближнего порядка от содержания примеси.

Обращает на себя внимание немонотонный ход этой зависимости. Он объясняется различным ходом дефектообразования.

Перераспределение дефектов исследовалось на втором этапе работ. Было показано, что концентрация образовавшихся дефектов сравнительно слабо зависит от легирования, хотя имеет место возрастание концентрации более крупных дефектов при легировании образца вольфрамом. Из экспериментальных данных также следует, что при данном составе (около 9% хрома) именно это обстоятельство играет решающую роль в формировании свойств сплава. В частности, содержание хрома равное 9% оказывает стабилизирующее влияние на устойчивость ближнего порядка.




- Рис.2. Среднее время жизни позитрона, τ, в зависимости от размерного фактора для оцк растворов Fe-1at.%Me в системах Fe – Me, где Me = (Cr,V,Mo,W) ряд 1 – примесь хром, ряд 2 – примесь ванадий, пунктир - тренд.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ № гранта 13-03-00482-а.

# ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ВОЛЬФРАМА

*Газанова Н.Ш.*

ФБГУН институт проблем геотермии Дагестанского научного центра
российской академии наук
dyuzya@gmail.com

Экспериментальное изучение поверхностных свойств для кристалла вольфрама крайне затруднено. Поэтому было предложено несколько методов расчета удельной (на единицу площади) поверхностной энергии (σ). Но все эти методы не позволяют получить информацию о зависимости функции σ от температуры ($T$), объема ($V$) и от давления ($P$).

В данной работе рассчитаны поверхностные свойства вольфрама при давлениях $P$ = 0 – 300 GPa вдоль изотерм: $T$ = 300 и 3000 K. При расчетах использовался метод, предложенный в [1], где межатомное взаимодействие описывается парным потенциалом Ми-Леннард-Джонса: $\varphi(r) = D[a(r_o/r)^b - b(r_o/r)^a]/(b - a)$. Здесь $D$ и $r_o$ – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Для ОЦК-W нами было получено (здесь $k_B$ – постоянная Больцмана):

$$r_o = 2.7365\cdot10^{-10}\ \text{m}, \quad D/k_B = 25608.93\ \text{K}, \quad a = 3.97, \quad b = 6.28.$$

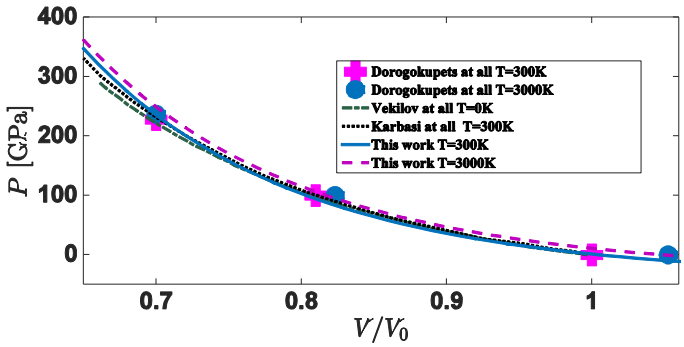



**Рис. 1.** Изотермы уравнения состояния вольфрама ($T$ = 300 K – сплошная линия, $T$ = 3000 K – пунктирная линия).

Первоначально нами было рассчитано уравнение состояния и было получено хорошее согласие с экспериментальными данными и оценками других авторов. На рис. 1 показано уравнение состояния для ОЦК–W.

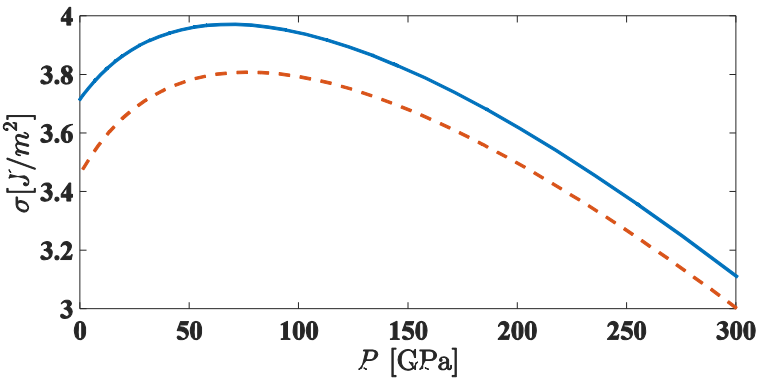



**Рис. 2.** Изотермы удельной поверхностной энергии ($T$ = 300 K – сплошная линия, $T$ = 3000 K – пунктирная линия).

Нами, методом предложенным в [1, 2], были рассчитаны барические зависимости для следующих поверхностных свойств ОЦК-W:

1. σ – удельная поверхностная энергия грани (100), которая представлена на рис. 2, была рассчитана по формуле:

$$\sigma = -\frac{k_n \cdot D \cdot R^2}{12\alpha^{2/3} \cdot r_o^{\,2}}\left[U(R) + \frac{18\,\gamma}{(b+2)}\frac{k_B\Theta_E}{D\,k_n}E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right],$$

где $k_n$ – первое координационное число, $c = [6k_pV/(\pi N)]^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, $k_p$ – коэффициент упаковки, $R = r_o/c$, $\alpha = \pi/(6\,k_p)$, $\Theta_E$ – температура Эйнштейна, γ – параметр Грюнайзена,

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, \qquad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y)-1]}.$$

Рассчитанные зависимости, хорошо согласуются с оценками других авторов полученными при $P = 0$ [2]: σ ($P$=0) = 2.61 – 4.64 [J/m$^2$].

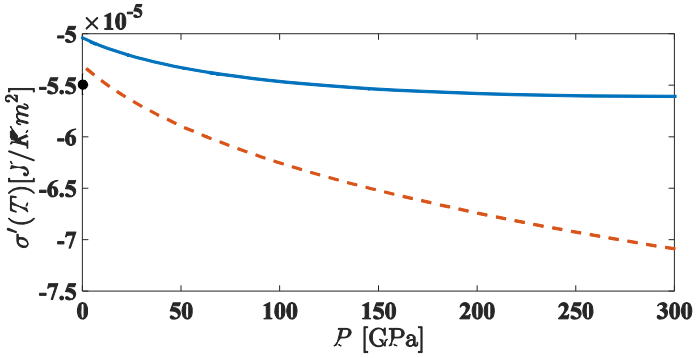



**Рис. 3.** Изотермы производной удельной поверхностной энергии по температуре ($T$ = 300 K – сплошная, $T$ = 3000 K – пунктирная линия).

2. σ'($T$) = $(\partial\sigma/\partial T)_V$ – представлена на рис. 3. Точкой на оси показаны данные из [2] для $P$ = 0: σ'($T$) = – 5.49 [10$^{-5}$ J/(K m$^2$)].

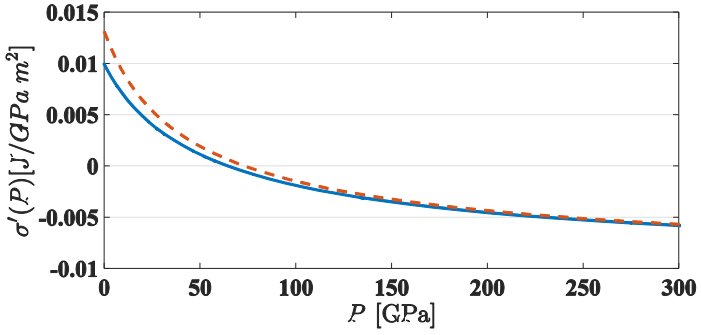



**Рис. 4.** Изотермы σ'($P$): $T$ = 300 K – сплошная, $T$ = 3000 K – пунктир.

3. σ'($P$) = $(\partial\sigma/\partial P)_T$ – зависимость этой функции изображена на рис. 4.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).*

1. *Магомедов М.Н.* Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии, Ж. Технич. Физики, 2015. Т. **85**. № 11. С. 48 – 54.
2. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.

# СПЕКТРАЛЬННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛЛОВОЙ И ДУБИЛЬНОЙ КИСЛОТ С МИОГЛОБИНОМ

*Григорян К. Р.* [#], *Шиладжян А. А.*

Ереванский государственный университет

kara@ysu.am

В этой работе представляем термодинамику связывания миоглобина (Мб) с галловой (ГК) и дубильной кислотой (ДК) методами флуоресцентной эмиссионной спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения в УФ области при 298.15 и 308.15 К [1, 2]. На рис. 1 представлены спектры электронного поглощения Мб в присутствии ГК, а на рис. 2 спектры флуоресценции Мб в присутствии ДК.

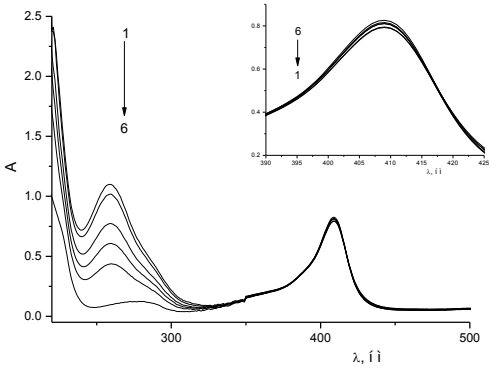



*Рис. 1. Спектры электронного погло-щения Мб в присутствии ГК. C(Mb) -4.4·10$^{-6}$ моль·л$^{-1}$, C(ГК) - 20.7·(1); 29.7·(2); 35.5·(3); 50.0·(4); 74.0· 10$^{-5}$ (5); 0 (6) моль·л$^{-1}$ при 298.15 К; на вставке-масштабное увеличение поглощения при 409 нм.*

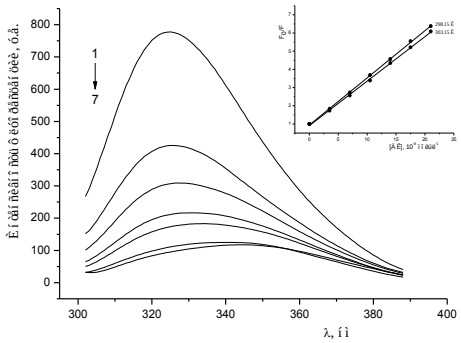



*Рис. 2. Спектры флуоресценции Мб в присутствии ДК. C(Мб) - 3.5·10$^{-5}$ моль·л$^{-1,}$ C(ДК)- 0· (1); 3.5· (2); 7.0· (3); 1.05· (4); 1.4· (5); 1.75· (6); 2.1·10$^{-6}$ моль·л$^{-1}$ (7) при 298.15 К; на вставке – штерн - фольмеровская зависимость при 298.15 и 303.15 К.*

Для количественного анализа и определения физикохимических параметров связывания Мб с ГК использовали спектральные характеристики поглощения Мб при 409 нм (рис.1). С увеличением концентрации ГК уменьшается интенсивность полосы поглощения Мб. В присутствии ДК наблюдается тушение флуоресценции Мб, а так же смещение сигнала в длинноволновую сторону на ≈20 нм (рис.2). Эти результаты указывают на наличие взамодействий между Мб и ГК (ДК).

Физико-химические и термодинамические параметры связывания Мб с ДК и ГК приведены в таблице.

Таблица

Термодинамические параметры связывания миоглобин - галловая кислота и миоглобин - дубильная кислота.

| миоглобин - галловая кислота | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $T$, К | $K_b$, $М^{-1}$ | $\Delta H$, кДж·моль$^{-1}$ | $\Delta S$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ | $\Delta G$, кДж·моль$^{-1}$ |
| 298.15 | $4.38 \cdot 10^4$ | -178.8 | -510.1 | -26.73 |
| 308.15 | $0.42 \cdot 10^4$ | | | -21.37 |
| миоглобин - дубильная кислота | | | | |
| 298.15 | $8.31 \cdot 10^5$ | -52.0 | -61.0 | -33.78 |
| 303.15 | $5.88 \cdot 10^5$ | | | -33.47 |

Анализ полученных результатов ($K_b, \Delta H, \Delta S$ и $\Delta G$) показал, что имеет место спонтанное образование комплексов Мб-ГК и Мб-ДК за счет ван-дер-ваальсовых сил и водородной связи. Связывание лиганда приводит к конформационными изменениями в разных частях белка, но структура небелковой части (гема) Мб не подвергается значительным структурным изменениям.

1. К.Р. Григорян, А.А. Шиладжян, Исследование взаимодействия галловой кислоты с миоглобином методом электронной спектроскопии поглощения, Биоорганическая химия, 2017, № 2, с. 1-4.
2. К.Р. Григорян, Л.С.Саргсян, Спектральнные исследования взаимодействия миоглобина с танином, Журнал прикладной спектроскопии, 2016, т. 83 (3), с. 492-496.

# РАВНОВЕСИЯ КОНДЕНСИРОВАННАЯ ФАЗА – ПАР В КВАЗИ-БИНАРНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ZNO

*Грибченкова Н.А., Стеблевский А.В., Алиханян А.С.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

gribchenkova@igic.ras.ru

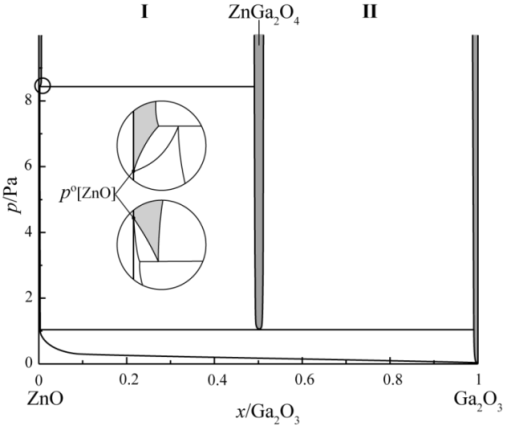
Системы широкозонных полупроводниковых оксидов на основе ZnO, обладают перспективными электрофизическими, каталитическими, сенсорными свойствами. В данной работе была исследована термодинамика парообразования квази-бинарных систем $Ga_2O_3$–ZnO, $In_2O_3$–ZnO, $SnO_2$–ZnO. Эффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы, использованный в работе, позволяет идентифицировать компоненты газовой фазы и определить их парциальные давления, следить за изменениями в системе при равновесном истечении пара из камеры через эффузионное отверстие.

Все компоненты систем сублимируются конгруэнтно, что делает возможным применение квази-бинарного приближения. Оксид цинка во всех трех системах является более летучим компонентом. В системах образуются смешанные оксиды: $ZnGa_2O_4$, $Zn_7In_2O_{10}$ и $Zn_5In_2O_8$, $Zn_2SnO_4$.

Индивидуальные фазы смешанных оксидов наряду с образцами гетерогенных фазовых областей фазовых диаграмм исследуемых систем были получены методом твердофазного синтеза при температуре отжига 1323 К на воздухе. Исследование парообразования в системах выполнено на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301 в интервале температур 1360−1460 К. Платиновые камеры оказались непригодными при высокотемпературных исследованиях оксида цинка в вакууме ввиду взаимодействия атомарного цинка в паре над ZnO с материалом ячейки. Вероятно, газообразный цинк растворялся в платине, что приводило к заметному падению парциального давления цинка, которое было зарегистрировано экспериментально. В работе использовали кварцевые эффузионные камеры.

В трех исследуемых системах наблюдался инконгруэнтный характер парообразования. Газовая фаза над образцами систем $Ga_2O_3$–ZnO, $In_2O_3$–ZnO была представлена только продуктами сублимации ZnO: атомами Zn и молекулами $O_2$ в полных диапазонах составов. В системе $SnO_2$–ZnO также сублимируется ZnO, только в гетерогенной области [$Zn_2SnO_4$+$SnO_2$] в паре обнаружены молекулы SnO. Во время эффузионных экспериментов фигуративные точки систем смещались в сторону менее летучих компонентов.

По экспериментально полученным величинам парциальных давлений




компонентов пара над системами были построены *p*–*x*-сечения фазовых диаграмм систем (рис. 1–3). Были рассчитаны активности ZnO в смешанных оксидах, стандартные энтальпии их сублимации и образования.

Рис. 1. *p*–*x*-сечение фазовой диаграммы системы $Ga_2O_3$–ZnO.

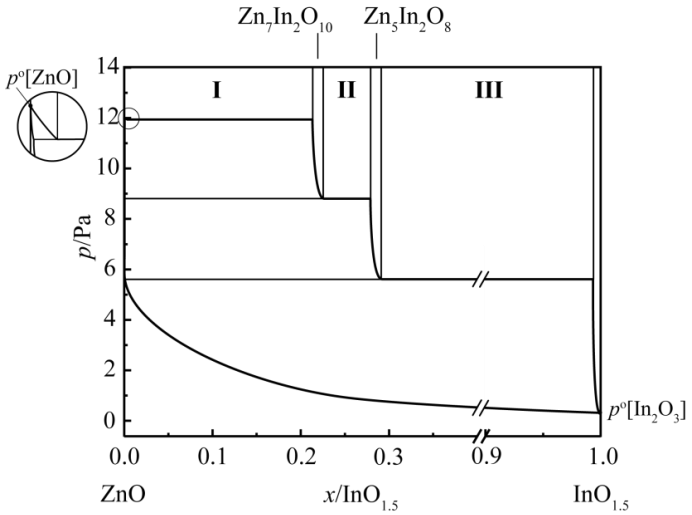



Рис. 2. *p*–*x*-сечение фазовой диаграммы системы $In_2O_3$–ZnO.

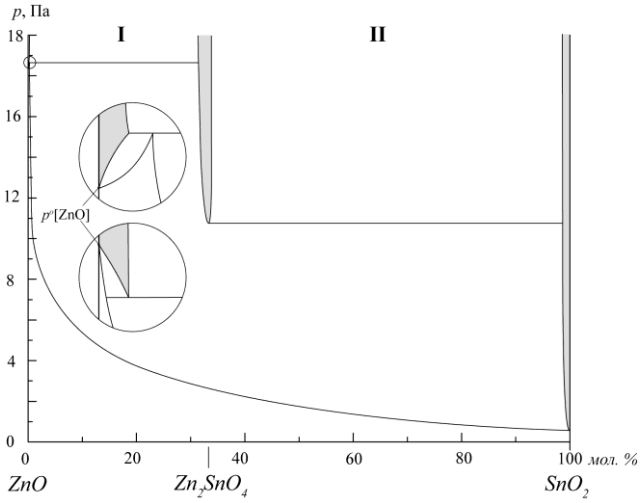



Рис. 3. *p*–*x*-сечение фазовой диаграммы системы $SnO_2$–ZnO.

# ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АМИНОКАРБОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Гридчин С.Н.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, sergei_gridchin@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты потенциометрического и калориметрического исследования процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах некоторых комплексонов, аминокислот и дипептидов. В качестве объектов исследования использованы этилендиамин-N,N'-диуксусная-N,N'-дипропионовая, этилендиамин-N,N'-диглутаровая, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовая, гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, триметилен-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, N-(β-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусная, N-метилэтилендиамин-N,N',N'-триуксусная, N-метилимино-N,N-диуксусная, 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, глутаминовая кислоты, глутамин, аспарагин, таурин, гомосерин, аланил-серин, аланил-глицин, аланил-лейцин, глицил-лейцин, глицил-валин, глицил-серин, глицил-треонин, лейцил-глицин, лейцил-лейцин, валил-валин, валил-лейцин.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.0 М определены термодинамические характеристики (lgK, ΔG, ΔH, ΔS) исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для ряда родственных соединений, исследованных ранее в нашей лаборатории при идентичных экспериментальных условиях. Проанализировано влияние концентрации «фонового» электролита на термодинамические параметры реакций ступенчатой диссоциации аминокарбоновых соединений. Рассчитаны значения соответствующих параметров для стандартного состояния. Рассмотрены закономерности изменения термодинамических характеристик реакций в зависимости от количества и взаимного расположения функциональных групп в молекулах исследуемых соединений, гидрофобности фрагментов цвиттер-ионов в ряду $CH_2CONH_2 < CH_2OH < CH(CH_3)OH < H < CH_3 < CH(CH_3)_2 < CH_2CH(CH_3)_2$ и расстояния между носителями положительных и отрицательных зарядов.

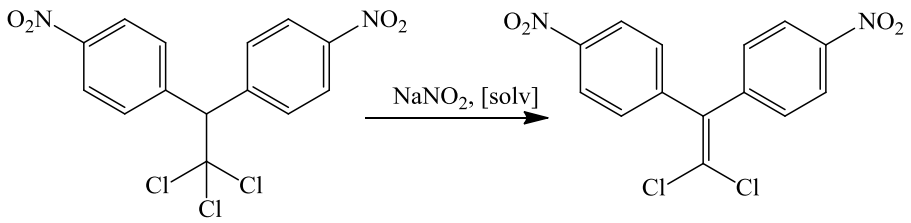
Работа выполнена в рамках НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с госзаданием Министерства образования и науки РФ при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00360-а).

# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 2,2-ДИ(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА НИТРИТОМ НАТРИЯ

*Гузов Е.А., Казин В.Н., Жукова А.А.*

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
e.guzov@uniyar.ac.ru

Проведены кинетические исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана [S] нитритом натрия в ряду апротонных полярных растворителей. Реакцию проводили в интервале концентраций и температур: $[S]_0$ = 0,002 ÷ 0,005 моль/л, $[NaNO_2]_0$ = 0,01 ÷ 0,075 моль/л и температуры 293-323 К. Анализ реакционной смеси проводили методом ВЭЖХ. Данные балансовых опытов свидетельствуют, что в ходе реакции не происходит образования побочных и промежуточных продуктов. Продуктом реакции является 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтэн с выходом 95-98% (рис. 1).




Растворители: ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП, ДМФА: этанол = 80:20% моль

**Рис. 1.** Схема реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитритом натрия

Изучено влияние концентрации реагентов на константу скорости реакции. Определён общий второй порядок реакции графическим методом. Отмечено снижение значений $k_{эф}$ при увеличении концентрации реагента, что связано с вероятным влиянием на константу скорости процесса диссоциации реагента. С учетом диссоциации нитрита натрия, рассчитаны истинные константы скорости по начальной концентрации субстрата и нитрит-иона. Полученные константы близки и $k_{ср}\times10=1{,}19\pm0{,}05$ л×моль$^{-1}$×с$^{-1}$. Методом Вант-Гоффа определён первый частный порядок реакции по реагенту. Аналогичным образом определены константа скорости ($k_{ср}\times10=1{,}11\pm0{,}1$ л×моль$^{-1}$×с$^{-1}$) и первый порядок реакции по субстрату. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция дегидрохлорирования описывается кинетическим уравнением второго порядка, где порядок по реагенту и по субстрату равен единице.

Изучена зависимость константы скорости реакции 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия от природы растворителя. Рассмотрены следующие апротонные диполярные

растворители: ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП. В ходе исследований отмечено, что в протонном растворителе (этанол) реакция не протекает. Получена корреляционная зависимость в координатах уравнения Димрота-Рейнхардта (уравнение 1).

$\log k_{эф} = 24{,}80 - 0{,}143 \times E_T$; $r = 0.999$, $N = 5$; (уравнение **1**).

Установлено, что при увеличении значения параметра Димрота растворителя снижается скорость реакции. Отрицательное значение, стоящее перед аргументом (параметр Димрота, -0,143), свидетельствует, о том что в переходном состоянии не возникает локализованных зарядов, а также переходное состояние менее полярно, по сравнению с предреакционным комплексом.

Исследовано влияние температуры на константу скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитритом натрия в ДМФА в интервале температур от 293 до 323 К. Эффективные константы скорости и термодинамические параметры реакции 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

Эффективные константы скорости и термодинамические параметры реакции
2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия
(ДМФА, $[S]_0$ = 0,005 моль/л, $[NaNO_2]$ = 0.05 моль/л)

| T, K | $k_{эф}\times10$, л×моль$^{-1}$×с$^{-1}$ | Термодинамические параметры |
|---|---|---|
| 293 | 0,181 | $E_a$= 61,92 кДж/моль<br>ΔH= 59,36 кДж/моль<br>lnA = 19,39<br>$\Delta S_{298\ K}$= -75,17 Дж/(моль×K) |
| 298 | 0,289 | |
| 303 | 0,403 | |
| 313 | 1,011 | |
| 323 | 1,866 | |

Высокое отрицательное значение энтропии активации характерно для бимолекулярных процессов, т.е. переходное состояние более компактно, чем исходная система. Раннее было отмечено, что общий порядок реакции равен двум (первый по субстрату и реагенту). Совпадение порядка и молекулярности реакции свидетельствует об одностадийности процесса. Можно предположить, что реакция дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия в ДМФА протекает по одному из механизмов бимолекулярного элиминирования (E2C, E2H). Для определение механизма реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитритом натрия необходимо проведение квантово-химические расчетов.

# СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ, ИХ АЛЬДЕГИДОВ И ЭФИРОВ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ $CO_2$

*Гурина Д.Л.[1,2], Одинцова Е.Г.[1], Голубев В.А.[1]*

[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

[2]Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России

gdl@isc-ras.ru

Свободная энергия сольватации ($\Delta G_{сольв}$) – одна из тех характеристик, с помощью которой можно прогнозировать растворимость различных соединений. Это в первую очередь относится к соединениям, обладающим широким спектром фармакологических свойств. Поскольку экспериментальное определение $\Delta G_{сольв}$ в сверхкритических условиях связано с большими трудностями, то в этом случае численный расчет свободной энергии сольватации является единственным способом её получения.

Мы рассмотрели пять фенольных соединений, которые отличаются друг от друга количеством и природной функциональных групп (рис.1): 3,4,5-тригидроксибензойная кислота (галловая кислота, ГК), 3,4-дигидроксибензойная кислота (протокатеховая кислота, ПК), 4-гидрокси-3,5-диметоксибензойная кислота (сиреневая кислота, СК), метил-3,4,5-тригидроксибензоат (метилгаллат, МГ), 3,4-дигидроксибензальдегид (протокатеховый альдегид, ПА).

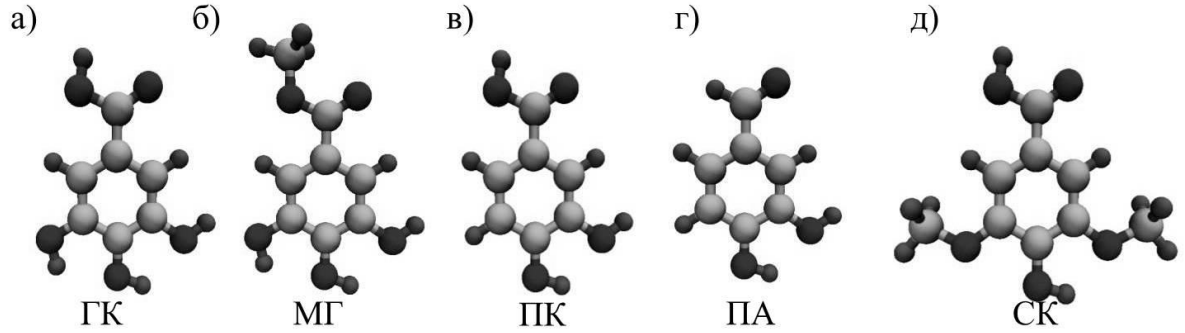



Рисунок 1. Оптимизированные структуры молекул исследуемых соединений: а) галловая кислота, б) метилгаллат, в) протокатеховая кислота, г) протокатехальдегид, д) сиреневая кислота.

Для данных соединений произведен расчет $\Delta G_{сольв}$ в рамках метода допустимых соотношений Беннетта. Классическое молекулярно-динамическое моделирование проведено с использованием программного комплекса Gromacs-5.0.7. Кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала одну молекулу исследуемого соединения, 10328 молекул $CO_2$ и 320 молекул сорастворителя или 10008 молекул $CO_2$ и 640 молекул сорастворителя (что соответствовало 0,03 или 0,06 мольной доли метанола или ацетона). Для каждого расчета $\Delta G_{sol}$ проводилась серия из 11 независимых расчетов, отличающихся друг от

друга параметром связывания λ, который принимал значения от 0 до 1 с шагом 0,1. Постоянное давление (20 МПа) поддерживалось с использованием баростата Парринелло-Рамана (параметр сжимаемости $7.8 \cdot 10^{-4}$ бар$^{-1}$). Для каждого расчета проводилось уравновешивание в NPT-ансамбле (T=323 К) в течение 200 пс, затем сбор данных для анализа осуществляли в течение 2 нс с шагом 0,2 пс.

На рисунке 2 представлена зависимость $\Delta G_{сольв}$ фенольных соединений от концентрации сорастворителя, также на рисунке приведены средние числа водородных связей , образуемых растворенным веществом с молекулами сорастворителя.

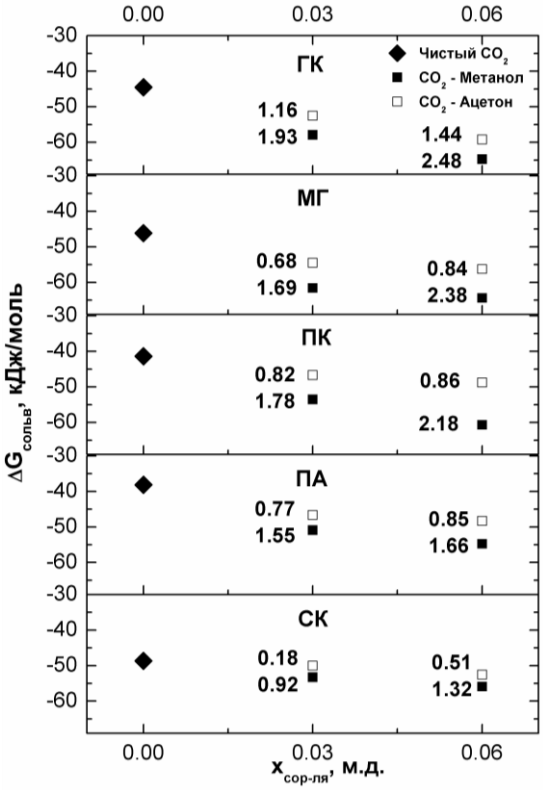



Рисунок 2. Зависимость свободной энергии сольватации фенольных соединений от концентрации сорастворителя, средние числа водородных связей растворенное вещество – сорастворитель. T=323 К, P=20 МПа.

С ростом концентрации сорастворителя в системе наблюдается увеличение $\Delta G_{сольв}$ (по абсолютному значению), что связано с возрастанием числа водородных связей растворенное вещество – сорастворитель. Полученные тенденции позволяют заключить, что использование метанола в качестве сорастворителя может привести к увеличению растворимости соединений в большей степени, чем использование ацетона.

***Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-33-00126.***

# ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СВИНЦА (II), МАРГАНЦА (II) И КОБАЛЬТА (II)

*Дементьев А.И.*[2], *Родякина С.Н.*[1,2], *Каюмова Д.Б.*[1],
*Камкин Н.Н.*[2], *Ярышев Н.Г.*[2], *Алиханян А.С.*[1]

[1] ФГБУН Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН), Москва, Россия

[2] ФГБОУ "Московский педагогический государственный университет" Институт биологии и химии, Москва, Россия

dkayumova@gmail.com

Летучие комплексные соединения металлов, в том числе их пивалаты и оксопивалаты, весьма перспективны для получения функциональных материалов. Такие соединения способны переходить в газовую фазу при относительно низких температурах и могут применяться в качестве прекурсоров в методе химического парофазного осаждения - CVD. Этот метод позволяет получать оксидные, металлические или карбидные покрытия и пленки с интересными электрическими, оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. В данной работе были синтезированы пивалат свинца(II) и оксопивалаты марганца(II) и кобальта(II), а также проведено их термодинамическое и термогравиметрическое исследование.

Синтез всех соединений осуществляли взаимодействием в водной среде свежеосажденных гидроксидов и пивалиновой кислоты в мольном соотношении 1:2: $M(OH)_2 + HPiv \rightarrow x\ MPiv_2 \cdot y\ H_2O$.

Полученные гидратированные пивалаты затем либо сушили под вакуумом ($p < 1 \cdot 10^{-4}$ Па) при комнатной температуре, либо пересублимировали под вакуумом при температуре 180-200°C. Как показали дальнейшие исследования, метод получения сильно влияет на термическое поведение комплекса.

Для идентификации состава полученных соединений проводили масс-спектральный анализ на серийном аналитическом квадрупольном масс-спектрометре Thermo Scientific DSQII с системой прямого ввода образца Thermo Scientific DIP, который показал, что в газовой фазе над комплексами свинца, марганца и кобальта находятся молекулы $Pb(Piv)_2$, (ионы $[Pb(Piv)]^+$, $[Pb]^+$), $Mn_4OPiv_6$, (ионы $[Mn_4OPiv_5]^+$, $[Mn_3OPiv_3]^+$, $[Mn_4OPiv_6]^+$) и $Co_4OPiv_6$, (ионы $[Co_4OPiv_5]^+$ , $[Co_3OPiv_3]^+$ , $[Co_4OPiv_6]^+$), соответственно.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на анализаторе TGA Q50 в токе азота (99.99 %, скорость тока азота 100 мл/мин) со скоростью нагрева 10°C/мин. Массы навесок варьировали от 4 до 13 мг. Расчет состава исходного соединения проводили по полученным ТГ-кривым.

В результате проделанной работы показано, что в интервале температур 25-400°С пивалат свинца(II) разлагается в три стадии через промежуточные соединения вида $xPb(Piv)_2 \cdot yPbO$ до оксида свинца PbO.

Термическое разложение комплексов кобальта дает в конечном счете оксид кобальта(II), но ТГ- кривые комплексов кардинально различаются в зависимости от способа получения. Кривая пересублимированного $Co_4OPiv_6$ имеет одностадийную потерю массы, в то время как для высушенных под вакуумом образцов наблюдаются три процесса. Известные составы исходного и конечного пересублимированного оксопивалата кобальта и проведенные расчеты позволили представить его термическое поведение в виде двух одновременно протекающих реакций сублимации и разложения. Три стадии на ТГ-кривой высушенного под вакуумом оксопивалата кобальта можно отнести к гидролизу соединения на первой стадии, сублимации на второй и разложения $Co_4OPiv_6$ на оксид кобальта, $CO_2$ и кетон на третьей.

ТГ-исследования соединения марганца(II) показали, что процесс его термического разложения протекает практически в одну стадию и конечным продуктом является оксид марганца(II). Учитывая низкую температуру начала термического разложения, допустили, что потеря массы связана главным образом с процессом гидролиза гидратированного пивалата марганца.

Таким образом, термическое поведение синтезированных пивалатных комплексов существенно зависит от условий проведения процесса парообразования и степени гидратации. Нагрев соединений кобальта и марганца при атмосферном давлении приводит к их глубокому гидролизу с образованием в качестве конечного продукта оксида соответствующего металла. Термическое поведение гидратированных комплексов в вакууме принципиально иное, в этих условиях происходит удаление значительных количеств кристаллизационной воды, которое сопровождается незначительным гидролизом с образованием легколетучих оксопивалатов металлов $M_4OPiv_6$. Низкие значения энтальпий сублимации, высокая летучесть и мономолекулярный состав газовой фазы позволяют использовать эти комплексы в качестве прекурсоров для получения оксидных пленок и материалов в методике MOCVD.

# РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Fe – 18 % Cr

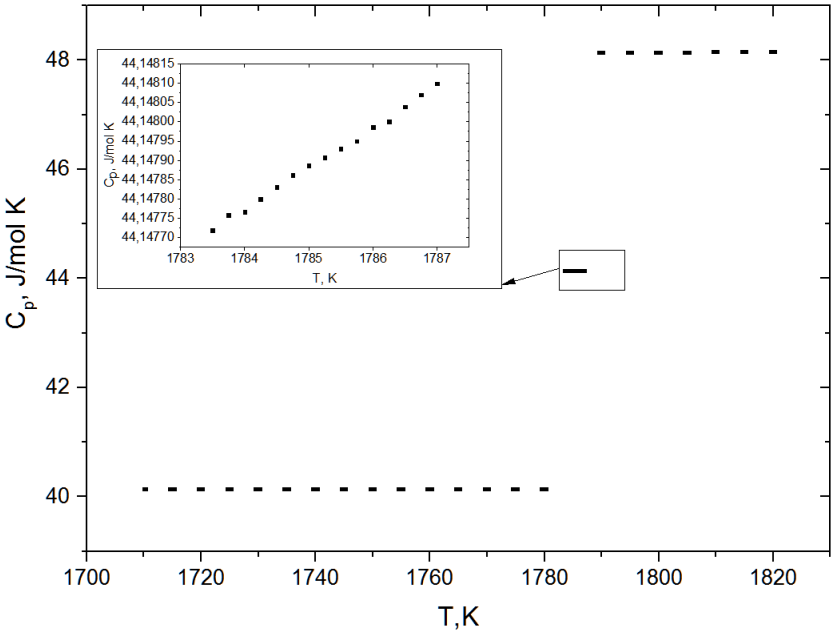
*Демидов Д.Н.* [1], *Удовский А.Л.* [1,2]

[1]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

[2]Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН

dmitrydem11@gmail.com, al-udovsky1@yandex.ru

В работе, на основании величин концентраций фаз в системе Fe - 18% Cr, вычисленных при помощи термодинамических параметров чистых компонентов [1] и известного значения критической точки ($T_c$ = 933±5 K, $x_c$ = 35±3%) на диаграмме состояния Fe - Cr, используя алгоритм, основанный на методе площадей Максвелла, рассчитаны температурные зависимости основных термодинамических величин, а также зависимость изобарной теплоемкости от температуры. Изобарная теплоёмкость в однофазной твёрдой области вычислялась исходя из модели Дебая, используя линейное приближение концентрационной зависимости термодинамических величин в системе Fe – Cr. Для однофазной жидкой области, для расчётов использовалась модель теплоёмкости Эйнштейна. В двухфазной области изобарная теплоёмкость рассчитывалась исходя из соотношения:




$$C_p^{\alpha+\beta}(x,T) = \alpha C_P^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta C_P^{\beta}(x^{\beta}) + T\left\{\alpha\left(\frac{\partial x^{\alpha}}{\partial T}\right)^2\left(\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x^2}\right) + \beta\left(\frac{\partial x^{\beta}}{\partial T}\right)^2\left(\frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial x^2}\right)\right\}$$

1. A.T. Dinsdale. SGTE data for pure elements // Calphad . – 1991 . – 15(4) . – pp. 317-425

# $^{13}$C ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ИМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА

*Дикун А.М., Редько А.Н., Анищенко В.Н., Рыбаченко В.И., Чотий К.Ю.*.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины
amdykun@gmail.com

Иминопроизводные госсипола – соединения на основе природного полифенола. Известно, что соединения этого класса проявляют выраженную биологическую активность. Однако, для исследования биологической активности и факторов, влияющих на неё, необходимо изучить строение иминопроизводных госсипола.

С помощью $^{13}$C ЯМР спектроскопии и квантовой химии нами изучено строение и таутомерия ряда оснований Шиффа госсипола (рис. 1).

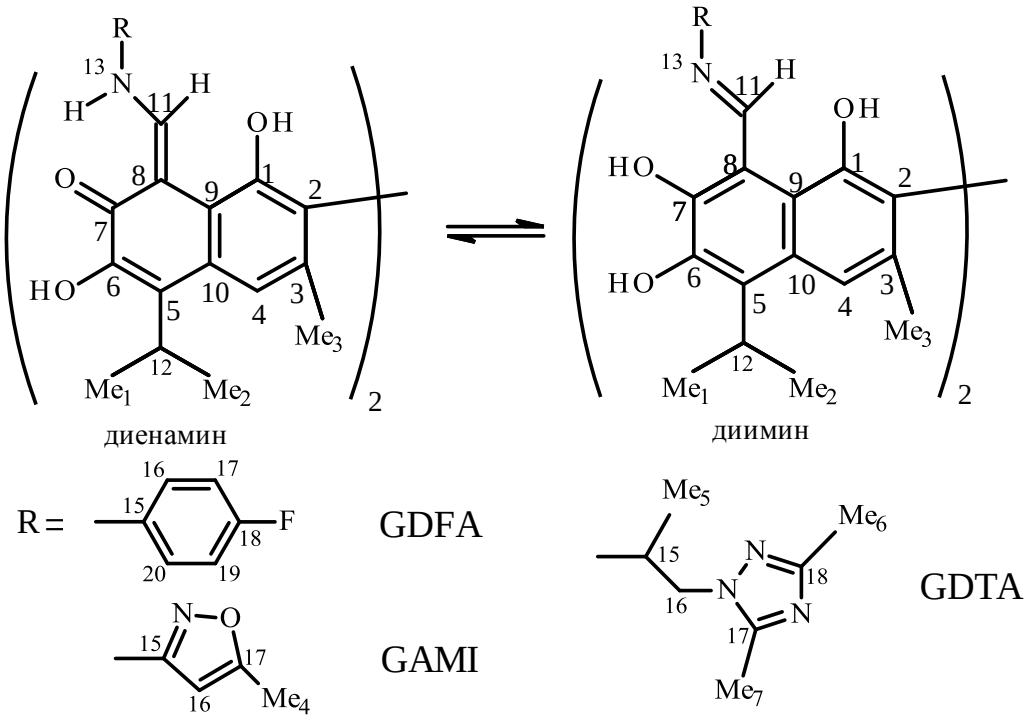



Рисунок 1. Структура таутомеров и нумерация атомов оснований Шиффа госсипола (Me = $CH_3$).

Иминопроизводные госсипола могут существовать в растворах в двух таутомерных формах: диенаминной и дииминной. В таблице 1 приведены химические сдвиги ядер атомов углерода изученных соединений в растворе DMSO d6.

Табл. 1. Химические сдвиги (м.д.) ядер атомов углерода GDFA, GAMI, GDTA в DMSO d6 (нумерация согласно рис.1.).

| Номер атома углерода | Химические сдвиги δ, м.д. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | GDFA (диенамин) | GAMI (диимин) | GAMI (диенамин) | GDTA (диенамин) |
| Me(1-3) | 20,3 | 21,0 | 21,0 | 20,3 |
| Me(4) | – | 12,1 | 12,1 | – |
| Me(5) | – | – | – | 25,5 |
| Me(6) | – | – | – | 13,5 |
| Me(7) | – | | | 11,1 |
| C(1) | 150,2 | 146,7 | 150,3 | 153,0 |
| C(2) | 127,8 | 115,5 | 115,5 | 120,0 |
| C(3) | 136,4 | 135,8 | 135,8 | 131,4 |
| C(4) | 121,2 | 112,6 | 112,6 | 115,6 |
| C(5) | 128,9 | 125,6 | 125,6 | 126,9 |
| C(6) | 146,2 | 139,2 | 145,8 | 146,1 |
| C(7) | 173,7 | 155,5 | 175,4 | 172,1 |
| C(8) | 105,7 | 108,4 | 106,9 | 103,3 |
| C(9) | 119,9 | 121,0 | 121,0 | 116,6 |
| C(10) | 132,5 | 123,8 | 123,8 | 127,0 |
| C(11) | 153,9 | 167,9 | 153,7 | 158,7 |
| C(12) | 26,7 | 26,2 | 26,2 | 26,6 |
| C(15) | 136,4 | 162,7 | 162,7 | 52,2 |
| C(16) | 117,2 | 94,2 | 94,2 | 56,6 |
| C(17) | 119,8 | 168,2 | 168,2 | 161,2 |
| C(18) | 159,8* | – | – | 149,7 |
| C(19) | 119,8 | – | – | – |
| C(20) | 117,2 | – | – | – |

* – в спектре наблюдается расщепление сигнала C(18) вследствие спин-спинового взаимодействия с атомом фтора; $^{1}J(C, F)=243$ Гц.

Для интерпретации экспериментальных $^{13}C$ ЯМР спектров был проведен квантово-химический расчет. Оптимизацию геометрий провели с помощью программного пакета NWChem-6.1 Расчет величин химических сдвигов выполнили в приближении GIAO-B3LYP/6-31G(d).

Анализ данных $^{13}C$ ЯМР спектров свидетельствует, что основания Шиффа GDFA и GDTA существуют в диенаминной таутомерной форме, а основание Шиффа GAMI одновременно в двух таутомерных формах: диенаминной и дииминной.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ РАДИОНУКЛИДНЫХ АГЕНТОВ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

*Дикусар Е.А.1, Стёпин С.Г.2*

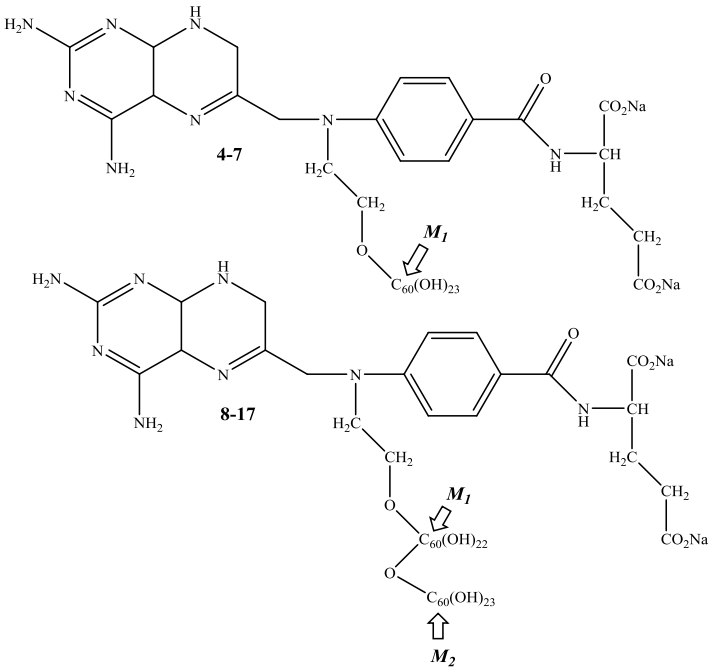
[1] Институт физико-органической химии НАН Беларуси

[2] Витебский государственный медицинский университет

dikusar@ifoch.bas-net.by, stepins@tut.by

Для терапевтического уничтожения онкологических новообразований обычно применяют химиотерапию или лучевую терапию, а в изотопной медицине – вводят в опухоль соответствующие короткоживущие радионуклиды ($^{59}Fe$, $^{90}Y$, $^{95}Zr$, $^{114*}In$, $^{147}Eu$, $^{148}Eu$, $^{155}Eu$, $^{170}Tm$, $^{188}Re$, $^{210}Po$, $^{222}Rn$, $^{230}U$, $^{237}Pu$, $^{240}Cm$, $^{241}Cm$, $^{253}Es$). Является актуальным изучение, в том числе и методом квантово-химического моделирования, возможности применения нуклидов и радионуклидов для диагностики и терапии онкологических заболеваний, нанокапсулированных во внутренние полости производных бакминстерфуллеренолов. Производные бакминстерфуллеренолов-$C_{60}$ являются идеальными контейнерами для нанокапсулирования и адресной доставки радионуклидов, в частности, $^{210}Po$, $^{222}Rn$ и др. в целевые клетки-мишени. Для повышения эффективности этих препаратов, представляется перспективным введение в состав их молекул структурных фрагментов природного происхождения, например, эстрона, холестерина, хлорофилла, углеводов, пептидов и др. Ранее мы сообщали о моделировании бисфуллереновых и бисфуллереноловых эндоэдрических радионуклидных кластерных систем, содержащих щелочные металлы (*Li, Na, K, Rb, Cs,Fr*) и галогены (*F, Cl, Br, I, At*).

В данном сообщении представлены результаты квантово-химического DFT-моделирования строения и электронной структуры фуллереноловых эндоэдрических, содержащих радионуклиды ($^{59}Fe$ **1**, $^{210}Po$ **2**, $^{222}Rn$ **3**), кластерных систем, изученных с целью разработки новых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований **5-7, 9-17**, что является актуальным для дальнейшего развития ядерной медицины. Для повышения эффективности данных препаратов перспективным является введение в состав их молекул структурных фрагментов известных лекарственных форм, например, антиметаболита (аналога фолиевой кислоты) – метотрексата (*Methotrexate*) (Рис. 1). Были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты производных фуллеренола $C_{60}$ (методом DFT с применением уровня теории B3LYP/MIDI) по программе GAMESS. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров до достижения минимумов полных электронных энергий.




**4-7:** $\boldsymbol{M_1}$ – «0» (**4**); $\boldsymbol{M_1} = {}^{Fe^{59}}$ (**5**), ${}^{Po^{210}}$ (**6**), ${}^{Rn^{222}}$ (**7**); **8-17:** $\boldsymbol{M_1}$ и $\boldsymbol{M_2}$ «0» (**8**); $\boldsymbol{M_2}$ – «0», $\boldsymbol{M_1} = {}^{Fe^{59}}$ (**9**), ${}^{Po^{210}}$ (**10**), ${}^{Rn^{222}}$ (**11**); $\boldsymbol{M_1}$ – «0», $\boldsymbol{M_2} = {}^{Fe^{59}}$ (**12**), ${}^{Po^{210}}$ (**13**), ${}^{Rn^{222}}$ (**14**); $\boldsymbol{M_1} = \boldsymbol{M_2} = {}^{Fe^{59}}$ (**15**), ${}^{Po^{210}}$ (**16**), ${}^{Rn^{222}}$ (**17**)

Рис. 1 − Схема построения эндоэдрических бакминстерфуллереноловых кластеров **4-17**

Расчеты показали, что термодинамическая устойчивость эндоэдрических Po и Rn содержащих систем $C_{60}$ **6, 7, 10, 11, 13, 14, 16, 17** на ~32−254 кДж/моль ниже, чем устойчивость систем, состоящих из «пустых» кластеров $C_{60}$ **4, 8** и составляющих их изолированных компонентов **2, 3**. Устойчивость Fe содержащих систем **5, 9, 12, 15** оказалась выше на ~218−466 кДж/моль, чем устойчивость составляющих их изолированных компонентов **1, 4, 8**. Это обусловлено выигрышем в энергии благодаря образованию ковалентных связей C−Fe внутри фуллереноловых сфер этих соединений. На основании полученных расчетов были сделаны выводы об их устойчивости и возможности практического конструирования радионуклидных агентов такого типа [1].

*Работа выполнена в рамках ГПНИ 15 «Конвергенция» и «Нанотех 2.55».*

**Список использованной литературы**

1. Nanotargeted Radionuclides for Cancer Nuclear Imaging and Internal Radiotherapy / Ting G., Chang C.-H., Wang H.-E., Lee T.-W. // Journal of Biomedicine and Biotechnology. 2010. Vol. 2010. Article ID 953537. 17 p. doi:10.1155/2010/953537.

# ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИЗИСА КЛЕТОЧНЫХ СУБСТРАТОВ

*Еремеев Н.Л., Тишков В.И., Левашов П.А.*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет
nleremeev@gmail.com

Традиционно используемое в ферментативной кинетике уравнение Михаэлиса-Ментен:

$$v = \frac{k_{\text{кат}}[\text{E}]_{\text{o}}[\text{S}]_{\text{o}}}{K_{\text{m}} + [\text{S}]_{\text{o}}} \qquad (1)$$

постулирует гиперболическую зависимость скорости реакции от концентрации субстрата и прямо пропорциональное возрастание скорости при увеличении концентрации фермента. Как неоднократно было показано различными исследователями, зависимость скорости ферментативного лизиса клеток микроорганизмов от концентрации субстрата обычно подчиняется уравнению Михаэлиса-Ментен и может быть обработана в двойных обратных координатах Лайнуивера-Берка с получением величин $K_{\text{m}}$ и $V_{\text{max}}=k_{\text{кат}}[\text{E}]_{\text{o}}$. В то же время линейное возрастание скорости от концентрации фермента наблюдается только при относительно малых концентрациях литического агента. При широком варьировании концентраций фермента эта зависимость $v([\text{E}]_{\text{o}})$ также приобретает гиперболический характер и может быть спрямлена в двойных обратных координатах. Таким образом, реально наблюдаемая взаимосвязь между скоростью ферментативного лизиса клеточных субстратов и концентрациями реагентов выражается произведением двух гиперболических функций:

$$v = \left(\frac{V_{\text{max,E}}[\text{S}]_{\text{o}}}{K_{\text{m,S}} + [\text{S}]_{\text{o}}}\right)\left(\frac{V_{\text{max,S}}[\text{E}]_{\text{o}}}{K_{\text{m,E}} + [\text{E}]_{\text{o}}}\right) = \frac{k'_{\text{кат}}[\text{E}]_{\text{o}}[\text{S}]_{\text{o}}}{K'_1[\text{E}]_{\text{o}} + K'_2[\text{S}]_{\text{o}} + [\text{E}]_{\text{o}}[\text{S}]_{\text{o}} + K'_3} \qquad (2).$$

Подобные кинетические эффекты, по-видимому, связаны со специфическими особенностями процесса лизиса клеток. Так, вначале литические ферменты сорбируются на клеточной стенке бактерий. Гидролиз пептидогликана вызывает образование небольшого количества пор, через которые цитоплазма вытекает из клеток в результате осмотического шока. Таким образом, при ферментативном лизисе можно выделить два характерных момента – наличие стадии сорбции фермента на клеточной стенке и относительно малое количество образующихся в результате гидролиза пор. В настоящей работе мы рассматриваем две формально-кинетические модели, позволяющие теоретически получить совпадающие с экспериментальными зависимости скорости лизиса от концентраций реагирующих веществ.

Модель 1. Субстрат (клеточная стенка) имеет центры непродуктивной ($\text{P}_{\text{n}}$) и продуктивной ($\text{S}^*$), приводящей к лизису, сорбции.

1. Непродуктивная сорбция $E + P_n \underset{}{\overset{K_j}{\rightleftharpoons}} EP_n$ 2. Лизис $E + S^* \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES^* \xrightarrow{k_2}$

В этом случае v = $k_2[ES^*]$, величина $[ES^*]$ определяется с использованием выражения для изотермы Лэнгмюра:

$$[ES^*] = \frac{X_m K_a [S^*]_o [E]}{1 + K_a [E]} \quad (3).$$

Здесь $K_a = k_1/(k_{-1} + k_2)$, $[S^*]_o$ – начальная концентрация центров продуктивной сорбции, [E] – текущая концентрация фермента в растворе, $X_m = [E_a]_{max}/[S^*]_o$, $[E_a]_{max}$ – максимально достижимая концентрация адсорбированного фермента на единицу концентрации центров продуктивной сорбции, текущую концентрацию фермента выражают из уравнения материального баланса. В предположении о том, что сорбция фермента невелика ($[E]\sim[E]_o$) и концентрация непродуктивных центров сорбции много больше концентрации продуктивных ($[P_n]_o >> [S^*]_o$, т.е. $[P_n]\sim[S]_o$, где $[S]_o$ - начальная концентрация субстрата) итоговое уравнение скорости реакции может быть записано в виде уравнения (2), где $k'_{кат} = k_2 X_m \lambda / K_j$, $\lambda = [S^*]_o/[S]_o$, $K'_1 = 1/K_j$, $K'_2 = 1/K_a$, $K'_3 = (X_m[S^*]_o/K_j + 1/K_a K_j)$.

Модель 2. Первая стадия процесса – неспецифическая сорбция молекулы фермента на поверхность клеточной стенки, вторая – ферментативная реакция между сорбированным ферментом и критическими центрами субстрата $S^*$ в двумерном пространстве.

1. Сорбция фермента $E + S \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} E_a$ 2. Лизис в двумерном пространстве $E_a + S^* \underset{}{\overset{K_S}{\rightleftharpoons}} ES^* \xrightarrow{k_2}$

Если поверхностная концентрация сорбированного фермента $[E]_a$ много больше концентрации критических центров $[S^*]_o$, то уравнение скорости лизиса в двумерном пространстве принимает вид:

$$v = \frac{k_2 [E]_a [S^*]}{K_S + [E]_a} \quad (4)$$

Величина $[E]_a$ выводится на основе уравнений материального баланса по ферменту и субстрату с использованием константы адсорбции $K_a$. В предположении о том, что поверхностная концентрация критических центров $[S^*]$ много меньше общего числа сорбционных участков, итоговое уравнение скорости реакции также принимает вид уравнения (2), где $k'_{кат} = k_2 \Delta_{s*} [S^*]_o$, $K'_1 = K_S/\Delta_s$, $K'_2 = K_S/\Delta_e$, $K'_3 = K_S K_a/\Delta_s \Delta_e$; $\Delta_{s*}$, $\Delta_s$, $\Delta_e$ – переходные коэффициенты от поверхностных концентраций к объемным.

Различить предложенные модели возможно при изучении закономерностей сорбции фермента на клетках – в первом случае постулируется наличие двух типов связывающих фермент центров, во втором сорбция фермента должна носить мономодальный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 15-14-00012 «Исследование бактериолитической активности интерлейкина-2»).

# ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЖИДКОСТЯХ ИЗ ДАННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

*Ефимов П.В., Киселёва А.В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина
pavel.v.efimov@karazin.ua

Среди количественного описания транспортных свойств жидких систем особую роль играют феноменологические коэффициенты диффузии. Несмотря на значительный прогресс в экспериментальном определении этих параметров, актуальным остается теоретическое описание процесса диффузии на молекулярном уровне. Существующие теоретические уравнения коэффициентов диффузии, представляет модификации нескольких парадигм молекулярного движения. Во многих подходах используются подгоночные, полуэмпирические или недостаточно теоретически обоснованные параметры уравнений.

В данной работе предложено использовать бинарный перекрестный коэффициент относительной диффузии (первый индекс коэффициента диффузии соответствует растворителю, второй - растворенному веществу)

$$\chi_{AB} = ln\frac{D_{AB}\cdot D_{BA}}{D_{AA}\cdot D_{BB}}.$$

По литературным данным рассчитано 72 коэффициента $\chi$ для 29 растворителей при различных температурах. Были использованы коэффициенты диффузии при бесконечном разведении и коэффициенты самодиффузии неэлектролитов Среднее значение $\chi$ по выборке близко к нулю, размах порядка ±1. Анализ величины $\chi$ показывает зависимость от природы соответствующей пары растворителей. Так, например, в смесях спиртов или н-алканов $\chi\approx0$, для водных систем $\chi<0$, для многих апротонных смесей $\chi>0$. Таким образом, величина $\chi$ может служить в качестве оценки межчастичного взаимодействия между растворителями *A* и *B*. Коэффициент $\chi$ «симметричен» относительно растворителей и учитывает их как континуальные, так и молекулярные свойства.

Коэффициент $\chi$ не связан ни с какими предположениями, тем не менее, его использование может служить простым тестом применимости теоретических предпосылок. Так, из многих гидродинамических теорий (в т.ч. Стокса-Эйнштейна) априори вытекает $\chi=0$, другие же не могут описать различие в знаках для $\chi$.

Сказанное не означает неприменимость гидродинамических подходов, а лишь подчеркивает необходимость более адекватного учета межчастичных взаимодействий. Предложенные коэффициенты $\chi$ с учетом выявленных закономерностей могут быть использованы для оценки коэффициентов диффузии в неисследованных системах.

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ В ХЛОРСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

*Желаннов А.В.* [1]*, *Селезнев Б.И.*[2]

[1]ОАО «ОКБ-Планета»

[2]Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

ZhelannovAV@okbplaneta.ru

Структуры на основе полупроводниковых нитридов – GaN, AlN и соединений AlGaN, InGaN рассматриваются как перспективные материалы для электронной и оптоэлектронной техники. Их преимущество – широкий спектр применений. На их основе можно изготавливать структуры с барьерами Шоттки для приборов силовой электроники, различные транзисторы, в том числе для СВЧ электроники [1, 2].

Разработка эффективной технологии травления этого нового полупроводникового материала относится к числу актуальных задач. В настоящей работе описаны особенности технологии травления эпитаксиальных структур нитрида галлия, выращенных на сапфировых подложках.

Эпитаксиальные слои нитрида галлия выращиваются, как правило, на непроводящих подложках сапфира или на полуизолирующих подложках карбида кремния. Использование такого рода подложек приводит к необходимости введения в технологический процесс операции травления для формирования областей под металлизацию контактов, а также формирования изоляции между элементами. Ограничения жидкостного травления для нитридов III группы вызвало значительный интерес к развитию сухих методов травления. Из всех видов сухого травления наиболее перспективным является использование источников на индуктивном ВЧ-разряде (индуктивно-связанный плазменный − ИСП источник). Такие источники позволяют создавать более плотную плазму с высокой однородностью и управляемостью.

В работе представлены результаты исследований по глубокому (более трех микрон) травлению эпитаксиальных слоев нитрида галлия. В экспериментах операции удаления слоев проводились на установке травления в индуктивно-связанной плазме.

Проведена серия экспериментов по формированию рельефа, при этом травление слоев нитрида галлия n-типа осуществлялось в индуктивно-связанной плазме в атмосфере $BCl_3/Cl_2/Ar$.

В качестве исходных образцов использовались эпитаксиальные слои GaN, выращенные методом MOCVD (химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлорганических соединений) на сапфировой подложке диаметром 2 дюйма. В работе использовались нелегированные слои нитрида галлия толщиной 1,7мкм.

При изготовлении меза-структур маска формировалась методом прямой фотолитографии по слою никеля толщиной 0,2мкм с подслоем двуокиси кремния толщиной 0,3мкм.

Травление образцов осуществлялось методом реактивно-ионного травления на установке Sentech SI-500, оснащенной источником индуктивно-связанной плазмы (ИСП) при изменении ИСП и ВЧ мощностей, при различных соотношениях газовых потоков $BCl_3/Cl_2/Ar$ и давлении в реакторе, без нагрева образцов.

Толщины слоев и профили травления контролировались с помощью профилометра (Talysurf CCI-Lite), сканирующего электронного (Hirox) и атомно-силового (NT-MDT) микроскопов.

В результате проведенных исследований установлена максимальная скорость травления GaN − 821нм/мин при ИСП и ВЧ мощностях 600 и 120Вт соответственно, расходе газовых потоков $BCl_3/Cl_2/Ar$ 60/20/10 $см^3$/мин и давлении 1,2Па, при этом маска травится со скоростью порядка 20нм/мин.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований установлены режимы травления нитрида галлия, позволяющие травить эпитаксиальные слои полупроводника на глубину более трех микрон с гладкой поверхностью и наклоном боковых стенок порядка 80°. Получены маски, защищающие поверхность GaN от длительного плазмохимического травления в атмосфере $BCl_3$: $Cl_2$:Ar.

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

***Литература***

1. Балакирев А., Туркин А. Перспективы нитрида галлия в СВЧ-электронике. Решения компании RFHIC //Электроника: НТБ .− № 4. – 2015. – С. 64-68.

2. Желаннов А.В., Федоров Д.Г., Селезнев Б.И. Диоды Шоттки на нитриде галлия //Мокеровские чтения: 5-я Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники. – М.: 21-22 мая 2014 г. – С. 29-30.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ CO-SI И PT-SI В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ С УЧЕТОМ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ

*Жердев Н.В., Захаров М.А.*

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого

bkk364@yandex.ru

При изготовлении интегральных схем, в микроэлектронике, применяют металлизацию, состоящую из нескольких слоев тонких металлов. При этом нижний слой металла должен обладать высокой адгезией как к кремнию, так и к двуокиси кремния и одновременно иметь малые значения коэффициентов растворимости и диффузии в этих металлах. Этим требованиям удовлетворяют такие металлы, как хром, титан, молибден, а также силицид платины. Силицид платины имеет большую высоту потенциального барьера с кремнием n-типа (0,82 В). Благодаря использованию силицида платины в диодах Шоттки, удается получить стурктуры с малыми обратными токами, высокими пробивными напряжениями и максимальной рабочей температурой до 200 ˚С [1].

Силициды переходных металлов применяются в качестве контактных материалов и межсоединений в сверхбольших интегральных схемах, а также для создания диодов Шоттки. Для того, чтобы увеличить подвижность, важный фактор в субмикронной технологии, к кремнию в пару нужен переходной металл, по параметрам кристаллической решетки равной кремнию. Например, соответствие параметров решетки между Si и $CoSi_2$ составляет 98,78%. Из-за тонкого слоя полупроводника, (толщина менее 0,5 мкм), увеличивается быстродействие схем из-за уменьшения паразитных емкостей. Наибольший интерес вызывает дисцилицид кобальта $CoSi_2$, пленки которого имеют низкое удельное сопротивление (15 мкОм·см), высокую термостабильность, хорошую адгезию [2]. Гетероструктуры дисилицида кобальта являются перспективными для микро- и наноэлектроники. Таким образом, исследование этих систем представляет актуальную и важную задачу микро- и наноэлектроники.

Целью данной работы является теоретическое исследование диаграмм состояния Co-Si и Pt-Si в рамках обобщенной решеточной модели (ОРМ).

Пользуясь методикой, описанной в работе [3], был произведен расчет фазовых равновесий в системе Pt-Si (см. рис.1) и выполнена оценка погрешностей результатов моделирования.

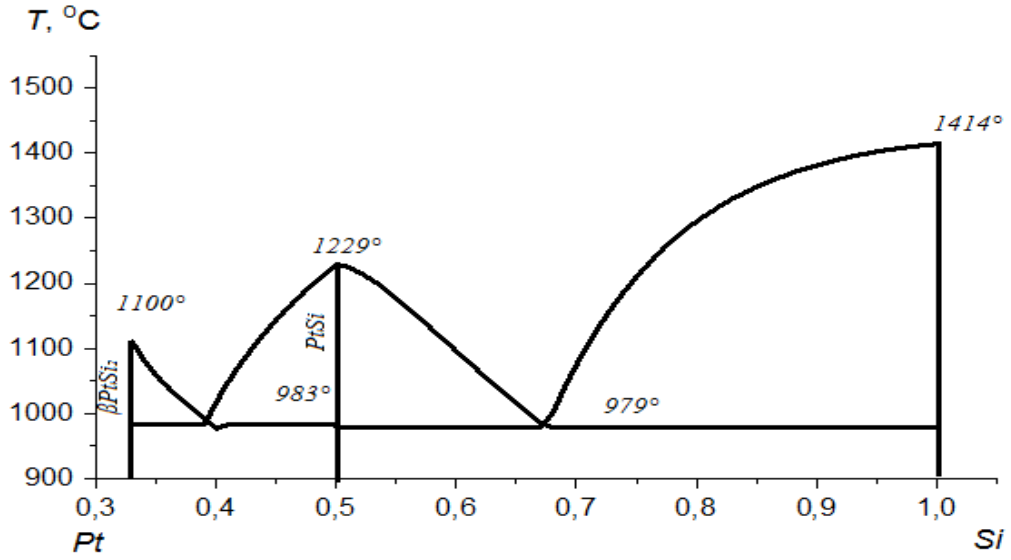



Рисунок 1 – Диаграмма состояния Pt-Si

Аналогичным образом была рассчитана диаграмма состояния Co-Si. Результаты расчетов диаграмм состояния соответствуют экспериментальным данным.


1. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС/ Пер. с англ. В.В. Баранов. – М.: Мир, 1986. – 176 с.
2. Гельд П.В. Силициды переходных металлов четвертого периода / П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. – М.: Металлургия, 1971. – 584 с.
3. Захаров М.А. Термодинамика бинарных растворов эвтектического типа с промежуточными фазами постоянного состава // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 12. С. 2204-2208.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ

*Заворотнев Ю.Д.* [1], *Захаров А.Ю.* [2], *Метлов Л.С.* [1,3]

[1]ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»,
[2]Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого
[3]Донецкий национальный университет
lsmet@fti.dn.ua

Пусть в модельном кристалле с дислокациями при понижении температуры имеет место структурный, который может быть как первого, так и второго рода. Рассмотрим поведение соответствующего параметра порядка (ПП) вблизи и вдали от этих фазовых переходов при наложении винтового крутящего упругого момента вдоль оси OZ. При таком воздействии не происходит какой либо фазовый переход, но возникает пространственная периодическая спиральная структура. В силу наличия взаимодействия между структурным ПП и дефектами наложение упругой деформация кручением должно оказать воздействие и на плотность дислокаций. Предположим, что симметрия кристалла разрешает существование инвариантов Лифшица. Тогда, в рамках феноменологической теории Ландау плотность неравновесного термодинамического потенциала запишется в виде [1,2]:

$$\Phi = \frac{\beta_1}{2}q^2 + \frac{\beta_2}{4}q^4 + \frac{\beta_3}{6}q^6 - \gamma_1 M^r\left(q_x\frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y\frac{\partial q_x}{\partial z}\right) +$$

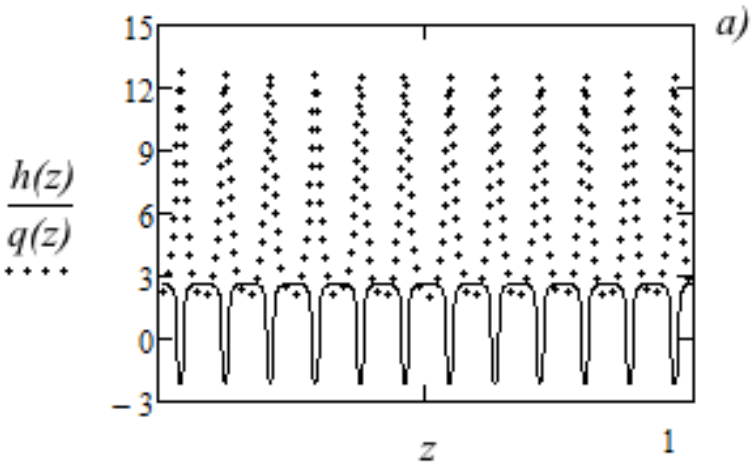
$$+\gamma_2 M^s\left(\left(\frac{\partial q_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2\right) + \gamma_3 q^2 h + \gamma_4 q^2 h^2 + \gamma_5\left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)^2 + \qquad (1)$$

$$+\varphi_1 h + \frac{\varphi_2}{2}h^2 + \frac{\varphi_3}{3}h^3 + \frac{\varphi_4}{4}h^4$$

где $\beta_i, (i=1,2,3)$, $\gamma_i (i=1-5)$, $\varphi_i (i=1-4)$- феноменологические коэффициенты; $h, q$ - дефектный и структурный ПП соответственно; $M$ - модуль крутящего момента; $r, s$ - показатели степеней, величины которых, согласно результатам работы [1], $r=6, s=2$. Слагаемые с коэффициентами $\gamma_3, \gamma_4$ описывают различные виды взаимодействий двух ПП. Случай $\gamma_5 = 0$ описывает равномерное распределение дефектов в кристалле, в противном случае имеет место пространственное изменение соответствующего ПП. В нашей модели описание магнитной спиральной структуры [3] распространено на случай кристаллической структуры, возникающей при интенсивной пластической деформации кручением. Слагаемые с пространственными производными описывают винтовую деформацию (несоразмерная длиннопериодическая спиральная структура)

и содержат пропорциональный моменту множитель, т.е. при $M = 0$ отсутствует пространственная спиральная структура. Следует отметить, константы $\varphi_i$ (i=1,…,4) не зависят от температуры, т.к. отсутствует фазовый переход по температуре с образованием дислокаций. Соответствующая система дифференциально-алгебраических уравнений Эйлера решалась численно.

Рассмотрены случаи однородного и неоднородного распределений дефектов. В первом случае появляются пространственные амплитудные и частотные модуляции как структурного ПП $q(z)$, так и плотности дислокаций $h(z)$. Наиболее интересным, на наш взгляд, является поведение этих величин при структурном фазовом переходе первого рода и однородном первоначальном распределении плотности дислокаций. В этом случае появляются области с нефизическими отрицательными решениями для $h(z)$. В таких областях при невысокой концентрации плотность дислокаций должна быть равна нулю. Это означает появление бездислокационных зон и создание дефектной решетки. Необходимо отметить, что изменение концентрации происходит очень резко, что приводит к появлению структуры типа доменной с тонкими стенками и однородной плотностью в большем промежутке. При уменьшении модуля взаимодействия размеры бездефектных зон уменьшаются. Увеличение количества дефектов приводит к росту постоянной составляющей (сдвиг кривой $h(z)$ вверх) и уменьшению пространственной длины бездефектных областей. При положительном знаке взаимодействия ($\gamma_3 > 0$) решение для $h(z)$ во всех пространственных точках всегда физично. Следовательно, в этом случае возникает только пространственно осциллирующее распределение дефектного ПП




[1] L. S. Metlov. Physical Review E **90**, 022124 (2014).

[2] Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinska, V.N. Varyukhin, O.Yu. Popova. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **349**, 244 (2014).

[3] И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ **46**, 1420 (1964).

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ КАК МОДЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН

*Зайцев И.С., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.*

ФГОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К. И. Скрябина», Россия

szaitsev@mail.ru

Создание и исследование супрамолекулярных наноразмерных структур (СНС) на основе липидов и краун-эфиров – это одно из современных и активно развивающихся направлений на «стыке» супрамолекулярной и физико-органической химии [1-3]. Началось все с изучения связывания катионов щелочных и щелочно-земельных металлов природными и синтетическими макроциклическими лигандами [1-4], что оказалось избирательно и высокоспецифично [5-8]. Отличительной особенностью СНС является их способность к самоорганизации (присутствуют все типы взаимодействий) в пленках, мембранах, везикулах, мицеллах и т.д. [7-10].

Вначале были исследованы спектры поглощения водных растворов производного дитиакраун-эфира (ДТКЭ) и перхлоратов щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов (лития, натрия, калия, цезия, магния, кальция, стронция, бария, меди, цинка, свинца, кадмия и ртути). Получена зависимость оптической плотности раствора ДТКЭ от его концентрации ($10^{-5}$-$10^{-4}$ М). Определен коэффициент экстинкции ДТКЭ в водных растворах (9329 $М^{-1}см^{-1}$). При высокой концентрации ($10^{-3}$ М) катионов металлов, в спектрах оптического поглощения только в присутствии перхлората ртути (II) наблюдались значительные сдвиги максимумов поглощения в коротковолновую область на 29 нм, что является свидетельством селективности ДТКЭ по отношению к катионам ртути(II). Показано, что величина сдвига максимума поглощения зависит от концентрации соли. Изучены спектры абсорбции в монослоях ДТКЭ. Установлено, что сдвиг максимума поглощения монослоя ДТКЭ в присутствии солей ртути составляет 23 нм в коротковолновую область, что является дополнительным свидетельством образования комплекса между ДТКЭ в монослое и катионами ртути(II) из водной субфазы. Проведены квантово-химические расчеты, подтверждающие возможность образования комплексов между ДТКЭ и катионами ртути(II). Получены и исследованы смешанные монослои ДТКЭ с поливинилстеаратом (ПВС), оценено их взаимодействие с катионами металлов (Cu, Ni и Zn). Исследованы спектральные характеристики монослоев ДТКЭ на поверхности растворов солей. Были найдены максимумы таких спектров поглощения ДТКЭ: для Cu – 396 нм, для Ni – 388 нм, для Zn – 396 нм. Эти исследования позволили оценить взаимодействие ДТКЭ с катионами тяжелых металлов и представить его в виде следующего ряда: $Hg^{2+} >> Ag^{+} > Pb^{2+} \geq Cd^{2+} > Cu^{2+} = Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Полученные данные свидетельствуют о сильных взаимодействиях ДТКЭ с катионами тяжелых

металлов, о селективности такого взаимодействия с катионами $Hg^{2+}$. Это позволяет определить поведение ДТКЭ в СНС и делает возможным создание прототипа хемосенсора для определения ионов тяжелых металлов, в частности ртути (II), в водных растворах в концентрациях выше $10^{-5}$ М, например, в полимерных пленках ацетата целлюлозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-03-00154.

**Литература**

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.

2. Zaitsev S.Y., Sergeeva T.I., Baryshnikova E.A., Zeiß W., Möbius D., Yescheulova O.V., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. Synthesis and monolayer study of a new amphiphilic photochromic crown-ether. Materials Science and Engineering: Part C. 1999. T.8-9. C.469-473.

3. Zaitsev S.Yu., Vereschetin V.P., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V., Huesmann H., Mobius D. Photosensitive supramolecular systems based on amphiphilic crown ethers. Supramolecular Science. 1997. T.4. C.519-524.

4. Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D. Organisation in monolayers at the air-water interface of butadienyl dyes containing benzodithiacrown-ether or dimethoxybenzene. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005. T.264. №1-3. C.207-214.

5. Zaitsev S.Yu., Zarudnaya E.N., Bondarenko V.V., Maksimov V.I., Zaitsev I.S., Möbius D., Ushakov E.N., Lobova N.A., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V. Ultrathin chemosensoring films with a photosensitive bis(crown ether) derivative. Mendeleev Communications. 2008. T.18. №5. C.270-272.

6. Zaitsev S.Y., Vereschetin V.P., Baryshnikova E.A., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V., Huesmann H., Mobius D. Photosensitive and ionoselective properties of the amphipilic crown-ether dye in monolayers. Thin Solid Films. 1998. T.327-329. C.821-823.

7. Zaitsev S.Yu., Kozhevnikov N.M., Barmenkov Yu.O., Lipovskaya M.Yu. Kinetics of dynamic hologram recording in polymer films with immobilized bacteriorhodopsin. Photochemistry and Photobiology. 1992. T.55. C.851.

8. Зайцев С.Ю., Милосердов А.И. Вопросы физико-химической биологии в ветеринарии. Сборник научных трудов. ред. Воронин Е. С. Москва, 2003.

9. Zaitsev S.Yu, Sergeeva T.I, Baryshnikova E.A, Gromov S.P, Fedorova O.A, Alfimov M.V, Hacke S., Möbius D. Anion-capped benzodithia-18-crown-6 styryl dye monolayers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. T.198-200. C.473-482.

10. Turshatov A.A., Semchikov Yu.D., Ryzhkina I.S., Pashirova T.N., Melnikova N.B., Möbius D., Zaitsev S.Yu. Interaction of monolayers of calix[4]resorcinarene derivatives with copper ions in the aqueous subphase. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2004. T.240. №1-3. C.101-106.

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ ЛИПАЗ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Зайцев С.Ю.*

ФГБОУ ВО МГАВМиБ - МВА им. К.И. Скрябина, Москва, Россия

szaitsev@mail.ru

Создание функциональных супрамолекулярных полимерных систем (СПС) с нуклеиновыми кислотами, мембранными белками, другими биополимерами имеют как фундаментальное, так и прикладное значение [1]. Такие системы могут служить как для моделирования биологических мембран, так и для создания новых бионаноматериалов для физико-химической биологии, молекулярной фотоники и электроники, биотехнологии и биомедицины [2-5]. В процессе развития наших исследований различные липиды и их производные, поверхностно-активные мономеры (ПАМ) и полимеры, мембранные белки и ферменты были изучены как структурно-функциональные компоненты таких СПС (несколько примеров упомянуты ниже и детально описаны в монографиях и обзорах [6-10]). Например, изучение активности липаз в СПС на основе разнозаряженных полиэлектролитов представляется актуальным и важным с учетом их широкого использования в медицине, биотехнологической и пищевой промышленности. Главными достоинствами иммобилизации в СПС являются повышение устойчивости ферментов к денатурирующим агентам и придание им заданных технологических свойств, в том числе возможности повторного использования и легкости выделения из реакционной смеси.

Целью данной работы являлось исследование изменения ферментативной активности липаз из поджелудочной железы свиньи и липазы из гриба *Mucor javanicus* в присутствии полиэлектролитов полистиролсульфоната натрия (ПСС) и полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПАМА).

Активность этих липаз была измерена с помощью метода потенциометрического титрования в присутствии ПАМА и ПСС в соотношениях липаза: полимер от 1:1 до 1:100 при pH 7,0 и 25ºС. Наивысшая ферментативная активнось липазы из поджелудочной железы свиньи наблюдалась при соотношении липаза: ПАМА 1:10 (94%). В случае ПСС максимальная активность панкреатической липазы наблюдалась при соотношениях 1:10 и 1:100 и составила 117 и 115%, соответственно.

Постепенное увеличение активности липазы из гриба *Mucor javanicus* (от 96% до 116%) наблюдалось в присутствии ПАМА при увеличении относительной концентрации полимера (от 1:1 до 1:100). Наибольшая активация липазы (152%) наблюдается в присутствии ПСС при соотношении полимер : липаза=1:1. Таким образом, липаза из гриба *Mucor javanicus* представляется более перспективной для дальнейшего

использования в связи с ее более высокой активностью в СПС, а также большей устойчивостью к действию денатурирующих агентов.

Полученные результаты важны для оптимизации биотехнологических и биохимических процессов с использованием иммобилизованных ферментов (их практическая значимость подтверждена заявками на патентами по способам получения иммобилизованной липазы).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-29-0119офи_м.

**Литература**

1. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз. Концепции и перспективы для бионанотехнологий. М.: ЛЕНАНД, 2010. 208 с.
2. Зайцев С.Ю. Биологическая химия: от биологически активных веществ до органов и тканей животных. М.:ООО «ЗооВетКнига», 2017, в печати.
3. Zaitsev S. Yu. Dynamic surface tension measurements as general approach to the analysis of animal blood plasma and serum. Advances in Colloid and Interface Science. 2016. V.235, P.201–213.
4. Зайцев С.Ю. *Супрамолекулярные системы на границе раздела фаз как модели биомембран и наноматериалы* Дон: Норд-Компьютер 2006, 189 с.
5. Zaitsev S.Yu., Kozhevnikov N.M., Barmenkov Yu.O., Lipovskaya M.Yu. Kinetics of Dynamic Hologram Recording in Polymer Films with Immobilized Bacteriorhodopsin Photochemistry & Photobiology. 1992. V.55 N.6 P.851-856.
6. Scheller F.W., Schubert F., Neumann B., Pfeiffer D., Hintsche R., Drasfeld I., Wollenberger U., Renneberg R., Warsinke A., Johamson G., Skoog M., Yang X., Bogdanovskaya V., Buckmann A., Zaitsev S.Yu. Second generation biosensors. Biosensors and Bioelectronics. 1991. T. 6. C. 245.
7. Generalova A.N., Marchenko S.B., Gorokhova I.V., Miller R., Gurevich I.V., Tsarkova M.S., Maksimov V.I., Zaitsev S.Yu. Advantages of interfacial tensiometry for studying the interactions of biologically active compounds Colloids and Surfaces A. 2007. Vol. 298. P. 88–93.
8. Zaitsev S.Yu. Polymeric Langmuir Films with Glucose Oxidase as Prototype Biosensors Sensors & Actuators. - 1995. - V.24-25. - P.177-179.
9. Зайцев С. Ю., Конопатов Ю. В. Биохимия животных. Фундаментальные и клинические аспекты (2-е изд.) С.-Петербург: Лань. 2005. – 384 с.
10. С. Ю. Зайцев *Мембранные структуры на основе синтетических и природных полимеров* Москва: ФГОУ ВПО МГАВМиБ 2006, 190 с.

# О НЕКОТОРЫХ ОШИБКАХ, ТРУДНОСТЯХ И ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

*Зарайский А.П.*

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

azarskif@mail.ru; ipocc.dn@yandex.ru

К концу 19-го – началу 20-го столетия термодинамика утвердилась в двух своих ветвях, нативной для неё феноменологической, которая включала в себя как основополагающую часть химическую термодинамику, и, с укреплением атомистики, ветви, обязанной своим существованием разнообразным статистическим подходам. Оба направления плодотворно воплотились в качестве важнейшего раздела физики, можно сказать, её ядра, и дали начало развитию квантовой теории, многих пограничных областей науки, новых технологий, гуманитарной сферы. Но это прагматическая сторона науки.

Не менее важно иметь чёткое внутреннее построение такой плодотворной и перспективной главной части физики, важнейшей науки о природе в лице термодинамики. Рассмотренные ниже примеры, однако, характерны своим отдалением от такого идеала.

Рассмотрим вначале такую пропедевтическую максиму Клаузиуса, которая в том или ином виде часто присутствует в учебниках, пособиях и монографиях[1−6]. «Теплота не может переходить от холодного тела к нагретому без компенсации». Отбросив последние два слова, мы получим в сущности краткую формулировку второго начала термодинамики. Что добавляют к нему эти два слова? Что с компенсацией такой переход теплоты возможен, и такая краткая формулировка неверна? Но против этого восстаёт весь наш опыт. Значит, всё-таки и с компенсацией теплота к более нагретому телу от более холодного не передаётся.

Возможно, такая формулировка была первой и последней данью великого Клаузиуса теории теплорода, противником которой он был. Но, как показал более чем столетний опыт, когда закладываются основы новой и достаточно трудной области знаний, нарушение логики чревато* недопониманием. Вначале по *определению* теплота идёт от горячего тела и невольно задумаешься: что за теплота и как может идти в обратном направлении? В качестве примера приводят «холодильный», обратный цикл Карно, тепловые насосы. Но *отождествлять* в качественном отношении теплоту, передаваемую по нижней изотерме от холодильника к рабочему телу, с теплотой, отдаваемой рабочим телом по верхней изотерме, по-видимому, не следует. Теплота, отдаваемая идеальному газу (рабочему телу) *исчезает* уже на нижней изотерме, превращаясь в работу расширения. При адиабатном сжатии за счёт работы внешнего источника газ разогревается, и на переходе к верхней изотерме начинает отдавать тепловую энергию при сжатии. Краткая формулировка второго закона

соблюдается на каждой стадии холодильного цикла Карно. Говорить можно не о передаче или переходе теплоты от холодного тела к горячему, а о *преобразовании* теплоты в работу, и двустадийно (по адиабате и изотерме) работы сжатия в теплоту.

На основе рассмотрения упрощённой системы - идеального газа тождественных частиц автором было показано [7], что съёмные перегородки при появлении в системе уменьшают энтропию. Этот вывод, вероятно, не встретил возражений в литературе. Более того, он находится в согласии с недавними утверждениями, что смешение газовых порций тождественных частиц, находящихся в одинаковых условиях, приводит к увеличению энтропии [8-10] (статистический подход). Заключение, что феноменологическая и статистическая термодинамика здесь находятся в противоречии, обсуждается наряду с утверждениями об энтропии в [11].

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кричевский, И. Р. *Понятия и основы термодинамики*. Изд. 2-е (М.: Химия, 1970).

[2] Квасников, И. А. *Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика*: Учебное пособие. Изд. 2-е (М: Едиториал УРСС, 2002).

[3] Morowitz, H., J. *Entropy for Biologists: An Introduction to Thermodynamics* (Acad. Press, Inc., 1970).

[4] Pesic, P., *Seeing Double Shared Identities in Physics, Philosophy, and Literature*. (The MIT Press, 2002)

[5] Ben-Naim, A. *Entropy demystified: the second law reduced to plain common sense*. (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007).

[6] Pross, A. *What is Life? How Chemistry Becomes Biology*. (Oxford University Press, 2012).

[7] Зарайский, А. П. Перегородки в термодинамике и тождественные частицы. Сб. докл. V Междунар. науч. конф. «Химическая термодинамика и кинетика»: г. Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г. (ИПЦ НовГУ, 2015).

[8] Dieks, D. Is There an Unicue Physical Entropy? Micro Versus Macro, in eds. Andersen H. et al. *New Challenges to Philosophy of Science, the Philosophy of science in a European Perspective*. **4**, 23-341 (Springer Science+Business Media, 2013) doi: 10.1007/978-94-007-5845-2.

[9] Saunders, S. Indistinguishability. In *The Oxford Handbook of Philosophy of Physics*. (ed. Batterman R.) 249-278 (Oxford University Press, 2013).10

[10] Versteegh, M. A. M., Dieks, D. The Gibbs paradox and the distinguishability of identical particles. *Am. J. Phys*., **79**, 741-746 (2011).

[11] Shufeng-zhang Entropy: A concept that is not a physical quantity. *Physics Essays* **25**, 172−176 (2012).

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ ДФПГ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

*Заречная О.М., Тюрина Т.Г.*

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, Донецк
t_tiurina@mail.ru

Ранее нами было обнаружено [1], что при смешивании растворов 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида (ДФПГ, DPPH) и малеинового ангидрида (МА) в МЭК происходит снижение оптической плотности раствора по полосе 540 нм. В связи с необычным и ранее не отмечавшимся фактом взаимодействия ДФПГ и МА, было проведено квантово-химическое исследование фрагментов ППЭ для реакции (1) отрыва атома водорода радикалом ДФПГ от молекулы МА в полуэмпирическом приближении PM3(UHF) в газовой фазе [2].

$$\text{DPPH}\bullet + \text{MA} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{DPPH-H} + \text{MA}\bullet \qquad (1)$$

Расчет подтвердил возможность образования радикалов МА в исследуемой системе. Полученные величины энергии Гиббса активации ($\Delta G^{\neq}$) и реакции ($\Delta G$) составили 255 и 193 кДж/моль. Они указывают на эндотермичность процесса и необходимость подачи некоторого количества энергии для его протекания, хотя в эксперименте взаимодействие ДФПГ с МА происходит при 25 С.

Для объяснения этого противоречия был проведен расчет стационарных точек и переходных состояний, определены активационные и термодинамические параметры реакции (1) образования радикала МА, а также реакций присоединения радикала ДФПГ к молекуле (2) и радикалу МА (3) на уровне B3LYP/6-31+G(d) и UB3LYP/6-31+G(d) для систем с закрытыми и открытыми оболочками соответственно (относительные энергии корректировались учетом энергий нулевых колебаний и термических поправок):

$$\text{DPPH}\bullet + \text{MA} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{Продукт (DPPH-MA}\bullet) \qquad (2)$$

$$\text{DPPH}\bullet + \text{MA}\bullet \rightarrow \text{Продукт (DPPH-MA)} \qquad (3)$$

Представленные в таблице результаты расчета показывают близкое соответствие параметров $\Delta G^{\#}$ и $\Delta G$ реакции (1), полученных методами PM3 и DFT. Таким образом, эндотермичность реакции (1) подтверждается расчетами более высокого уровня.

При сравнении характеристик реакций (2) и (3) с участием радикала МА очевидны термодинамическая и кинетическая предпочтительность (3). Эта реакция характеризуется отсутствием активационного барьера и отрицательными значениями $\Delta G$ и $\Delta H$, превышающими по абсолютной величине те же параметры реакции (1), что делает возможным отрыв атома

Н от молекулы МА. Расходование двух радикалов ДФПГ при взаимодействии с одной молекулой МА соответствует найденной в эксперименте пропорциональности скорости реакции $[MA]^{1/2}$.

Активационные и термодинамические параметры реакций (1) – (3)

| Параметры | Реакция | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| $\Delta G^{\#}$ | 220,1 | 189,0 | |
| $\Delta H^{\#}$ | 169,2 | 132,0 | |
| $\Delta S^{\#}$ | -170,9 | -191,2 | |
| $\Delta G$ | 177,3 | 164,3 | -199,0 |
| $\Delta H$ | 179,0 | 104,9 | -257,6 |
| $\Delta S$ | 5,5 | -199,3 | -196,6 |

Примечание. Обозначения: *G* – энергия Гиббса (кДж/моль); *H* – энтальпия (кДж/моль); *S* - энтропия (Дж/(моль·К)).

Все расчеты проводились для газовой фазы, с использованием пакета Firefly [3].

1. Опейда Л.И., Максюта Н.В., Штонда А.В., Тюрина Т.Г. // Тез. IV межд. научн. конф. “Хим. термодинамика и кинетика”, Донецк, 3-5 сент. 2014 г.- С. 48-49.
2. Опейда Л.И., Максюта Н.В., Заречная О.М., Тюрина Т.Г. // Тез. VI межд. научн. конф. “Хим. термодинамика и кинетка”, Тверь, 30 мая-3 июня 2016 г.- С. 199-200.
3. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www http://classic.chem.msu.su/ gran/ firefly/index.html

# РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ИСТОКИ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

*Захаров А.Ю.*

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого
Anatoly.Zakharov@novsu.ru; A.Yu.Zakharov@gmail.com

Микроскопическое обоснование теории многочастичных систем на основе статистической механики трудно признать удовлетворительным по следующим причинам.

1. Объединение классической (ньютоновской) механики и вероятностных концепций внутренне противоречиво (парадоксы Лошмидта, Цермело). Точно решение кольцевой модели Каца [1] показало, что отличие статистического решения от точного динамического ничтожно мало при малых временах, но катастрофически возрастает с течением времени.

2. Введение механизмов стохастизации динамической системы приводит к нарушению законов сохранения, теоремы Лиувилля о сохранении фазового объёма, а также к необходимости обосновать правила вычисления вероятностей состояний системы.

3. Существуют примеры моделей, для которых различные гиббсовские ансамбли приводят к неэквивалентным результатам. Критерии эквивалентности гиббсовских ансамблей неизвестны, поэтому статистическая механика является плохо определённой теорией (ill-posed theory).

Поскольку классическая механика несовместима с термодинамикой, а статистика в сочетании с классической механикой приводит к внутренним противоречиям, то для микроскопического обоснования термодинамики требуется обобщение классической механики. Рассмотрим в качестве возможного обобщения классическую релятивистскую механику.

Одним из релятивистских эффектов является запаздывание взаимодействий между частицами. Существует две концепции, в рамках которых возможно описание взаимодействий между частицами.

1. Полевая концепция, в которой эволюция системы частиц описывается с помощью системы уравнений движения частиц и (электромагнитного) поля [2]. В рамках этой концепции взаимодействие между частицами осуществляется через поле.
2. Концепция прямого взаимодействия между частицами, которая применительно к классической электродинамике предложена Уилером и Фейнманом [3]. В этих работах показано также, что теория прямого межчастичного взаимодействия эквивалентна полевой теории.

Классическая многочастичная система характеризуется видом межатомных (межмолекулярных) потенциалов. Поэтому для описания

эволюции системы частиц с межатомными потенциалами общего вида целесообразно исходить из концепции прямого взаимодействия частиц в сочетании с принципом причинности. Тогда значение поля $\varphi(\mathbf{r},t)$, создаваемого всеми частицами системы в точке $\mathbf{r}$ в момент времени $t$, из-за запаздывания взаимодействий зависит от пространственного распределения частиц в более ранние моменты времени $t'$:

$$\varphi(\mathbf{r},t)=\sum_s W(\mathbf{r}-\mathbf{R}_s(t')),\quad t'+\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_s(t')|}{c}=t, \tag{1}$$

где $W(\mathbf{r})$ — межатомный потенциал **покоящихся** частиц, $c$ — скорость света.

Микроскопическая фазовая плотность системы $N$ идентичных частиц

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)=\sum_{s=1}^{N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_s(t))\delta(\mathbf{v}-\dot{\mathbf{R}}_s(t)) \tag{2}$$

с точностью до членов второго порядка по $|\mathbf{v}/c|$ удовлетворяет следующему уравнению [4]

$$\begin{gathered}\left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)}{\partial t}\right)+\left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)}{\partial \mathbf{r}}\right)-\frac{1}{m}\left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)}{\partial \mathbf{v}}\cdot\frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}}\right)=\\ =\frac{1}{m}\left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)}{\partial \mathbf{v}}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left[\iint f(\mathbf{R},\mathbf{V},t-\tau(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|))W(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{R}d\mathbf{V}\right]\right),\end{gathered} \tag{3}$$

где $\psi(\mathbf{r},t)$ — внешнее поле.

Это уравнение не инвариантно по отношению к обращению времени $t\to -t$ и может быть использовано для микроскопического обоснования термодинамики и кинетики без использования вероятностных допущений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного заказа (проект № 3.3572.2017/ПЧ).

Литература

[1] M. Kac. Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci. **42**. No.5. Pp.356–361 (1956).
[2] S.Y. Buhmann. Dispersion Forces. Vols I-II. Springer, Heidelberg, 2012.
[3] J.A. Wheeler, R.P. Feynman. Rev. Mod. Phys. **17**. No.2–3. Pp.157–181 (1945); Rev. Mod. Phys. **21**. No.3. Pp.425–433 (1949).
[4] A. Yu. Zakharov. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2017, **473**. No.1. Pp.72–76 (2017).

# МЕТОД СГЛАЖИВАНИЯ СИНГУЛЯРНОСТЕЙ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

*Захаров А.Ю., Евстигнеева Н.В., Шнайдер А.А.*

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого

Anatoly.Zakharov@novsu.ru

Микроскопическая функция распределения в шестимерном пространстве определяется соотношением

$$f(\vec{r},\vec{v},t)=\sum_{s=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{R}_s(t))\cdot\delta(\vec{v}-\dot{\vec{R}}_s(t))=\iint\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3}e^{i\vec{k}\vec{r}}e^{i\vec{q}\vec{v}}\left[\sum_s e^{i\vec{k}\vec{R}_s(t)}e^{i\vec{q}\dot{\vec{R}}_s(t)}\right] \quad (1)$$

Вычисление сумм вида $\sum_s\Psi(\vec{R}_s(t),\dot{\vec{R}}_s(t))$ сводится к вычислению интеграла от одночастичной функции

$$\sum_s\Psi(\vec{R}_s(t),\dot{\vec{R}}_s(t))=\iint d\vec{r}d\vec{v}f(\vec{r},\vec{v},t)\Psi(\vec{r},\vec{v}) \quad (2)$$

Замкнутое уравнение эволюции для функции распределения имеет вид [1]:

$$\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t}=-(\vec{v}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{r}})f(\vec{r},\vec{v},t)+\frac{1}{m}\left(\vec{\nabla}_{\vec{v}}f(\vec{r},\vec{v},t)\vec{\nabla}_{\vec{r}}\Phi(\vec{r},t)\right), \quad (3)$$

Где $\Phi(\vec{r},t)$ суммарное поле, состоящее из внешнего поля $\varphi_1(\vec{r},t)$ и «внутреннего» поля

$$\varphi_2(\vec{r},t)=\iint d\vec{R}\,d\vec{V}\;f\left(\vec{R},\vec{V},t-\tau(\vec{r}-\vec{R})\right)W\left(\vec{r}-\vec{R}\right), \quad (4)$$

создаваемого всеми частицами с учётом запаздывания взаимодействий и выражающегося через парный межатомный потенциал $W(\vec{r})$ и функцию запаздывания $\tau(\vec{r})=\frac{|\vec{r}|}{c}$, $c$ — скорость света.

Заметим, что распределения в силу определения (1) сингулярна и физический интерес представляет результат сглаживания. Поэтому прямое решение уравнения (3) с учётом условия (4) не только весьма затруднительно, но и лишено физического смысла. Прямой переход от микроскопической функции распределения к сглаженной функции в уравнении (3) также вряд ли возможен из-за нелинейности уравнения.

Учитывая, что сглаживание решений осуществляется с помощью сглаживающего оператора с ядром типа свёртки, представляется целесообразным перейти от уравнения (2) для функции распределения $f(\vec{r},\vec{v},t)$ к уравнению для её Фурье-трансформанты $\tilde{f}(\vec{p},\vec{q},t)$. Это уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial\tilde{f}(\vec{p},\vec{q},t)}{\partial t}-(\vec{p}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{q}})\tilde{f}(\vec{p},\vec{q},t)=-\frac{1}{m}\int\frac{d\vec{P}}{(2\pi)^3}\tilde{f}(\vec{p}-\vec{P},\vec{q},t)\tilde{W}(\vec{P})\tilde{f}(\vec{P},\vec{q},t)(\vec{q},\vec{p})+$$

$$+\frac{1}{m}\int\frac{d\vec{P}}{(2\pi)^3}\tilde{f}(\vec{p}-\vec{P},\vec{q},t)\tilde{\Phi}(\vec{P})\frac{\partial\tilde{f}(\vec{P},0,t)}{\partial t}(\vec{q},\vec{P}), \quad (5)$$

здесь $\tilde{\Phi}(\vec{P})$ — Фурье-образ функции $W(\vec{r})\tau(\vec{r})$.

Операция сглаживания микроскопической функции распределения эквивалентна умножению её Фурье-трансформанты на Фурье-образ ядра оператора сглаживания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части госзадания (проект № 3.3572.2017/ПЧ).

Литература

[1] A. Yu. Zakharov. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. **473**. No.1. Pp.72–76. (2017).

# ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО И КВАНТОВО-КЛАССИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДОВ НА СВОЙСТВА ТВЕРДОГО МЕТАНА

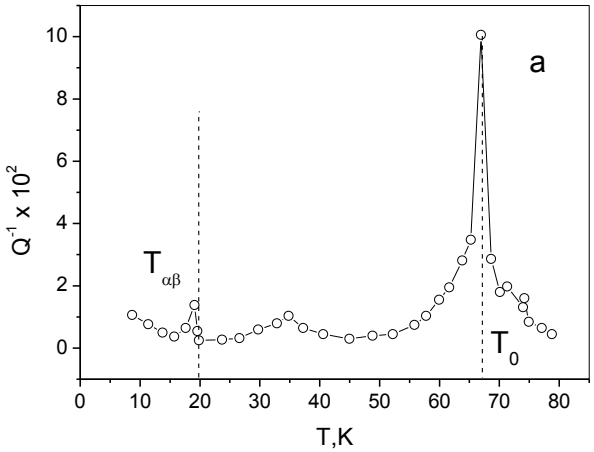
*Захаров А.Ю.*[1], *Леонтьева А. В.* ,[2] *Прохоров А. Ю.* [2]

[1] Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
[2] Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина
anatoly.zakharov@novsu.ru; tonya.leont@gmail.com; vesta-news@yandex.ru

В интервале температур 60-70К наблюдается аномальное поведение термодинамических, спектральных, пластических, упругих и других свойств твёрдого метана. После детального анализа причин аномалий этот высокотемпературный интервал назван квантово-классическим переходом твёрдого метана $T_0$ ~ 60-70К [1,2]. Данная работа посвящена дальнейшему объяснению этих аномалий. В частности, более достоверно объяснено усиление вращения молекул метана после температуры максимума вращательной теплоёмкости $T_0$.

Указанные аномалии наиболее ярко выражены при исследованиях адгезии [3], низкочастотного внутреннего трения (НЧВТ) [4] (рис.1) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), исследованного в [5] Томитой в 1953 году.

Исследование температурной зависимости сдвиговых напряжений, соответствующих точке разрыва связи между твердым метаном и зондом, изготовленным из различных материалов: показало наличие максимумов вблизи 50К, независимо от материала зонда..



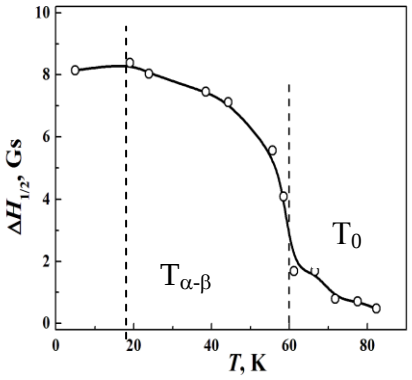




**Рис.1.** Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения (НЧВТ) $Q^{-1}$ Отмечены аномалии при 20 и 68К [4].

**Рис.2.** Температурная зависимость полуширины линий резонансного поглощения $\Delta H_{1/2}$ динамического локального поля. Виден скачок при $T$=60К и слабый излом при 20К. Отмечены аномалии при 20 и 60К [5].

Из рисунков следует, что на всех температурных зависимостях указанных свойств аномалии при высокотемпературном квантово-классическом переходе $T_0$ (60 – 65K) во много раз превышают размер аномалий при фазовом α-β переходе (в случае ЯМР и НЧВТ - в 9 раз!).

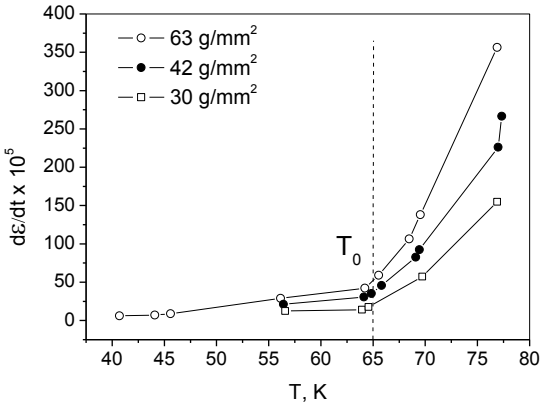
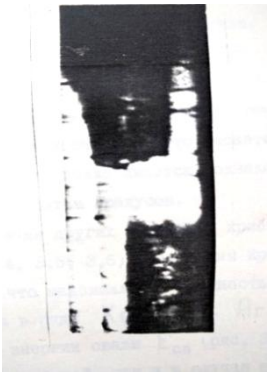
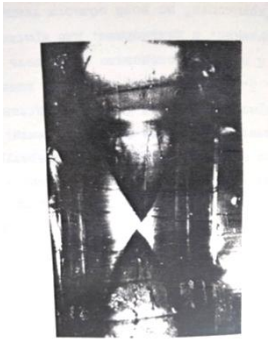



**Рис.3.** Температурная зависимость скорости ползучести метана при различных напряжениях. Хорошо виден резкий излом вблизи 65К в сторону увеличения пластичности [4].

Особый интерес представляет область температур выше $T_0$. По мнению Томиты, при $T_0$ происходит резкое изменение характера вращения молекул метана от заторможенного к свободному, что характерно уже для жидкого состояния [5]. Однако при исследовании пластичности твердого метана после $T_0$ обнаружено только резкое её увеличение. На рис.4 видно, что скорость установившейся ползучести вблизи $T_0$ увеличивается в 20 раз! [4].

Кроме этого, резко изменяется характер излома при $T_0$: от хрупкого излома ниже $T_0$ (рис.4а) к пластическому с образованием «шейки» выше $T_0$, (рис.4б).





Таким образом, температура $T_0$ является важным показателем резкого изменения пластичности метана в сторону её увеличения, а не перехода метана в состояние, приближающееся к жидкости.

Рис.4а Рис.4b

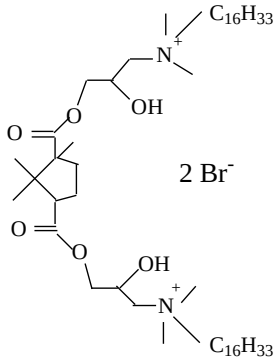

1. А. Ю. Захаров, А. В. Леонтьева, А. Ю. Прохоров, А. И. Эренбург. ФТТ **56**, №7, 1446 (2014).
2. A.Yu. Zakharov, A.V. Leont'eva, A.Yu. Prokhorov, A.I. Erenburg. J. of Low Temperature Physics. **187**, №1, p.140 (2017).
3. O. Kirichek, A.J. Church, M.G. Thomas, D. Cowdery, S.D. Higgins, M.P. Dudman, and Z.A. Bowden. Cryogenics. **52**, №7-9, 325 (2012).
4. А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, А.Ю. Прохоров, Б.Я. Сухаревский. ФНТ. **20**, №8, 815 (1994).
5. K. Tomita, Phys. Rev. **89**, №2, 429 (1953).

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СУБСТРАТА НА СКОРОСТЬ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА АРИЛТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ В ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Панченко П.Б.,Прокопьева Т.М.,Михайлов В.А.*
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк.
v_mikhailov@yahoo.com

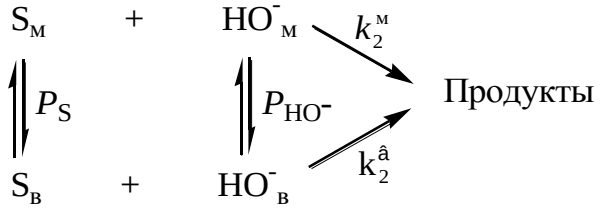
Димерные ПАВ – крайне привлекательные объекты исследования, поскольку обладают низкими критическими концентрациями мицеллообразования (ККМ порядка $10^{-5}$ – $10^{-7}$, моль/л). В зависимости от структуры молекулы, природы противоиона и концентрации в растворе эти соединения могут образовывать целый спектр супрамолекулярных ансамблей, что открывает дополнительные перспективы влияния на скорость реакции. С практической точки зрения важным преимуществом димерных ПАВ является тот факт, что их использование позволяет обеспечивать реализацию эффектов мицеллярного катализа при достаточно низких концентрациях и на 1–2 порядка снизить количество вводимого ПАВ, тем самым, создавать более “экологичные” системы.

Реакция щелочного гидролиза ряда эфиров 4-толуолсульфоновой кислоты [2,4-динитрофенил-4'-толуолсульфоната (**I**); 2,5-динитрофенил-4'-толуолсульфоната (**II**); 4-нитрофенил-4'-толуолсульфоната (**III**); 2,4-дибромфенил-4'-толуолсульфоната (**IV**); 4-фенилазофенил-4'-толуолсульфоната (**V**)] изучена в присутствии димерного ПАВ (**VI**) на основе Dl-камфорной кислоты при 25°С.




**VI**

Щелочной гидролиз эфиров **I–V** в мицеллах димерного ПАВ **VI** (ККМ = $2.7\cdot10^{-5}$, моль/л) протекает по двум параллельным маршрутам – в водной (в.) и мицеллярной (м.) фазах – с константами скорости второго порядка $k_2^{в.}$ и $k_2^{м.}$, л/моль·с, характеризующими нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона в воде и организованной наноразмерной системе (ОНС), соответственно:




Наблюдаемые константы скорости щелочного гидролиза возрастают с ростом pH реакционной смеси и аналитической концентрации ПАВ ($c_0$, моль/л) (рис.1).

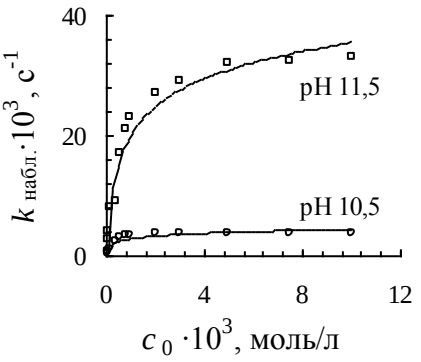



Рис.1. Влияние pH и концентрации ПАВ (**VI**) на величины $k_{набл.}$, с$^{-1}$ в реакциях расщепления субстрата **III**, вода, 25°С.

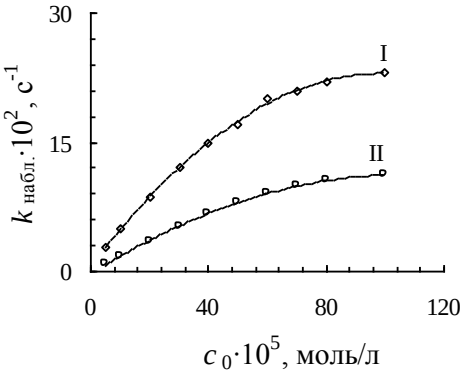



Рис.2. Влияние природы уходящей группы на величины $k_{набл.}$ в реакциях расщепления субстратов **I** и **II**; pH 9.5, вода, 25°С.

При этом на скорости щелочного гидролиза существенное влияние оказывают кислотно-основные свойства уходящей группы и гидрофобные свойства субстрата (рис.2, табл.).

Таблица. Физико-химические параметры щелочного гидролиза арилтолуолсульфонатов

| Субстрат | p$K_a$ [а)] | $k_2^{в.}$, л/моль·с | pH | $k_{набл.}^{м.}$, [б)] с$^{-1}$ | $k_{набл.}^{в.}$, с$^{-1}$ | $k_{набл.}^{м.}/k_{набл.}^{в.}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **I** | 4.11 | 0.71 | 9.5 | 0.22 | $2.24\cdot10^{-5}$ | 9800 |
| **II** | 5.22 | 0.38 | 9.5 | 0.112 | $1.2\cdot10^{-5}$ | 9300 |
| **III** | 7.15 | $2.5\cdot10^{-3}$ | 10.5 | $3.8\cdot10^{-3}$ | $7.0\cdot10^{-7}$ | 5400 |
| | | | 11,5 | $3.3\cdot10^{-2}$ | $7.9\cdot10^{-6}$ | 4200 |
| **IV** | 7.74 | $1.2\cdot10^{-3}$ | 11 | $1.81\cdot10^{-2}$ | $1.2\cdot10^{-6}$ | 15000 |
| **V** | 8.66 | $5.5\cdot10^{-4}$ | 11 | $4.40\cdot10^{-4}$ | $4.0\cdot10^{-7}$ | 1100 |

[а)] Константы кислотной ионизации уходящей группы в воде. [б)] Величины $k_{набл.}^{м.}$, с$^{-1}$ оценены при $c_0$, соответствующих связыванию субстрата в мицеллярной фазе более 90%.

Нуклеофильная реакционная способность гидроксид-иона в ОНС на основе детергента **VI** уменьшается с ростом p$K_{а,каж.}$ уходящей группы. Однотипный характер влияния основности уходящей группы на величины $k_2^{в.}$ и $k_2^{м.}$, вероятно, свидетельствует об отсутствии кардинальных изменений в структуре переходного состояния реакции в воде и мицеллярной псевдофазе при варьировании заместителей в субстрате. Сравнительный анализ значений $k_{набл.}^{в.}$ и $k_{набл.}^{м.}$ показал, что величины мицеллярных эффектов достигают $10^3$–$10^4$ раз, и причиной тому являются не только изменения в нуклеофильной реакционной способности, но и более эффективное концентрирование субстрата в мицеллах ПАВ по мере роста его гидрофобных свойств (см. табл., рис.2).

# РАСЧЕТ РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ С ГЦК СТРУКТУРОЙ В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

*Зубков В.В., Исоян А.Л.*

Тверской государственный университет,
zvvictor@mail.ru

Важнейшей задачей физики конденсированного состояния является создание универсального теоретического метода, на основе которого можно с общих позиций описать все три фазы состояния вещества и переходы между ними. В настоящее время кристаллическое состояние, в зависимости от целей исследования, описывают в рамках расширенных моделях типа Дебая, динамической теории кристаллических решеток и в разных модификациях полевых теорий конденсированного состояния. Свойства же мягкой материи, включая структурные и термодинамические характеристики, описывают с позиций классической статистической механики, а именно, на основе функций распределения. Помимо указанных подходов есть, однако, методы, направленные на описание свойств кристаллического состояния в рамках разработанных для изучения мягкой материи методов исследования. В основном эти методы основаны на так называемой иерархии ББГКИ. Учет электронной подсистемы при этом активно исследовался с помощью метода псевдопотенциала.

В настоящем исследовании мы, оставаясь в рамках классической статистической механики, рассчитали радиальную функцию состояния простых металлов с ГЦК структурой. Знание этой функции позволяет, действуя в духе методов теории мягкой материи, вычислить энергию Гельмгольца и, как следствие, рассчитать всю термодинамику металлов. Для построения радиальной функции мы использовали теоретический подход Раскона и др. [1], термодинамическую теорию возмущений [2], а также парный потенциал взаимодействия для металлов, полученный на основе метода погруженного атома [3]. Выбранные нами методы исследования позволяют применить полученные результаты для построения модификации классического метода функционала плотности, пригодного для изучения структурных свойств малых металлических кластеров и тонких пленок.

1. Rascon C., Mederos L., Navascues G. // Phys Rev E 1996. V. 54. P. 1256-1264
2. J. R. Solana Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solid. CRC Press, 2013, 406 p.
3. V. E. Zalizniak, O. A. Zolotov Towards a Universal Embedded Atom Method Interatomic Potential for Pure Metals // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics 2015, 8(2), 230–249.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА И УГЛЕРОДНОГО СЫРЬЯ

*Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Астафьева С.А.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614013, Пермь, ул. Королева, 3
IstominaS@yandex.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются при изготовлении различных конструкций в строительстве, транспорте и других сферах. Однако наряду с высокими, а иногда и уникальными свойствами ПКМ обладают такими недостатками, как горючесть, низкая тепло- и термостойкость. Сравнительно недавно в качестве огне- и теплозащитных материалов для ПКМ стали использоваться интумесцентные материалы, которые способны под воздействием высокой температуры многократно увеличиваться в объеме, образуя пенококс, предохраняющий поверхность от воздействия теплового потока или пламени.

Цель работы - исследование термических свойств материалов на основе наполненной каучук-эпоксидной матрицы.

Объекты исследования – карбоксилфункциональный олигодиен, отвержденный эпоксидной смолой, в присутствии катализатора 2,4,6-трис(диметил-аминометил)фенола. В качестве наполнителей было использовано углеродное сырье: высокотемпературные каменноугольные пеки (ВТП) и нефтяная коксующая добавка – коксо- и порообразующие добавки; технический углерод – упрочняющая добавка.

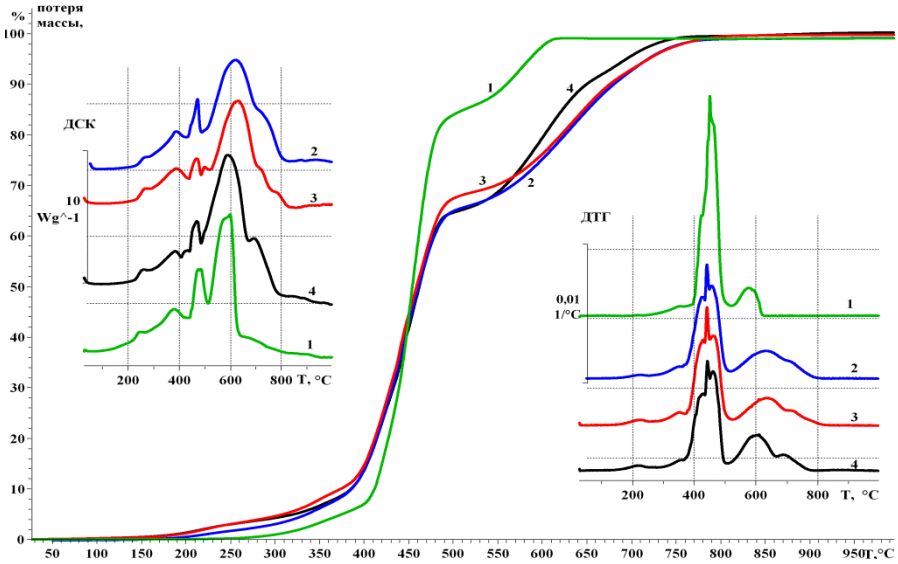



Рисунок. ТГ, ДТГ и ДСК - анализ материалов

Кривые: 1 – каучук - эпоксидная композиция; 2– каучук - эпоксидная матрица, наполненная термоокисленным каменноугольным пеком и техническим углеродом; 3–каучук - эпоксидная матрица, наполненная нефтяной коксующей добавкой и техническим углеродом; 4– каучук - эпоксидная матрица, наполненная высокотемпературным каменноугольным пеком и техническим углеродом.

.

Установлены температурные интервалы разложения теплозащитных материалов на основе синтетического каучука и углеродного сырья; стадии разложения и тепловые эффекты, сопровождающие реакции деструкции (рис.).

Показано, что ввод наполнителей снижает термоокислительную стабильность материалов относительно ненаполненной полимерной матрицы, однако, увеличивает выход коксового остатка до 40 % (против 1% коксового остатка полимерной матрицы без наполнителя) и, следовательно, понижает горючесть материала.

Существует мнение, что можно добиться улучшения теплозащитных характеристик материала, за счет одновременного увеличения теплового эффекта деструкции теплозащитного материала и вспучивания кокса. В таблице приведены тепловые эффекты термоокислительной деструкции теплозащитных материалов.

Таблица – величины тепловых эффектов термодеструкции теплозащитных материалов

| № образца | Тепловой эффект (Дж/г) и его величина по кривой ДСК | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Первый этап | Второй этап | Третий этап | Четвертый этап |
| 1 | 31 | 178 | 398 | 1555 |
| 2 | 31 | 166 | 176 | 2689 |
| 3 | 46 | 110 | 179 | 3131 |
| 4 | 20 | 126 | 182 | 2611 |

Было установлено, что образование вспененного кокса и его выгорание происходит на третьем и четвертом этапах. При этом на третьем этапе с наибольшим количеством тепла разлагается полимерная матрица. На четвертом этапе наибольшее количество тепла выделяется при выгорании коксового остатка материала с нефтяной коксующей добавкой, что говорит о наибольшем количестве образующегося коксового остатка и, соответственно, лучшей тепловой защите.

Таким образом, в ходе проведенных кинетических и теплофизических исследований, лучшими теплоизолирующими свойствами обладает материал, наполненный нефтяной коксующей добавкой. Данный материал может быть использован в качестве огне- и теплозащиты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК», договор № 0033359, ПФО, Пермский край.*

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

*Ищенко А.В.*
ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»
avi.chim22@mail.ru

В связи с необходимостью решения экологических проблем утилизации опавшей листвы и поиска новых источников получения ценнейших природных соединений, которыми являются гуминовые вещества, нами предпринята попытка исследования свойств и биологической активности гуминовых веществ, полученных из различных источников, а именно: из опавшей листвы различных декоративных растений, из лиманной грязи Азовского моря и из низинного торфа.

Выделение гуминовых веществ осуществлялось по общепринятым методикам. Количественное определение гуминовых веществ проводилось фотоколориметрическим и гравиметрическим методами. Антиоксидантная активность определялась титриметрическим методом на основе рафинированного подсолнечного масла и молочного жира.

Для выявления физико-химических свойств гуминовых веществ различного происхождения была определена их молекулярная масса методом вискозиметрии, также была определена оптическая плотность растворов различных фракций гуматов и порог их коагуляции.

Биологическая активность гуматов, полученных из различных источников, определялась по проценту всхожести семян пшеницы, образованию корневой системы и наращиванию зеленой массы.

В результате проведенных исследований показана высокая антиоксидантная активность всех исследованных фракций гуминовых веществ, независимо от источников их получения, причем, изучение кинетики накопления перекисных чисел в течении месяца показало их пролонгированное антиоксидантное действие на жиры как животного, так и растительного происхождения. При этом максимальное антиоксидантное действие показали гуматы, которые были выделены из лиманной грязи (в 1,7 раза выше контрольных значений).

Сравнение биологической активности гуматов, полученных из различных источников, показало, что все исследованные образцы гуматов проявляют биологическую активность, причем, максимальную эффективность при этом показали гуматы, полученные из опавшей листвы, несколько меньшие значения биологической активности имеют гуматы, полученные из торфа, затем – из лиманной грязи.

Таким образом, можно сделать взвод, что опавшая листва и лиманная грязь Азовского моря когут рассматриваться как дополнительные источники получения гуминовых веществ, обладающих антиоксидантной и биологической активностью.

# ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГА САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ОТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПАВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

*Карташинская Е.С., Высоцкий Ю.Б., Таран Н.А., Осидзе Ю.В.*

Донецкий национальный технический университет, Украина

elenafomina-ne@yandex.ru

В исследованиях мономолекулярных пленок ПАВ интересным является тот экспериментальный факт, что дифильные молекулы не с любой длиной цепи способны к пленкообразованию. При этом наличие такой пороговой длины цепи, обуславливающей протекание кластеризации, варьируется в зависимости от рассматриваемого класса соединений. Нами дано теоретическое обоснование экспериментального факта, когда различные классы замещенных алканов лишь с определенной длиной алкильной цепи способны к образованию кристаллических монослоев на межфазной поверхности вода/воздух. Показано, что пленкообразование не может быть описано в рамках электростатики, а является чисто квантово-механическим эффектом. Наличие пороговой длины цепи ПАВ, обуславливающей пленкообразование, определяется энтропийным вкладом в энергию Гиббса, оцененным с помощью квантово-химического полуэмпирического метода PM3. Величина порога пленкообразования обусловлена не растворимостью ПАВ в воде, а электронодонорными и электроноакцепторными свойствами функциональных групп, которые в свою очередь оказывают влияние на величину порога растворимости ПАВ. При этом величина порога пленкообразования ($n_{Cl}$) квадратично зависит от констант заместителей (σГаммета и Тафта), т.е. не зависит от того, является ли функциональная группа донором или акцептором электронов, а зависит только от донорной или акцепторной «силы» заместителя (см. рис.).

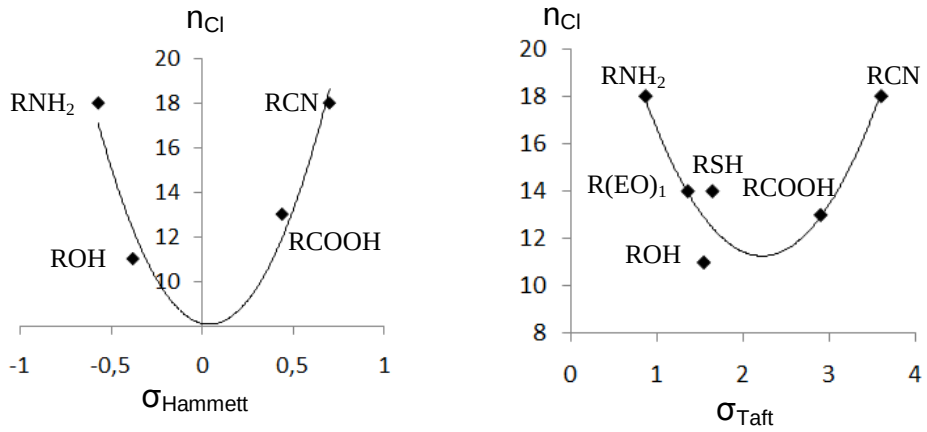



Рисунок. Зависимости порога самопроизвольной кластеризации ПАВ от величин индукционных постоянных заместителей (R – углеводородная цепь $C_nH_{2n+1}$)

# КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОДНО- И ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Ковтун А.И., Мисюра А.Г.*

Институт прикладных проблем физики и биофизики НАН Украины
Anna-kovtun@ukr.net

Гелевые материалы являются наиболее предпочтительными для использования в качестве перевязочного материала для ран, поскольку обеспечивают оптимальные условия для заживления ран. Для повышения механической прочности гелей последние тенденции проявились в виде композитных мембран, где текстильный материал покрыт полимерным раствором. Такие материалы хороши для использования в качестве перевязочных материалов для ран из-за их большой пористости, площади поверхности и проницаемости для воздуха/влаги. Большой интерес представляет возможность длительного использования такой раневой повязки без ее замены и контролируемого высвобождения лекарственных средств из полимерного покрытия.

В данной работе была изучена кинетика десорбции лекарственных веществ в модельную среду из одно- и двухслойных полимерных покрытий на текстильном носителе. В работе использовали синтетические и природные биосовместимые полимеры – поливинилоый спирт (ПВС) с молекулярной массой 20 kDa, натрий карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) с молекулярной массой 20 kDa, хитозан с молекулярной массой 75 kDa и степенью деацетилирования 70%. Также в состав покрытий вводили диальдегид карбоксиметилцеллюлозы (ДКМЦ), который выступает в роли сшивающего агента для поливинилового спирта и для хитозана. Кроме того ДКМЦ является йодофором и обладает антимикробной активностью. В качестве лекарственных препаратов использовали антимикробные – диоксидин, наночастицы серебра, и обезболивающие средства – лидокаин. Покрытие наносили на текстильный носитель путем пропускания его через ванны с рабочими растворами и последующей сушки при температуре не выше 70 °С с использованием разработанной установки.

Кинетику выхода лекарственных препаратов из образцов текстильного материала с полимерным покрытием определяли методом спектрофотометрии на спектрофотометре «Спекорд М-40». Взвешенный образец помещали в бюкс, заливали физиологическим раствором. Через 10 минут отбирали для анализа первую пробу и остаток раствора в бюксе полностью заменяли свежей порцией физиологического раствора. На спектрофотометре измеряли степень пропускания ультрафиолетового или видимого излучения (%Т) водной вытяжки. Описанную операцию повторяли многократно до прекращения десорбции лекарственных веществ.

Установлено, что из однослойных покрытий на основе смеси ПВС с Na-КМЦ или ПВС с лактатом хитозана, которые не содержали ДКМЦ,

диоксидин и лидокаин полностью выделяются в модельную среду на протяжении одних суток и уже свыше 90 % веществ выделяется в первые два часа. В случае присутствия ДКМЦ в составе этих покрытий наблюдается более длительная кинетика выхода лекарственных веществ - 80-90% выделяется на протяжении 5-6 часов, что может быть связано со способностью ДКМЦ сшивать и молекулы ПВС, и хитозана с созданием, таким образом, дополнительной сетки связей.

Десорбция лекарственных веществ из двухслойных покрытий (нижний слой включает ПВС, Na-КМЦ, ДКМЦ, лидокаин, диоксидин, наночастицы серебра; наружный слой выполнен на основе лактата хитозана и лидокаина) в отличие от однослойных происходит в два этапа (рис. 1). Количество десорбированного из материала вещества увеличивается со временем выдержки в физиологическом растворе и выходит на плато на протяжении первых суток, после чего наблюдается дальнейший рост количества десорбированного вещества, который достигает около 100% к третьим суткам. Двухстадийность процесса десорбции лекарственных препаратов может быть связана с начальным растворением-деградацией внешнего хитозанового слоя. Скорость выхода лекарственных препаратов максимальна в первые три часа. Для наночастиц серебра характерна большая скорость десорбции по сравнению с другими препаратами, что обусловлено их малыми размерами и лучшей способностью к диффузии в модельную среду. Более медленная кинетика выхода для ДКМЦ связана с тем, что он находится в связанном с ПВС и хитозаном состоянии.

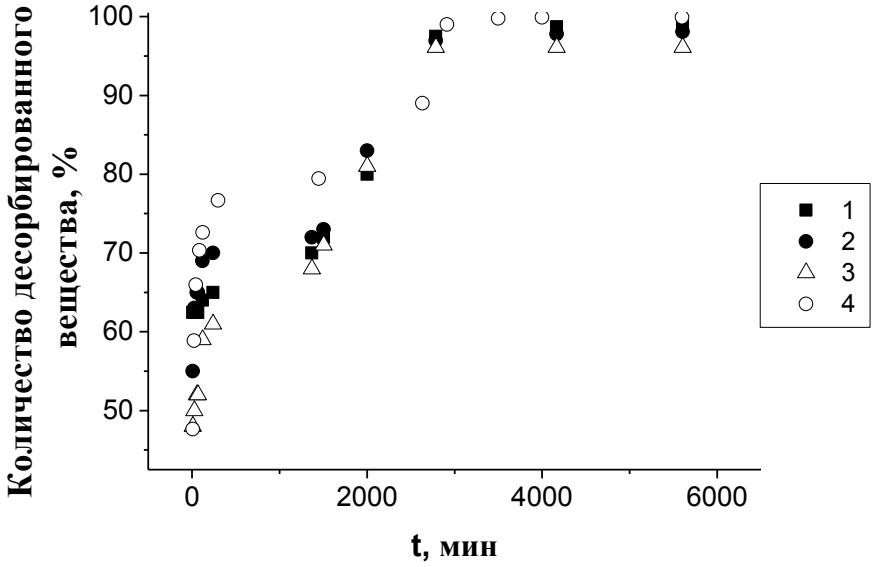



Рис. 1. Кинетика десорбции диоксидина (1), лидокаина (2), йодофора – ДКМЦ (3), наночастиц серебра (4) из двухслойного полимерного покрытия на текстильном носителе.

# КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СЛУЧАЙНЫХ РАЗРЫВАХ С-С СВЯЗЕЙ

*Коптелов А.А., Матвеев А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А.*

Федеральный центр двойных технологий «Союз»

aakoptelov@gmail.com

Опубликованные в литературных источниках кинетические параметры термического разложения карбоцепных полимеров характеризуются очень большими разбросами. Так, значения энергии активации, определенные методами термического анализа для одного и того же полимера с одинаковыми параметрами молекулярно-массового распределения (ММР), могут отличаться в два-три раза [1]. Одна из основных причин таких значительных расхождений – игнорирование макрокинетического характера процесса разложения полимера, представляющего собой неразрывную совокупность химических реакций и физических превращений. Брутто-реакция полимер → газообразные продукты может быть теоретически разделена на две стадии: а) разрыв С-С связей в основной цепи с образованием (как правило) стабильных продуктов в конденсированной фазе; б) переход образовавшихся соединений в газовую фазу (испарение, сублимация). Разделить эти стадии в эксперименте невозможно. Первый из этих процессов имеет флуктуационную природу; его интенсивность зависит главным образом от температуры. Скорость испарения продуктов разложения определяется многими условиями – общим давлением в системе, парциальным давлением каждого компонента, температурой, геометрией образцов и измерительных ячеек, условиями теплообмена в системе печь-тигель-образец и т.д. Именно по этим причинам эффективные значения кинетических параметров, полученные на разных экспериментальных установках, могут отличаться весьма существенно.

В статистической модели термического разложения широкого класса полимеров, в которых разрыв С-С связей в основной цепи происходит по закону случая, кинетические параметры заранее заданы [2,3]. В этой модели степень разложения определена как суммарная массовая доля фрагментов макромолекул с числом мономерных звеньев от 0 до $x^*$, перешедших в газовую фазу после $y$ разрывов:

$$\alpha(y) = \int_0^{x^*} w(x,y)dx, \qquad (1)$$

где $w(x)$ – плотность ММР, т.е. массовая доля молекул, имеющих $x$ мономерных звеньев (например, для полиэтилена – $C_2H_4$); $y$ – число разрывов в расчете на одно мономерное звено (плотность разрывов); $x^*$ – максимальное число мономерных звеньев в “осколке” макромолекулы, способном к испарению в данных экспериментальных условиях.

Зависимость плотности разрывов $y$ от времени $\tau$ находится из уравнения:

$$y(\tau) = \left[\frac{3}{2}\left(\int_0^{\tau} F[T(\theta)]d\theta + \frac{2}{3}u^{-3/2}\right)\right]^{2/3} - \frac{1}{u}, \qquad (2)$$

где $F(T) = A_0 \exp[-E_0/(RT)]$, $u = M_n/\mu_0$ – исходная степень полимеризации; $M_n$ – среднечисленная молекулярная масса (ММ) полимера; $\mu_0$ –ММ мономера; $F(T)$ – функция температуры; $A_0$ – константа с размерностью $с^{-1}$; $E_0$ – средняя энергия активации разрыва химических связей в полимере данного строения.

При произвольном исходном молекулярно-массовом распределении (ММР) исследуемого полимера $w(x)$ распределение $w(x,y)$, образующееся после $y$ разрывов, можно найти, используя соотношение:

$$w(x,y) = \left[w(x) + xy\int_x^{\infty} \frac{2 + yl - yx}{l} w(l)dl\right]\exp(-xy). \qquad (3)$$

Значительным преимуществом подхода, использованного в теории случайных разрывов [2,3] является использование фиксированных значений энергии активации. Принятые в этих работах значения $E_0$ и $A_0$ для полиэтилена равны соответственно 320 кДж/моль и $1.15 \cdot 10^{19}$ $с^{-1}$. Значение энергии активации $E_0$ для процесса разрыва связей С-С в основной цепи полиэтилена хорошо согласуется с полученными методом молекулярной динамики значениями (от 306 ± 22 до 327 ± 19 кДж/моль для макромолекул с числом атомов углерода $N$ = 250 и $N$ = 1000; 326 ± 30 кДж/моль для расплава полиэтилена с плотностью 0.5 г/см$^3$). Модель случайных разрывов позволяет:

- рассчитать скорость термического разложения полимера при любом исходном ММР;
- определить максимальную ММ продуктов разложения и прогнозировать ММР этих продуктов по данным термогравиметрического анализа в динамическом и изотермическом режиме.

---

1. *Коптелов А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А., Юшков Е.С.* Возможности методов термического анализа в применении к исследованию кинетики термического разложения полимеров // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1163-1169.

2. *Коптелов А.А., Коптелов И.А.* Статистическая модель термического разложения линейных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1578-1584.

3. *Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Баранец Ю.Н.* Моделирование термического разложения полимера при случайных разрывах С-С связей // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 9. с. 68-76.

# РАСХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

*Костылева А.А., Синицын Н.Н.*

Череповецкий Государственный университет

alina.nifontova@mail.ru

Увеличение производительности цехов по переработке шлаков сталеплавильного производства сдерживается производительностью существующих шлаковых полей. Процесс охлаждения необходимо проводить при температуре поверхности слоя шлака, меньшей температуры кипения воды. Жидкий шлак имеет температуру $T^0$. В начальный момент времени на поверхности шлака внезапно устанавливается некоторая температура $T_c$, которая больше температуры кипения воды. В результате охлаждения образуется затвердевший слой шлака переменной толщины. Нижняя подвижная граница его всегда имеет температуру фазового перехода $T_ф$.

Для изучения закономерностей затвердевания и охлаждения жидкого сталеплавильного шлака применяют математические модели. Основу этих моделей составляет численное решение задачи Стефана, включающее определение границы фазового перехода из жидкого состояния в твердое и полей температуры в жидкой и твердой фазе шлака. Математическая модель одномерного процесса затвердевания, которая включает сквозное уравнение теплопроводности, общее для твердой и жидкой фазы [2,3]

$$c_{эф} \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}) \ , \qquad (1)$$

интегрируемое в области: $0 \le x \le l,\ 0 \le \tau \le \tau_x$;

начальное условие: $T\big|_{\tau=0} = T^0$; (2)

граничные условия:

при $x = 0 \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha(T - T_{ср})$; (3)

при $x = l = \infty \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0$, (4)

где $\rho$ – плотность шлака; $\alpha$ – коэффициент теплоотдачи; $l$ – толщина слоя шлака; $T_{ср}$ – температура окружающей среды; $T^0$ – начальная температура жидкого шлака; $\lambda$ – коэффициент теплопроводности; $c_{эф}$ – эффективная удельная теплоемкость; $T$ – текущая температура; $x$ – текущая координата; $\tau$ – время.

При моделировании затвердевания шлака источник тепла фазового перехода «размазывают» по фиктивному интервалу температур $\Delta T = T_л - T_c$.

Расчет произведем методом сквозного счета[2, 3]. Система (1)-(4) в общем случае может быть решена только численным методом. При

использовании метода конечных разностей значение температур определяют в узлах сетки расчетной области.

Погрешность численного решения будет зависеть от настроечных параметров алгоритма N=1280, $k_y$=2,1 и $\Delta T$=160. Необходимо выбирать эти параметры таким образом, чтобы погрешность результатов моделирования не превосходила заданную, ε<1%.

Для выбора этих параметров выполним тестирование численного решения задачи Стефана путем сравнения с точным решением этой задачи[1], которое известно для граничных условий первого рода.

При водоструйном охлаждении поверхностей коэффициент теплоотдачи изменяется от 200 до 900 Вт/(м$^2$К). На рисунке 1 представлена зависимость интервала времени охлаждения поверхности раскаленного шлака до температуры менее 100$^0$С от коэффициента теплоотдачи.

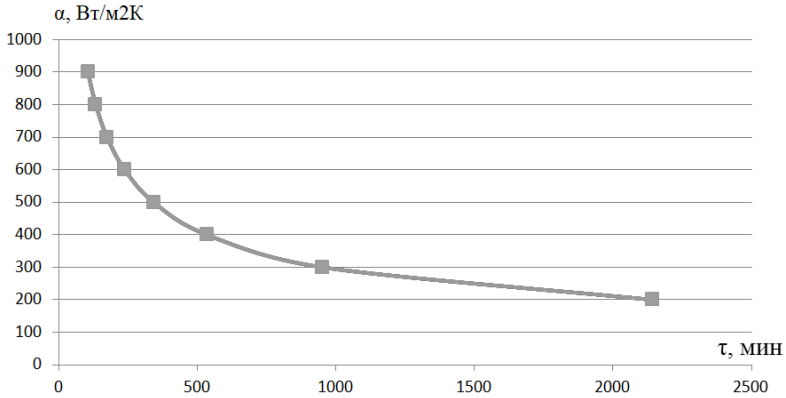



Рисунок 1 Взаимосвязь промежутка охлаждения до 100$^0$С поверхности шлака от коэффициента теплоотдачи.

Таким образом, предложенная математическая модель нестационарного температурного поля позволит исследовать закономерности охлаждения жидкого шлака при граничных условиях третьего рода, определить температурное поле и координату фазового перехода шлака. При этом можно получить расходные характеристики охлаждающей воды при орошении поверхности жидкого сталеплавильного шлака на шлаковом поле по коэффициенту теплоотдачи.

## Список литературы


*1.* Лыков А.В. Теория теплопроводности. Учебное пособие для вузов. Высшая школа, М.: 1967г. – 600с;

*2.* Синицын Н.Н., Кабаков З.К., Степанова А.В., Малинов А.Г. Модель замораживания железорудного концентрата. Вестник ЧГУ, №2(47). Т.1. – 2013. – с. 19-22.

*3.* Синицын Н.Н., Кабаков З.К., Домрачев Д.А. Математическая модель сушки коры деревьев при высокоинтенсивном нагреве. Вестник ЧГУ, №2. – Т.2 – 2013 – с. 24 – 28.

# ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В РАДИКАЛЕ 1,1-ДИФТОРГЕКСАНА

*Котомкин А.В.*[1], *Русакова Н.П.*[1], *Туровцев В.В.*[1, 2], *Орлов Ю.Д.*[1]

[1] Тверской государственный университет, [2] Тверской государственный медицинский университет;

prospectpobedy@mail.ru, Kotomkin.AV@tversu.ru

Точный расчет термодинамических свойств органических соединений фтора требует учета вклада внутреннего вращения. Расчёт равновесных геометрий радикала $F_2C^{\bullet}$-$(CH_2)_4$-$CH_3$, а также оптимизация структур, возникающих при повороте фрагментов вокруг всех С—С связей на каждые 10˚, были выполнены в программе GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++g(3df,3pd) [1]. Были построены 6 потенциальных кривых внутреннего вращения $V(\varphi)$. Уточнены энергии и положения всех экстремумов $V(\varphi)$, соответствующих устойчивым конформерам и переходным состояниям (TS).

Начальной точкой отсчёта функций $V(\varphi)$ принята *цис*-конформация (*cis*), изученная в работе [2]. Анализ $V(\varphi)$ вращения $F_2C^{\bullet}$-$(CH_2)_4$-$CH_3$ (рис. 1) показал, что помимо исходного *cis* конформера реализуются две равновесные *гош*-конформации ($g^+$ и $g^-$) (Рис. 2). Энергия *гош*- и *цис*-ротамеров отличается на 0,1 кДж/моль.

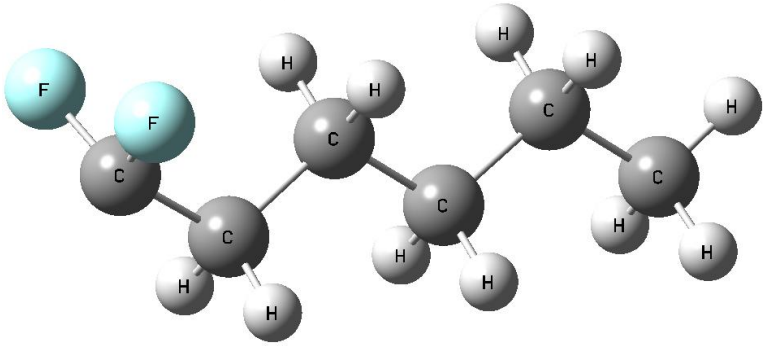



Рис.1. Радикал 1,1-дифторгексана $F_2C^{\bullet}$-$(CH_2)_4$-$CH_3$

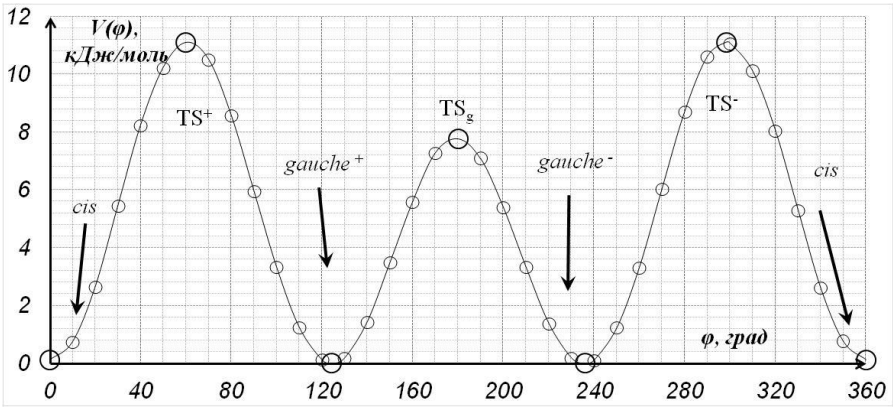



Рис.2 Потенциальная кривая $V(\varphi)$ внутреннего вращения волчка $F_2C^{\bullet}$—$(CH_2)_4CH_3$

Кривая вращения $V(\varphi)$ вокруг второй от F связи C-C симметрична относительно центрального максимума с $E(TS_g)$ = 20,6 кДж/моль и имеет три минимума, соответствующие *цис* -, *гош*$^+$ - и *гош*$^-$ - конформерам. Состоянию с наименьшей энергией на $V(\varphi)$ соответствует *цис*-ротамер, в то время как энергия *гош*$^+$ и *гош*$^-$ состояний больше на 3,5 кДж/моль. Переходные состояния, отвечающие локальным максимумам, имеют энергию $E(TS^+) = E(TS^-)$ = 10,7 кДж/моль.

Сравнение показало, что потенциальные функции вращений вокруг третьей и последующих от атома F связей не отличаются от соответствующих $V(\varphi)$ для 1-фторалканов [3] и алканов [4]. Так, вращения вокруг третьей и четвертой связей дают симметричные $V(\varphi)$, имеющие два минимума - зеркальные $g^{\pm}$ - конформеры, энергии которых больше энергий *cis* на 3,5 кДж/моль и 3,4 кДж/моль для $F_2C^{\bullet}(CH_2)_2$—$(CH_2)_2CH_3$ и $F_2C^{\bullet}(CH_2)_3$—$CH_2CH_3$ соответственно. Глобальным максимумам соответствуют переходные состояния с $E(TS_g)$ = 23,7 кДж/моль и $E(TS_g)$ = 23,5 кДж/моль. На кривых $V(\varphi)$ вращений в $F_2C^{\bullet}(CH_2)_2$—$(CH_2)_2CH_3$ и $F_2C^{\bullet}(CH_2)_3$—$CH_2CH_3$ имеется два равных локальных максимума с энергиями 12,2 кДж/моль и 12,7 кДж/моль соответственно. Вращение волчка $CH_3$ вокруг пятой от фторов связи C-C заторможено барьером вращения с энергией 11,8 кДж/моль.

Высота барьеров переходов между исследованными конформациями позволяет говорить о невозможности свободного вращения при нормальных условиях.

Литература:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
2. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015.№ 4, с. 5-12.
3. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета . 2014. Т 17 № 24. С 36-39.
4. В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, А.Н. Кизин, Ю.А. Лебедев. //ЖОХ., 77, 9, 1508-1517 (2007);

Статья выполнена в рамках выполнения научно исследовательской работы «Разработка программного комплекса для расчета термодинамических свойств органических соединений» по договору с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере №9498ГУ/2015 от 28.15.2015

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПАВ

*Кочкодан О.Д.,Семененко Т.С.*

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, г. Киев, Украина

okochkodan@hotmail.com

Явление мицеллообразования в водных растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) характеризуют изменением энтальпии, энтропии и свободной энергии системы вода – ПАВ, т.е. термодинамическими функциями. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активных веществ определяется двумя факторами: энергетическим, то есть прочностью структуры воды вокруг молекулы ПАВ, и вероятностным, то есть вероятностью эффективных встреч молекул ПАВ с образованием ассоциатов. При мицеллообразования имеют место два процесса энергетически противоположной природы. Первый – это разрушение структуры воды вокруг гидрофобных групп молекул ПАВ и частичная дегидратация гидроксильных групп. Эти преобразования эндотермические. Второй, экзотермический процесс, – реорганизация молекул мономеров в мицеллярные структуры.

Чтобы выделить вклады изменения энтальпии и энтропии в компенсационный эффект мицеллообразования, были рассчитаны энтальпийно-энтропийная компенсация мицеллообразования и компенсационная температура на примере ПАВ тритона Х-100 и додецилпиридиний бромида (ДДПБ). Для этого данные с температурной зависимости ККМ этих ПАВ обрабатывали методом наименьших квадратов по полиному второй степени. Поскольку уравнения второго порядка описывают данные с точностью, близкой к ошибке эксперимента, высшие степени разложения полинома не рассматривались. Значения $\Delta S_m$ были получены стандартным путем.

Зависимости $\Delta H_m$ от $\Delta S_m$ в области температур 12-55$^o$C для тритона Х-100 и ДДПБ являются прямыми линиями с определенным углом наклона. Значения компенсационной температуры $T_c$ рассчитаны по наклону линейной корреляции $\Delta H_m$ / $\Delta S_m$. Это характеристика взаимодействий вода – ПАВ, она отражает сольватационную часть процесса ассоциации молекул ПАВ. Полученные значения энтальпийного-энтропийной компенсации мицеллообразования и компенсационной температуры показывают, что молекулы неионных и катионных ПАВ по-разному влияют на состояние воды в исследуемых системах, в частности, в области ККМ. Для тритона Х-100 значение $\Delta H^*_m$ и $T_c$ больше, чем для ДДПБ, что указывает на более сильные проявления как ассоциативных, так и сольватацийних взаимодействий в системе с неионным ПАВ.

# АНАЛИЗ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СВЕЧЕНИЯ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

*Кравченко Е.М., Лисовская О.В., Непомнящих Е.В., Одарюк И.Д.*
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
elena_grazhina@mail.ru

Хемилюминесценция, возникающая при автоокислении многоатомных фенолов в щелочной среде, наблюдается и в слабокислой среде при их окислении молекулярным кислородом в присутствии лакказы *Trametes Versicolor*. Наличие этого явления - интересный экспериментальный факт, так как превращение субстратов в активном центре фермента не должно сопровождаться свечением. Эмиттерами хемилюминесценции при автоокислении фенолов в щелочной среде являются электронно-возбужденные молекулы соответствующих хинонов.

На предмет наличия хемилюминесценции в процессе ферментативного окисления были изучены одно-, двух- и трехатомные фенолы, и их производные, фенолкарбоновые кислоты. Исследования проводили в цитратном буфере (pH 4.6), при температуре 308 К, концентрации фермента – 50 мг/л, Кинетический режим протекания процесса обеспечивали интенсивностью барботации или скоростью перемешивания реакционной смеси. Свечение относительно высокой интенсивности наблюдается при окислении флороглюцина, пирогаллола, триметилгидрохинона, галловой, 2,3,4-тригидрокси- и 2,3-дигидроксибензойной кислот, также в реакции с некоторыми двухатомными фенолами регистрируется хемилюминесценция на пределе чувствительности установки. Однако, в предварительных экспериментах, при ферментативном окислении некоторых субстратов, таких как фенол, тролокс, орцин, *п*-гидроксибензойная кислота, гидрохинон, пирокатехин и др., свечение зафиксировать не удалось. Вид кинетических кривых хемилюминесценции сложный (см. рисунок).

Для всех изученных соединений зависимость интенсивности свечения от концентрации субстрата имеет параболический вид, а от концентрации фермента – близкий к линейному. Максимальная интенсивность хемилюминесценции для всех исследованных фенолов находится в диапазоне концентраций субстрата 0,15-0,5 мМ. То есть, имеется некий «концентрационный оптимум», определяемый по максимальной интенсивности свечения из хемилюминесцентных кинетических кривых. Объяснить данные закономерности в рамках классических кинетических моделей ферментативных процессов не удается.

Для субстратов, в реакции окисления которых наблюдается интенсивная хемилюминесценция, проведен спектральный анализ состава свечения с использованием стандартных светофильтров. Для всех исследованных субстратов в спектрах испускания обнаружено по одному экстремуму (максимальная длина волны полосы испускания - $\lambda_{max}$) в

видимой области спектра: флороглюцин – 495 нм, пирогаллол – 576 нм, галловая кислота – 626 нм, триметилгидрохинон – 550 нм. Разброс $\lambda_{max}$ не очень значителен и образующиеся в процессе эмиттеры хемилюминесценции могут принадлежать к одному классу органических соединений. Значения $\lambda_{max}$ полос эмиттеров при автоокислении в щелочной среде (pH 9,2) пирогаллола и галловой кислоты составляют 527 и 559 нм соответственно. В обоих случаях $\lambda_{max}$ смещается в длинноволновую область на 49 и 67 нм соответственно. Максимум полосы эмиттера при автоокислении гидрохинона составляет 550 нм, т.е., совпадает с $\lambda_{max}$, полученным при лакказном окислении триметилгидрохинона. Таким образом, в первом приближении можно предположить, что эмиттерами хемилюминесценции, образующимися в процессе окисления указанных выше веществ молекулярным кислородом в присутствии лакказы *Trametes Versicolor* являются соответствующие хиноны. Последние, по-видимому, образуются в актах рекомбинации радикальных интермедиатов за пределами активного центра фермента. Последние предположения подтверждаются также тем, что хемилюминесценцией сопровождается реакция катион-радикала 2,2′-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфоната) с пирогаллолом при pH 4,6, которая осуществляется по радикальному механизму и ее продуктом является соответствующий хинон.

Сравнивая кинетические кривые хемилюминесценции с кривыми накопления и расходования реактантов в реакционной смеси и кривыми скорости их накопления (расходования), можно отметить следующие тенденции: за исключением флороглюцина, заметный рост интенсивности хемилюминесценции наблюдается тогда, когда значительная часть продукта окисления соответствующего фенола уже накопилась в реакционной смеси; в момент времени, когда на кинетических кривых хемилюминесценции наблюдается максимум, скорость накопления продуктов окисления соответствующего фенола практически равна нулю.

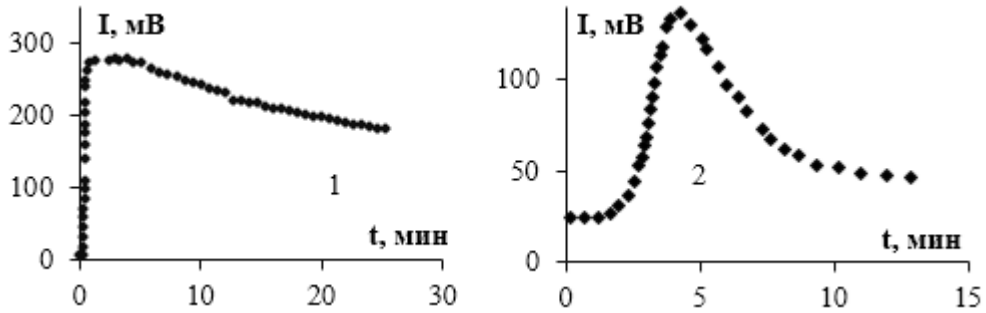



Рисунок – Кинетические кривые хемилюминесценции в реакции лакказного окисления трехатомных фенолов. 1) – Флороглюцин, $[S]_0$ = 0,5 мМ 2) – Галловая кислота, $[S]_0$ = 1.0 мМ.

# СТРУКТУРА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ СВОБОДНЫМ СПЕКАНИЕМ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА, С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ

*Красильников В.В., Лукьянова О.А., Новиков В.Ю.*

НИУ БелГУ, Белгород, Российская Федерация

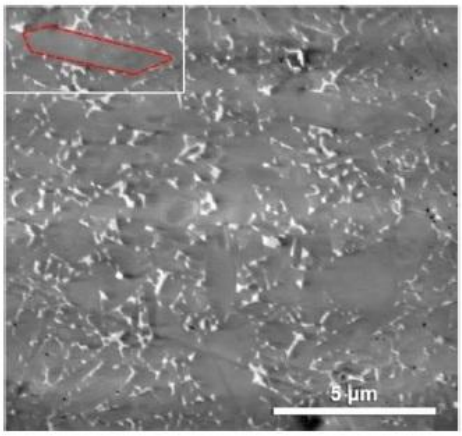
Sokos100@mail.ru

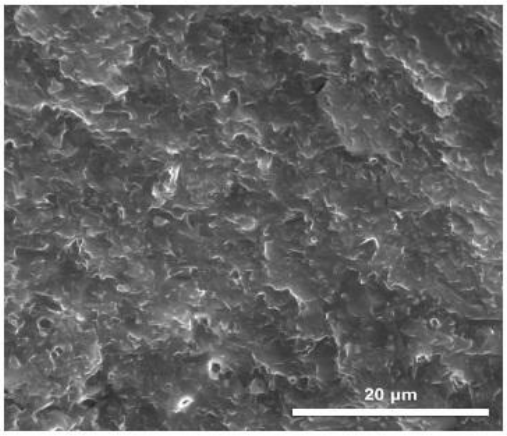
На данный момент, нитрид кремния по числу научных публикаций и семинаров является одним из самых популярных керамических материалов. Это связано с уникальным сочетанием таких свойств как высокая прочность, твердость, термостабильность и теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, коррозионная стойкость и износостойкость. Благодаря этому нитрид кремния широко применяется в таких областях как двигателестроение, ракетостроение, атомная и химическая промышленность, металлургия и т.д.

Методом спекания без давления в атмосфере азота при температуре 1800 ˚С был изготовлен керамический материал на основе нитрида кремния. В качестве добавок были использованы оксиды алюминия (6 мас.%) и магния (2 мас.%). Использование в качестве добавки оксида алюминия способствует формированию твердых растворов замещения сиалонов, а добавление оксида магния приводит к образованию фаз типа MgSiON. Перемешивание порошков проводилось в дисковой мельнице марки Retsch RS-200. Используемый в качестве добавки наноразмерный порошок оксида магния был синтезирован по новой технологии из гексогидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), полученного методом выщелачивания в азотной кислоте из серпентинита Халиловского месторождения Оренбургской области. Для исследования микроструктуры полученной керамики, использовался растровый электронный микроскоп Quanta 600.

Были исследованы такие особенности структуры полученного материала как средний размер и форма структурных составляющих. Плотность полученного материала была измерена с помощью гелиевой пикнометрии.

Полученная керамика отличалась дуплексной структурой. Наряду с зернами в форме шестигранника средним размером 1,3 мкм наблюдаются более крупные вытянутые зерна со средним размером 2,6 мкм, соответствующие $\beta$–$Si_3N_4$ (Рис. 1а). Данное явление связано с интенсификацией фазового превращения нитрида кремния за счет более высокой температуры спекания. Плотность полученного материала равна 3,03 г/см$^3$. Средний размер пор составил 1 мкм, как видно на изображениях излома (рис. 1 б).




а) б)

Рис. 1 Микроструктура полученного керамического материала на основе нитрида кремния с добавлением $Al_2O_3$-MgO, метод свободного спекания: а) – поверхность; б)– фрактография

Полученный керамический материал на основе нитрида кремния с добавлением $Al_2O_3$-MgO, спеченный при температуре 1800°C продемонстрировал микроструктуру с крупными структурными составляющими и наличием вытянутых зерен, соответствующих β–$Si_3N_4$, формирующихся вследствие как рекристаллизации, так и интенсификации фазового α→β превращения, что способствовало повышению плотности и уменьшению размера пор.

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-32-00430 мол_а.

# РАСШИФРОВКА ИЗОПЛЕТ T-x-y ДИАГРАММЫ Li,Na,Rb||F

*Краснеков Д.С.*[1], *Луцык В.И.*[1,2], *Зеленая А.Э.*[2]

[1]Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

[2]Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

vluts@ipms.bscnet.ru

Актуальность исследования систем с фторидами металлов обусловлена тем, что они могут использоваться в качестве составных композиций потенциального топлива для реакторов 4 поколения на расплавленных солях. Разработка 3D компьютерных моделей их фазовых диаграмм на основе описания границ фазовых областей [1-2], дает возможность разобрать топологические строение изучаемых систем, а также рассчитывать любые изо- и политермические разрезы.

В качестве примера, рассмотрим T-x-y диаграмму системы LiF-NaF-RbF (A-B-C). Данная система является эвтектической, но осложняется наличием распадающегося в твердой фазе соединения R=$LiRbF_2$ [3]. Характеризуется протеканием двух нонвариантных превращений: эвтектического E ($L_E \rightarrow A+B+C$) и превращения, соответствующего разложению соединения R. Разработанная модель фазовой диаграммы содержит 3 поверхности ликвидуса, 3 солидуса, 10 сольвуса, 22 линейчатые поверхности и 2 горизонтальных комплекса при температуре нонвариантных точек E и Y (рис. 1). Фазовая диаграмма включает 4 однофазные области (A, B, C, R), 9 двухфазных областей (L+A, L+B, L+C, A+B, A+C, B+C, A+R, B+R, C+R) и 7 трехфазных областей (L+A+B, L+A+C, L+B+C, A+B+C, A+C+R, A+B+R, B+C+R). Рассчитаны 6 изоплет (рис. 2), попарно параллельные сторонам концентрационного треугольника.

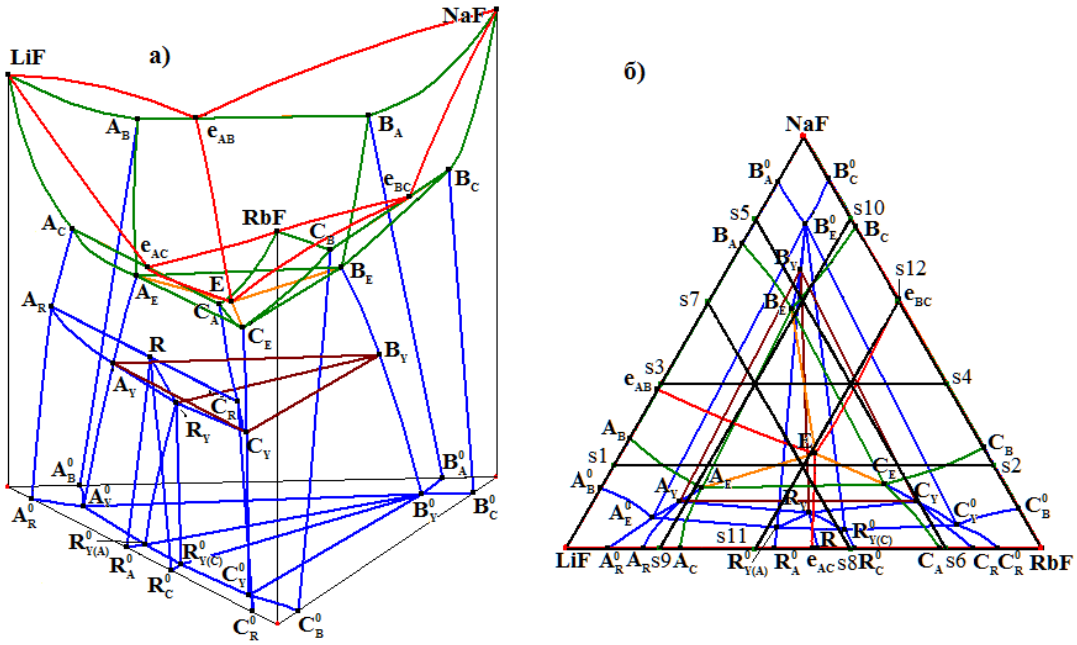



Рис. 1. 3D модель (а) и XY проекция (б) системы LiF-NaF-RbF (A-B-C)

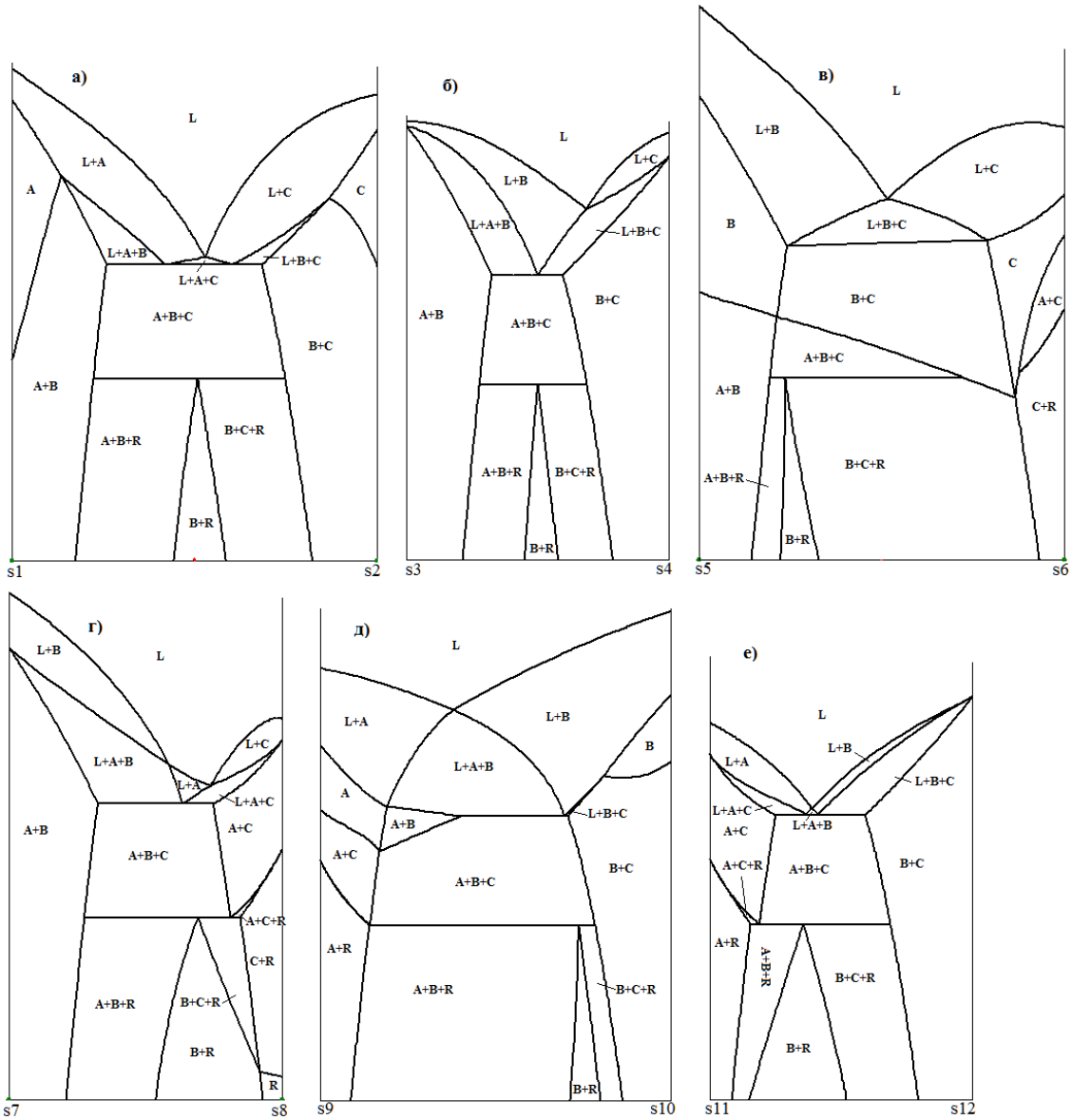



Рис. 2. Изоплеты || AB (а-б), || BC (в-г), || AC (д-е)

1. Lutsyk V., Zelenaya A. Crystallization Paths and Microstructures in Ternary Oxide Systems with Stoichiometric Compounds //Solid State Phenomena. 2013. Vol. 200. P. 73-78.

2. Савчук Р.Н., Файдюк Н.В., Омельчук А.А., Луцык В.И., Зелёная А.Э. Фазовые равновесия в системе NaF-LiF-$LaF_3$ //Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 780-785.

3. Beneš O., Meer J.P.M., Konings R.J.M. Modelling and Calculation of the Phase Diagrams of the LiF-NaF-RbF-$LaF_3$ //CALPHAD. 2007. V. 31. P. 209-216.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН проект №0336-2016-0006 и при частичной поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-43-04304 р_Сибирь_а, № 16-48-030851 р_а, № 17-08-00875_а.

# ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ MNO(OH) К РАДИОНУКЛИДАМ $^{90}$SR, $^{137}$CS И $^{60}$CO

*[1]Красноперова А.П., [1]Ефимова Н.В., [1]Юхно Г.Д., [2]Софронов Д.С.*

[1]Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

[2]ГНУ НТК Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Сорбционный метод является распространенным и достаточно эффективным методом извлечения радионуклидов из водных растворов. Среди востребованных сорбционных материалов ведущее место, благодаря большому разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысокой стоимости занимают оксиды и оксигидроксиды поливалентных металлов.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния ионной силы и pH растворов на сорбционную способность частиц MnO(OH) по отношению к радионуклидам $^{90}$Sr, $^{137}$Cs и $^{60}$Co.

Сорбционная способность частиц MnO(OH) к радионуклидам $^{90}$Sr, $^{137}$Cs и $^{60}$Co изучалась в статических условиях методом ограниченного объема при 293 К и pH от 2 до 8.

Ионную силу растворов изменяли добавлением NaCl (0.01; 0.05; 0.1 моль/дм$^3$). В экспериментах использовались растворы радионуклидов $^{90}$Sr с удельной активностью $1.76\cdot10^6$ Бк/дм$^3$, $^{137}$Cs с удельной активностью $3.18\cdot10^6$ Бк/дм$^3$ и $^{60}$Co с удельной активностью $1\cdot10^6$ Бк/дм$^3$ без носителей.

В качестве сорбента использован мелкодисперсный порошок оксигидроксида марганца MnO(OH).

Для исследования сорбции навески сорбента массой 0.05 г перемешивали при помощи ультразвука с 10 см$^3$ растворов, содержащих радионуклиды при заданном значении pH и ионной силе.

Время, необходимое для установления термодинамического равновесия в системе сорбент – раствор определялось на основании изучения кинетики сорбции. Кинетические кривые были получены методом последовательного отбора проб в интервале времени от 0 до $\tau_\infty$, где $\tau_\infty$ – время установления равновесия между раствором и сорбентом, и измерения радиоактивности сухого остатка аликвоты раствора. Постоянство радиоактивности двух последовательно отобранных проб свидетельствовало об установлении термодинамического равновесия в системе.

Радиоактивность проб $^{90}$Sr определялась на бета-спектрометре СЕБ-01-150. Радиометрические измерения сухого остатка проб $^{137}$Cs и $^{60}$Co

проводили на установке α–β–автомат NRR-610 “Tesla”. Относительные погрешности измерений радиоактивности не превышали 2 %.

Количественные характеристики взаимодействия сорбента с радионуклидами определяли по коэффициентам распределения радионуклидов ($K_d$, см$^3$/г), которые рассчитывали по формуле:

$$K_d = \frac{(I_0 - I_{eq}) \cdot V}{I_{eq} \cdot m},$$

где $I_0$ и $I_{eq}$ – начальная и равновесная радиоактивность раствора, имп/с; V – общий объем раствора, см$^3$; m – масса сорбента, г.

На эффективность извлечения радионуклидов оксигидрооксидом марганца существенное влияние оказывают pH, ионная сила раствора и природа сорбируемого катиона и сорбента.

По своей природе оксигидроксид марганца является слабокислотным ионообменником, содержащим гидроксо- группы. Поэтому его сорбционные свойства существенно зависят от pH раствора Сорбция радионуклидов минимальная при pH 2. С повышением pH она резко возрастает и максимальна при pH 7. При этом следует отметить, что при всех значениях pH сорбция двухвалентного и сильно гидратированного иона $Sr^{2+}$ ($-\Delta H^o_{гидр.}$=1412.46 кДж/моль) значительно выше сорбции одновалентного слабо гидратированного иона $Cs^+$ ($-\Delta H^o_{гидр.}$=251.93 кДж/моль). Более сложный характер носит зависимость сорбции $^{60}Co$ от pH раствора, но общая тенденция соблюдается.

Повышение ионной силы раствора, создаваемой добавками NaCl от 0.01 до 0.1 моль/дм $^3$ оказывает значительное влияние на сорбцию радионуклидов. Как видно из таблицы, с ростом ионной силы сорбционная емкость сорбента падает.

**Таблица.** Влияние ионной силы водного раствора на сорбционную способность MnO(OH) по отношению радионуклидам на при pH=5 и 293 К

| Радионуклид | $C_{NaCl}$, моль/дм$^3$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | Водопроводная вода |
| | Коэффициенты распределения ($K_d$, см$^3$/г) | | | | |
| $^{137}Cs$ | 389 | 313 | 252 | 186 | 116 |
| $^{90}Sr$ | 7573 | 3641 | 1685 | 641 | 665 |
| $^{60}Co$ | 6260 | 5588 | 3774 | 2614 | 1393 |

Резкое уменьшение коэффициентов распределения ($K_d$) радионуклидов с увеличением концентрации фонового электролита подтверждает ионообменный механизм сорбции ионов металлов на поверхности MnO(OH).

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*Крюк Т.В., Шевчук Н.А., Тюрина Т.Г., Кобзев С.П.*

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк

t_tiurina@mail.ru

Сополимеры малеинового ангидрида (МА) с различными виниловыми мономерами, в том числе с винилацетатом (ВА), благодаря разнообразному спектру ценных свойств могут иметь широкое медико-биологическое и техническое применение. К настоящему времени установлены закономерности сополимеризации МА и ВА в различных растворителях (метилэтилкетон, ацетон, бензол, хлороформ и др.) [1, 2], при этом нет данных по величине степени конверсии, молекулярной массы и составу продукта для сополимеризации в 1,4-диоксане (ДО), также использовавшегося для получения сополимеров МА [3], и в ацетонитриле. В связи с этим целью работы являлось изучение процесса сополимеризации МА и ВА в диоксане и ацетонитриле.

Коэффициент контракции *K*, определенный по результатам дилатометрии и гравиметрии, составил 0,347. Методом дилатометрии установлено, что степень конверсии мономерной смеси (*S*, %) на начальной стадии полимеризации (40-60 мин) линейно возрастает во времени (рис., *а*). На основе полученных кинетических зависимостей (рис., *б*) были рассчитаны начальная скорость процесса в ДО и ацетонитриле: 27,9 ± 0,5 и 4,02 ± 0,03 %/ч или $(9{,}0 \pm 0{,}2)\cdot 10^{-4}$ и $(1{,}28 \pm 0{,}01)\cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) соответственно.

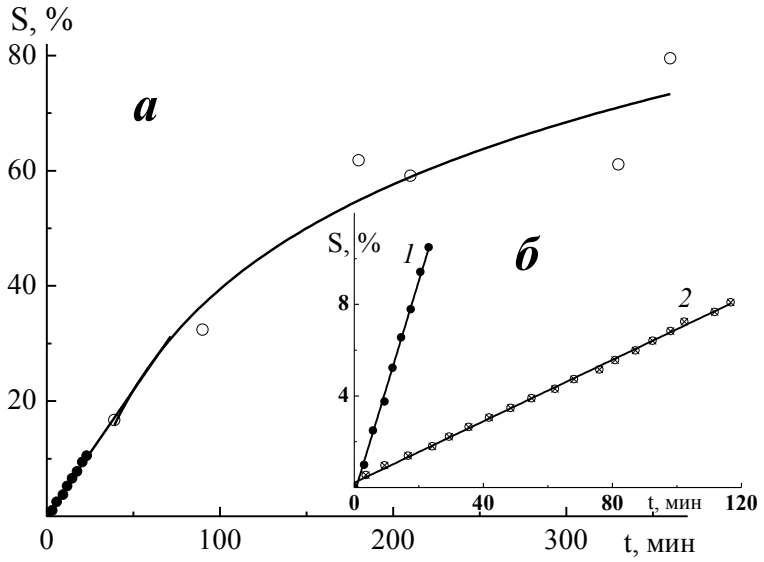



Рисунок. Кривые накопления сополимера для системы ВА : МА (1 : 1) в ДО (*а*, 1*б*) и ацетонитриле (2*б*) при 60 (*а*, 1*б*) и 70 °С (2*б*). Концентрация пероксида бензоила, моль/л: $8{,}0\cdot 10^{-3}$ (*а*, 1*б*), $1{,}53\cdot 10^{-3}$ (2*б*).

Начальная скорость сополимеризации в ацетонитриле в ~ 7 раз ниже, чем в ДО, несмотря на более высокую температуру, причем продукт сополимеризации в ацетонитриле имеет низкую молекулярную массу, поэтому процесс в данном растворителе далее не изучался.

При проведении сополимеризации в ДО скорость процесса постоянно снижается, доходя до ~ 4,7 %/ч, так что величина *S* достигает ~ 45 % за 2 ч и ~ 80 % за 6 ч (рис.). Таким образом, вид кривой «*S* – *t*» не соответствует S–образному виду зависимости возрастания степени превращения с самоускорением.

Расчет состава полученных сополимеров с использованием методов потенциометрического титрования и протонного магнитного резонанса показал, что при проведении полимеризации мономеров в среде ДО при 60 °С образуется СПЛ, в котором соотношение звеньев МА и ВА близко к эквимолярному (табл.). Найденные значения молекулярной массы сополимеров находятся в пределах 20 000-30 000 и незначительно зависят от величины конверсии (табл.).

Таблица – Характеристическая вязкость ([η]) и молекулярная масса ($M_\eta$)* сополимеров МА–ВА

| *S*, % | Содержание звена МА, % мол. | [η], 100 см$^3$/г | $M_\eta \cdot 10^{-4}$ |
|---|---|---|---|
| 32,4 | 60,3 | 0,135 | 2,67 |
| 59,1 | 49,9 | 0,115 | 2,25 |
| 61,8 | 55,1 | 0,118 | 2,31 |
| 74,3 | 49,4 | 0,149 | 2,97 |

* Расчет по данным вискозиметрии в ацетоне: $[\eta] = 9{,}32 \cdot 10^{-6} \cdot M_\eta^{0.94}$ [2].

Таким образом, при проведении сополимеризации малеинового ангидрида с винилацетатом в среде 1,4-диоксана при температуре 60 °С в течение 6 ч образуются чередующиеся сополимеры с молекулярной массой, не превышающей 30 000 (выход 75-80 %). Такие сополимеры перспективны в качестве физиологически активных носителей биологически активных веществ и лекарственных препаратов.


1. Caze C., Loucheux C. // J. Macromolecular Sci., Part A: Pure and Appl. Chem. 1975. Vol. 9, № 1. P.29-43.
2. Chitanu G. Ch., Popescu I., Carpov A. // Rev. Roum. Chim. 2006. Vol. 51, № 9. P. 923-929.
3. Filimoshkin A. G., Kosolapova V. F., Chernov E. B., Berezina E. M., Petrenko T. V. // Eur. Polymer J. 2003. Vol.39. P. 1461-1466.

# ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

*Кузаев А. К., Гробов А. М.*

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

physchem@uniyar.ac.ru

В настоящей работе представлены результаты кинетического изучения влияния магнитного поля на цепное окисление метилметакрилата.

Метилметакрилат (ММА) и растворитель хлорбензол (ХБ) приобретены в ОАО «Реактив». Инициатор – азобисизобутиронитрил (АИБН) трижды перекристаллизовывали из этанола.

За кинетикой поглощения кислорода следили с помощью капиллярного микроволюмометра аналогично [1]. Для варьирования концентрации кислорода предварительно готовили газовые смеси $O_2$ + Ar. Диапазон концентраций кислорода изменяли от *$0{,}3\cdot10^{-3}$ до $1{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л.*

При работе в магнитном поле капиллярный микроволюмометр был дополнен мобильным блоком, в котором размещены два одинаковых неодимовых магнита с параметрами 80x40x20 мм. и рабочей температурой до 353 K. Данные магниты создавали в замкнутом контуре постоянное магнитное поле, с напряженностью от 0,2 до 0,4 T в рабочей зоне; измеренные в ней величины относятся к 343 K. Замер параметров поля проводился с использованием магнитометра ATE-8702, причем изменение температуры в диапазоне 293 - 353 K не влияло на параметры магнитного поля.

Окисление ММА проводилось в режиме инициированной реакции при температуре 343 K. Механизм инициированного окисления ММА описывается известной формально-кинетической схемой [2]:

(i) $I \xrightarrow{+O_2,+M} M^{\bullet}$ $\quad W_i$

(1) $M^{\bullet} + O_2 \rightarrow MO_2^{\bullet}$ $\quad k_1$

(2) $MO_2^{\bullet} + M \rightarrow M^{\bullet}$ $\quad k_2$

(3) $MOOM \rightarrow$ продукты $\quad k_3$

(4) $M^{\bullet} + M^{\bullet} \rightarrow$ продукты $\quad k_4$

(5) $M^{\bullet} + MO_2^{\bullet} \rightarrow$ продукты $\quad k_5$

(6) $MO_2^{\bullet} + MO_2^{\bullet} \rightarrow$ продукты $\quad k_6$

В широком диапазоне изменения $[O_2]$ скорость окисления связана с $[O_2]$ и [M] следующим соотношением: $\frac{[O_2]}{[M]}\left(\frac{W_\infty^2}{W^2}-1\right)=\frac{k_2k_5}{k_1k_6}+\frac{k_2^2k_4}{k_1^2k_6}\frac{[M]}{[O_2]}$

где $W_\infty = (k_2/k_6^{-1/2})[M])\ W_i^{1/2}$. Влияние магнитного поля (МП) определялось как отношение скорости окисления в МП W(H) к скорости

окисления в естественном МП Земли W(0):МЭ = W(H)/W(0), где МЭ – величина магнитного эффекта.

В ходе исследований получен массив экспериментальных данных (МЭ), частично представленный в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость магнитного эффекта (МЭ) от концентрации ММА и скорости инициирования, индукция магнитного поля **0,4Т**, Т = 343 К

| $W_i \cdot 10^6$ моль/(л·с) | 0,07 | 0,13 | 0,21 |
|---|---|---|---|
| [ММА], моль/л | | $P_{O2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* | |
| 9,43 | ***1,16*** | ***1,12*** | ***1,01*** |
| 7,07 | ***1,17*** | ***1,09*** | ***1,04*** |
| 4,71 | ***1,25*** | ***1,22*** | ***1,08*** |
| 2,36 | ***1,21*** | ***1,16*** | ***1,15*** |
| | | $P_{O2} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* | |
| 9,43 | ***1,33*** | ***1,26*** | ***1,06*** |
| 7,07 | ***1,49*** | ***1,37*** | ***1,12*** |
| 4,71 | ***1,51*** | ***1,36*** | ***1,19*** |
| 2,36 | ***1,57*** | ***1,40*** | ***1,24*** |

Из полученных результатов видно, что при уменьшении концентрации кислорода от $1,5 \cdot 10^{-3}$ *до* $0,3 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* в постоянном магнитном поле наблюдается увеличение скорости поглощения кислорода. Причем, данный эффект растет не только с уменьшением давления, но и скорости инициирования, а так же концентрации субстрата.

Вероятнее всего данные эффекты связаны с ролью радикальной пары [$R^{\bullet}\ldots{}^{\bullet}O_2R$]. В нулевом поле или в полях очень низкой индукции сверхтонкое взаимодействие с протонами радикалов $R^{\bullet}$ ($a \approx$ 20-25 G) индуцирует все три спиновых перехода $T_0$-S, $T_+$-S и $T_-$-S, каждый с частотой около $10^8$ Гц. В сильных полях, когда $H >> a$ (в частности, в поле $H$ = 0,4 Т) два перехода ($T_+$-S и $T_-$-S) выключены; остается только $T_0$-S. Тем не менее, из-за того, что в паре $\Delta g(RO^{\bullet}_2) - g(R^{\bullet}) \approx 10^{-2}$, зеемановское взаимодействие дополнительно способствует переходу $T_0$-S с частотой $\Delta g \beta H \approx 10^8$ Гц. В итоге МП выключает два канала триплет-синглетной конверсии, оставляя лишь один канал. Это приводит к росту вероятности рекомбинации в радикальных парах [$R^{\bullet}\ldots{}^{\bullet}O_2R$] и, как следствие, к повышению скорости окисления; это предсказывает МЭ > 1. Такой вывод согласуется с экспериментом (табл. 1).

**Литература**

1. D. Loshadkin, V. Roginsky, E. Pliss // Int. J.Chem. Kinet. – 2002. – V 34. – No. 3. – P 162.

2. Плисс Е.М., Злотский С.С., Сафиуллин Р.Л. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью // LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbruchen, Germany. – 2012.

# ДРЕЙФОВЫЙ МЕХАНИЗМ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КРЕМНИЕМ

*Кукушкин С.А., Осипов А.В.*

ИПМаш РАН, Большой пр. В.О., 61, Санкт-Петербург, Россия
sergey.a.kukushkin@gmail.com

В работах [1-4] были заложены основы нового метода превращения монокристаллического кремния (Si) в эпитаксиальный карбид кремния (SiC). В основе метода лежит топохимический (гетерогенный) синтез эпитаксиальных пленок SiC за счет химической реакции

$$2\mathrm{Si}\ (crystal) + \mathrm{CO}\ (gas) = \mathrm{SiC}\ (crystal) + \mathrm{SiO} \uparrow (gas). \quad (1)$$

В результате протекания реакции (1) Si, взаимодействуя с монооксидом углерода (CO), превращается в SiC. Было обнаружено [1], что реакция (1) состоит из ряда последовательных стадий На первой стадии реакции атом кислорода из CO вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой образуется газ SiO. Газ SiO удаляется из системы, а на месте атома кремния подложки, превратившегося в газ SiO, образуется вакансия. Освободившийся в результате химической реакции из молекулы CO углерод смещается в междоузельную позицию в решетке кремния [1,2]. На этой стадии образуется промежуточная фаза так называемого «предкарбидного» кремния [1,2]. Эта фаза представляет собой кремний насыщенный парами дефектов $\mathrm{C} + V_{\mathrm{Si}}$. «Предкарбидный» кремний фактически представляет собой кремний, где каждый второй атом Si замещен реакцией (2) на атом C. Одна ячейка Si содержит таким образом 4 пары дилатационных дефектов $\mathrm{C} + V_{\mathrm{Si}}$, т.е. в «предкарбидном» кремнии уже все готово для превращения в кремния в карбид кремния. Этот процесс происходит на следующей стадии реакции на которой атомы углерода, согласованным образом, смещаются по направлению к кремниевым вакансиям, образуя карбид кремния.

В результате проведенных экспериментальных исследований по росту пленок SiC по реакции (1) был обнаружен ряд новых, ранее неизвестных эффектов. 1. Рост пленки SiC в результате реакции (1) быстро заканчивается (через время$\sim 10^3 s$) и в дальнейшем толщина пленки не только не увеличивается, но и даже уменьшается. Таким образом, обнаружено, что рост пленки SiC по реакции (1) существенно отличается от стандартного диффузионного роста пленок при котором толщина растет как $\sqrt{t}$ [1]. 2. С увеличением давления газа CO толщина SiC не только не растет, но и существенно уменьшается вплоть до полного исчезновения пленки, тогда как при обычной диффузии все происходит с точностью

наоборот, т.е. толщина пленки с увеличением давления одного их исходных компонентов реакции возрастает.

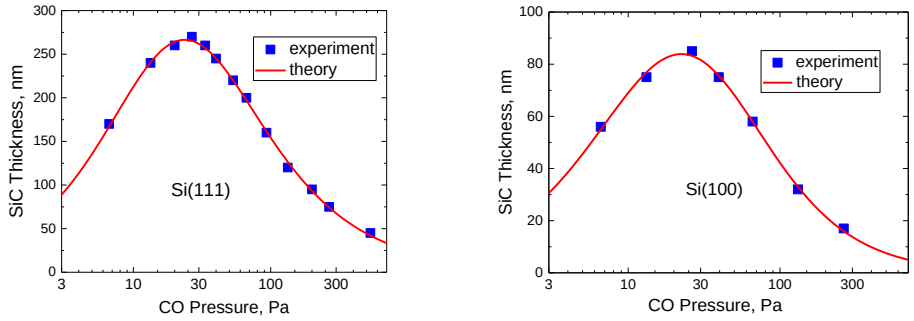
В работе проведено всестороннее исследование данного явления и приводится экспериментально построена зависимость толщины эпитаксиальной пленки SiC, растущей из Si за счет реакции (1) от давления CO (см. рис.). Оказалось, что зависимость толщины пленки SiC имеет четкий максимум от давления CO. Аналитический вид этой зависимости следующий [2]

$$L_m(p_{\mathrm{CO}}) = L_* \frac{4p_{\mathrm{CO}}/p_*}{[1+(p_{\mathrm{CO}}/p_*)^n]^2}, \qquad (2)$$

где $p_*$ и $L_*$ — параметры, имеющие размерность давления и длины соответственно

В работе дано объяснение данного эффекта и разработана теоретическая модель, объясняющая данную зависимость тем, что газообразный продукт реакции SiO мешает течению газообразного реагента по каналам кристаллической решетки, уменьшая их гидравлический диаметр [2]. В рамках предложенной дрейфовой модели вычислены зависимости толщины пленки как от давления газа, так и от времени. Показано не только качественное, но и количественное соответствие теоретических и экспериментальных результатов. В силу соотношения Эйнштейна, при малых временах роста дрейфовая модель совпадает с диффузионной. Обсуждаются следствия, вытекающие из данного дрейфового механизма для эпитаксии пленок.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01102).




**(a)** **(b)**

Рис. Измеренные зависимости конечной толщины пленки SiC от давления CO (квадратики) для Si(111) (a) и Si(100) (b). Сплошные линии — теоретическая зависимость в рамках дрейфовой модели, полученная по формуле.

**Литература**

[1] S.A. Kukushkin and A.V. Osipov. J. of Phys. D: Appl. Phys. (2014), **47**, 313001-313041.

[2] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Physica B: Condensed Matter (2017), **512**, 26–31.

# ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ДИЛАТОМЕТРИЯ САМОУЕДИНЯЮЩИХСЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ

*Ключарев В.В., Ключарева С.В.*

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

vvk@icp.ac.ru

Химия как основополагающая научная дисциплина перестала существовать к концу 20-го века. Наглядным отражением такого факта может служить редакция Брюссельского классификатора [1], в которой раздел УДК 541 «Теоретическая и общая химия» заменен разделом УДК 544 – «Физическая химия». Одна из причин этого заключается в нежелании химиков принять развитие материализма как науки о материалах, т.е. науки о происхождении тел и их превращениях. В результате дело доходит до моля пенсов [2,3]. Проблема в том, что слово «химический» далеко не всегда сводится исключительно к реакциям химических субстанций. Наглядный пример дал еще Авогадро [4]. Однако мысль о том, что надобно заниматься не только стехиометрией химических субстанций и их реакциями, но также дилатометрией химического конфайнмента и реакциями его превращений, до сих пор считается маргинальной. В частности, ни исследования водных растворов Менделеева [5], ни формулы дискретной сольватации Ермакова [6], ни прецизионные дилатометрические титраторы Визе [7] и Джонстона [8] не попали в современную энциклопедию по объемным свойствам жидкостей, растворов и паров [9], поскольку тянут к скрытым полиморфам [10].

Вместе с тем, как известно, конфайнмент позволяет осуществлять процессы, невозможные в сплошной среде [11,12]. При том, он может быть не только физическим, как атрибут химической единицы массы [4], или как приложение к реакциям химических веществ [13-16], но и химическим [5,17-27], в том числе макромолекулярным [17-19], кристаллохимическим [10,20,21], электрохимическим [22-24] и термохимическим [25-28]. Цель настоящего доклада заключается в том, чтобы проиллюстрировать этот тезис на примере $CaO_2$ полностью диссоциированного до CaO и $O_2$, но не образующего при этом новых веществ – твердого CaO и газообразного $O_2$. [29,30]. Добавим, в соответствии с тезисом Менделеева о существовании вещества в особом диссоциированном состоянии, коему 130 лет уже.[5].

Для решения поставленной задачи мы рассмотрим термохимическую дилатометрию с контролем теплоотдачи на примере смесей $NaClO_4$ и $CaO_2$, что дает возможность почувствовать реакцию $2\ NaClO_4 + CaO = CaO_2 + NaClO_4 \cdot NaClO_3$, с образованием скрытых полиморфов $NaClO_4 \cdot NaClO_3$ [29]. Затем мы подтвердим термодинамически образование диссоциированного $CaO_2$ в зоне прогрева самостоятельно распространяющейся термохимической нуклеации с удвоением масштаба [30]. Полученные результаты, как мы надеемся, позволят обсудить новые перспективы науки о материалах в школьном просвещении и высшем образовании 21-го века, к примеру [31].

Литература


1. UDC: Universal decimal classification. Standard edition. / 2 volumes / London: BSI, 2005.
2. Burdge J. Chemistry. 2nd Ed. N.Y.: The McGraw-Hill Companies, Inc.; 2011, p. 86.
3. Masterton W.W., Hurley C.N., Neth E.J. Chemistry: Principles and reactions. 7th Ed. Singapore, etc.: Brooks/Cole, Cengage Learning; 2012. p. 61.
4. Avogadro A. // J. Phys. Chim. D'Histoire Nat. Des Arts, 73, 58-76 (1811).
5. Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу, Типография В. Демакова, Санкт-Петербург, 1887.
6. Ермаков В.И. Исследования растворов электролитов методами электрической, магнитной релаксаций и радиоспектроскопии. Дисс. на соискание степени доктора химических наук. М.: МХТИ. 1976.
7. Wiese G., Böse D. // Z. Naturforsch. B., 27, 897-902 (1972).
8. Johnstone S., e.a. // J. Solut. Chem., 24, 795-811 (1995).
9. Volume properties: Liquids, Solutions and vapours. / Wilhelm E., Letcher T.M. (Eds.) / Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.
10. Бернштейн Д. Полиморфизм молекулярных кристаллов. М.: Наука. 2007.
11. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка (Библиотечка Квант № 19). М.: Наука. 1982.:
12. Iqbal D., e.a. // Chem. Comm., 51, 16041-16044 (2015).
13. Kalinin Y.V., Murali A., Gracias D.H. // RSC Adv., 2, 9707-9726 (2012).
14. Chang C.W., e.a. // Lab. Chip, 14, 3762-3773 (2014).
15. Hansma H.G. // Orig. Life Evol. Biosph., 44, 307-311 (2014).
16. Ngene P., e.a. // Nano Energy, 22, 169-178 (2016).
17. Newcome G.R., Moorefield C.N., US Pat, 8841451 (2014).
18. Ludlow J.M., Newcome G.R. // Adv. Heterocycl. Chem., 120, 195-236 (2016).
19. Perez A., Kim H.W. // Acta Biomater. 21, 2-19 (2015).
20. Giri G., e.a. // Nature Comm., 5, Art. 3573 (2014).
21. Yang S., e.a. // Nature Comm., 5, Art. 5355 (2014).
22. Jiang X.Z., e.a. // Energy Environ. Sci. 8, 1471-1479 (2015).
23. Kim H.K., Roh K.C., Kim K.B. // J. Electrochem. Soc. 162, A2308-A2312 (2015).
24. Tranchot A., e.a. // J/ Power Sources, 330, 253-260 (2016).
25. Carroll K.M., e.a. // ChemPhysChem, 15, 2530-2535 (2014).
26. Hobbs M.L., Kaneshige M.J. // J. Phys. Conf. Ser., 500, Art. 052017 (2014).
27. Masi A., e.a. // J. Eur. Ceram. Soc. 37, 661-669 (2017).
28. Knoblauch N., Simon H., Schmücker M. // Solid State Ionics. 301, 43-52 (2017).
29. Klyucharev V.V. // Proc. 21st Int. Pyrotechnics Seminar. Moscow: Semenov Institute of Chemical Physics. 1995. p. 417-431.
30. Klyucharev V.V., Klyuchareva S.V. // J. Therm. Anal. Calorim., 119, 1633-1651 (2015).
31. Iterative design of teaching-learning sequences: Introducing the science of materials in European schools. / Psillos D., Kariotoglou P. (Eds.) / Dordrecht, etc.: Springer Science+Business Media Dordrecht, 2016.

# OBTAINING OF CALCIUM-MAGNESIUM CHLORATES ON THE BASIS OF DOLOMITES OF SHORSU'S DEPOSIT

*Khamrakulov Z.*[1], *Khamrakulova K.* [1], *Tukhtaev S.* [2], *Askarova M.* [2]

[1]Fergana polytechnic institute, [2]Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan,

zoxid_xamro@mail.ru; ionxanruz@mail.ru

In terms of cotton production and harvest Uzbekistan stays fifth in the world. Natural maturation process of the cotton crop, especially in Central Asia, one of the most northern cotton growing regions of the world, cotton production may take several weeks. Therefore, it is necessary to accelerate the process of crop ripening and plants' leaves pulling-down. This problem can be solved by defoliants applying. The existing assortment of the defoliants recommended to application not to the full corresponds to the modern requirements shown by agriculture and members of public health services to chemical protection means of plants. Chlorate containing defoliants from the point of view of production and application are most low toxic and cheaper preparation. Widely used in agriculture at Uzbekistan, magnesium chlorate defoliant contains in its composition 36% of active ingredients. However, for the production of magnesium chlorate as 50% raw material, magnesium chloride (bischofite) is imported abroad being expansive for local industry. This leads to attraction of local defoliant production basing on local raw materials.

This urgent problem can be solved by using of decomposition products appeared in a process of hydrochloric acid affect on natural local dolomite taken as a raw material instead of imported bischofite. The aim of this research is to obtain mixed calcium-magnesium chlorate defoliant by converting of calcium - magnesium chlorides solution obtained by decomposition of dolomite from of Fergana's "Shorsu" deposit by hydrochloric acid, with sodium chlorate.

A solution of calcium and magnesium chlorides, containing on average: 21.49% $CaCl_2$, 15.50% $MgCl_2$, 1.20% NaCl и 61.81% $H_2O$ and sodium chlorate manufactured by JC «Ferg'anaazot» was employed for the work. For the purpose of obtaining of calcium-magnesium chlorate defoliant, the conversion process of chlorides of calcium and magnesium with sodium chlorate, depending on the temperature and duration of the process, was studied. The conversion was carried out at 323, 348 and 363 K and duration of the experiments 30, 60, 90 and 120 minutes without residue and with solution residue.

The process of the conversion was studied in a round bottom flask with 250 $cm^3$ capacity, equipped with a stirrer. For the study, it was filled with 100 g of a solution of calcium and magnesium chlorides, derived from dolomite taken at "Shorsu" deposit, and an equivalent amount of sodium chlorate. The flask was placed in a thermostat at a predetermined temperature and its content was intensively stirred. After a certain time interval, the liquid phase was separated from the sediment and the corresponding chemical analysis of the sediment, on the content of chlorine - and chlorate-ions, sodium was conducted. The content

of chlorate and chloride-ions was determined with the volumetric permanganatometric and argentometry methods, and the amount of sodium, calcium and magnesium was determined with atom-absorption spectrophotometer method. After the first filtration step, the liquid phase was cooled up to 293 K, wherein the crystals of unreached portions of sodium chlorate fell. Further, a second filtering step was conducted to separate the liquid phase from the crystals of sodium chlorate. The liquid phase was analyzed after the second filtration for the content of $ClO_3^-$, $Cl^-$, $Ca^{+2}$, $Mg^{+2}$ and $Na^+$ ions examination (fig. 1).

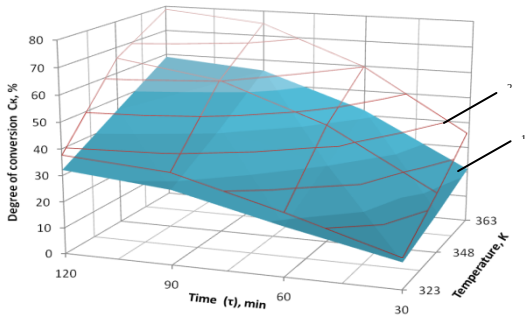



Fig. 1. Influence of temperature and the time of process to degree of conversation of calcium and magnesium chlorides with sodium chlorate: 1- for conversion without residue; 2- for conversion with residue.

The experimental data at figure 1 indicate that the degree of formation of calcium and magnesium chlorate from calcium and magnesium chlorides during the process without solution residue after 60 minutes at 323, 348 and 363 K are respectively 18.67, 30.26 and 42.11%, and after 90 minutes, respectively, 28.31, 41.11 and 55.68%. By increasing the duration of the conversion process up to 120 minutes, the increase of the degree of conversion varies slightly and at temperature mentioned above the degrees of conversion were 32.12, 45.62 and 58.93% respectively. The amounts of calcium and magnesium chlorates in the solution after conversion under the above mentioned temperatures and process duration of 60, 90 and 120 minutes were respectively 7.20, 11.66, 16.23%; 10.91, 15.84, 21.46% and 12.38, 17.58, 22.71%. Studies of conversion of calcium and magnesium chlorides with sodium chlorate conducted without the solution residue showed that the maximum degree of conversion at 363 K for 120 minutes achieved only 58.93%, which is not high enough. To increase the degree of conversion, studies of calcium and magnesium chlorides conversion with sodium chlorate carried at solution residue were fulfilled.

In carrying out the conversion with the residue, the intensity of the process considerably accelerates, as demonstrated by the data in figure 1. Thus, at 323 K after 60, 90 and 120 minutes the degree of conversion increases by 1.30, 1.24 and 1.18 times. As a result of an increase in the temperature, the conversion process accelerates and the degree of the water removal increases. After the duration of the process of 60, 90 and 120 minutes at 348 K, the degree of conversion is increased by 1.51, 1.47 and 1.45 times, and at 363 K after 60, 90 and 120 minutes the degree of conversion reaches a maximum value, i.e. is increased by 1.43, 1.36 and 1.35 times. At a temperature of 363 K during 120 minutes, maximum degree of conversion of 79.27% is achieved. Conversion product contains: 40.5% Σ calcium and magnesium chlorate; 7.5% Σ calcium and magnesium chloride; 1.3% sodium chloride, and the remaining being water.

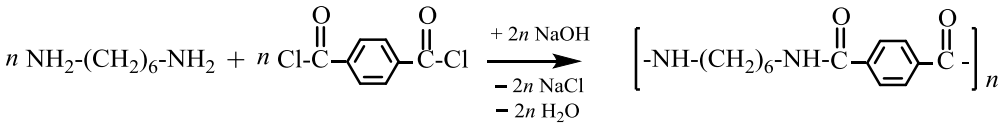
# МАКРОКИНЕТИКА СИНТЕЗА ПОЛИТЕРЕФТАЛАМИДОВ СПОСОБОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Лагусева Е.И., Панкратов Е.А., Никифоров В.А.*

Тверской государственный технический университет

lagusseva@yandex.ru

Политерефталамиды, получаемые гетерофазной гетерогенной гетерополиконденсацией по брутто-уравнению




находят широкое применение в ряде отраслей техники и технологии, в том числе в качестве связующих в технологии синтетических бумаг электротехнического назначения и фильтровальных элементов в технологии золочения и никелирования электронной промышленности. Актуальность теоретических разработок их синтеза и переработки в материалы и изделия несомненна.

Наиболее перспективным способом проведения гетерофазной поликонденсации алифатических и циклоалифатических диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот служит газожидкостная поликонденсация в высокотурбулизованном пенном режиме [1], реализуемая в реакторном устройстве – реакторе-фибридаторе [2]. Кинетика этого процесса с использованием способных вступать в быстрые и мгновенные реакции как ацилируемых, так и ацилирующих мономеров лимитирована скоростью диффузии диаминов из объёма жидкой (реакционной) фазы к границе раздела фаз (к эффективному приповерхностному δ-слою толщиной 5–7 мкм). Для минимизации диффузионного торможения в организации потоков фаз предусмотрены подача жидкой фазы, несущей ацилируемые мономеры и акцептор, в реакционную зону реакционной камеры в виде горизонтальной жидкостной плёнки толщиной порядка $10^{-4}$ – $10^{-3}$ м и инверсия фаз. Локальные кинетические модели в двух вариантах полиамидирования (хемосорбционном и конденсационном) разработаны А.В. Березкиным [3] и включают зависимости скорости массопереноса мономеров и локальной степени превращения переносимого компонента (ацилирующего мономера газовой фазы, т.е. хлорангидрида) от соотношения концентрационных, кинетических и диффузионных факторов.

Однако предложенные модели недостаточно пригодны для инженерных расчётов процессов реакционного формования газожидкостной поликонденсацией политерефталамидных фибридов (волокнисто-плёночных полимерных связующих). Поэтому для оценки кинетического фактора процесса, протекающего в варианте «раствор – расплав), приведённой вязкости ($\eta_{прив}$), характеризующей величину

среднечисловой молекулярной массы жирноароматического полиамида, использовано время пребывания контактирующих мономеров в реакционной зоне ($\tau_{преб}$) и обратная ему величина – линейная скорость газовой фазы ($W_г$).

Анализ массива экспериментальных данных [3] показал экстремальную зависимость выхода ($\varepsilon_{ХА}$, %) и степени помола (СП, °Ш-Р), монотонное возрастание молекулярной массы ($\eta_{прив}$, $м^3$/кг) и удельной поверхности ($S_{уд}$, $м^2$/г) синтезируемого полимера от линейной скорости газовой фазы ($W_г$, м/с). Аналогичная зависимость получена при варьировании скорости истечения жидкой фазы ($W_ж$, м/с) из кольцевой щели в реакционную зону по схеме «от периферии к центру».

Обработкой выборки из массива экспериментальных данных получены уравнения множественной регрессии для $\varepsilon_{ХА}$, и $\eta_{прив}$, показывающие линейные функциональные зависимости как выхода, так и молекулярной массы в изученных интервалах линейной скорости газовой фазы и скорости истечения жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 1210410 Яп. МКИ$^3$ C08G069/28, D01F006/58. Process and Apparatus for Producing Fibrides of sintetic Heterochain Polimers / V.A. Nikiforov, S.A. Zhizhilev, A.G. Mukhometzyanov et al. – Опубл. 17.10.83.
2. Никифоров, В.А. Реактор-фибридатор / В.А. Никифоров, Е.А. Панкратов, С.А. Жижилев // Хим. и нефт. машиностр. – 1995. – № 7, С. 1-4.
3. Никифоров, В.А. Газожидкостная поликонденсация / В.А. Никифоров, Е.А. Панкратов, Е.И. Лагусева и др. – Тверь: ТГТУ, 2004. 268 с.

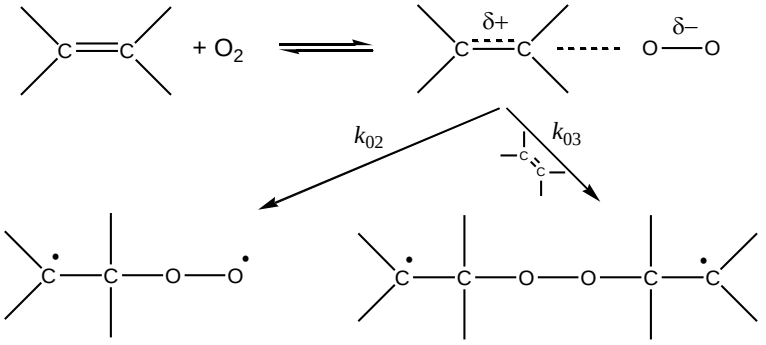
# КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДАХ РАЗНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

*Леднев С.Н., Сирик А.В., Мачтин В.А.*

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
physchem@uniyar.ac.ru

Большинство элементарных стадий неингибированного и ингибированного окисления винильных соединений (продолжение, обрыв цепей) подробно исследованы и охарактеризованы представительным массивом кинетических параметров [1]. Значительно меньше внимания уделено реакциям зарождения цепей. В режиме автоокисления процесс развивается спонтанно с самоускорением, крайне чувствителен к примесям каталитически активных переходных металлов, пероксидов, сильно зависит от типа растворителя. Сама реакция образования радикалов при взаимодействии кислорода протекает медленно и требует высокой чувствительности метода измерения. Эти проблемы, вероятнее всего, и привели к тому, что к концу 20-го века интерес к исследованию автоинициирования упал. В то же время на волне огромного интереса, который вызывает окисление липидов, можно ожидать возобновление исследований элементарных стадий зарождения цепей.

Образование радикалов при окислении винильных соединений описывается реакциями присоединения к π-связи [1]:




Предполагается [1], что первоначально образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ), который затем либо распадается на пероксиалкильный бирадикал (маршрут $k_{02}$), либо реагирует со второй молекулой субстрата (маршрут $k_{03}$). Образование КПЗ позволяет предположить значительную роль полярности субстрата и растворителя в механизме зарождения цепей [2].

Кинетика зарождения цепей по реакции с π-связями исследована в диапазоне температур 343–383 K на примере автоокисления стирола, α-метилстирола, бутилакрилата, бутилметакрилата и этилового эфира коричной кислоты в средах различной полярности. Для достижения необходимой полярности среды полярный растворитель (бензонитрил, *о*-дихлорбензол и диметилформамид) разбавлялся малополярным хлорбензолом в различных соотношениях.

В работе получен массив кинетических данных – констант скоростей реакций зарождения цепей $k_{02}$ и $k_{03}$. Полученные данные в большинстве случаев свидетельствуют в пользу смешанного би- и тримолекулярного механизма. Показано, что в ряде случаев полярность среды является ключевым фактором, определяющим механизм зарождения [2]. Так, при постепенной замене хлорбензола на бензонитрил для бимолекулярного процесса наблюдается линейная зависимость в координатах уравнения Кирквуда-Онзагера (рис. 1), связывающего константу скорости реакции с электростатическими параметрами среды [1]:

$$\lg k = \lg k^0 - \frac{1}{2{,}3k_{\text{B}}T}\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\left(\frac{\mu_1^2}{r_1^3}+\frac{\mu_2^2}{r_2^3}+\frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3}\right),$$

где $k^0$ – истинная константа скорости реакции при $\varepsilon = 1$; $\varepsilon$ – диэлектрическая проницаемость среды; $k_{\text{B}}$ – константа Больцмана; $\mu_1$, $\mu_2$, $r_1$, $r_2$ – дипольные моменты и эффективные радиусы реагирующих частиц; $\mu_{\neq}$ и $r_{\neq}$ – то же для активированного комплекса.

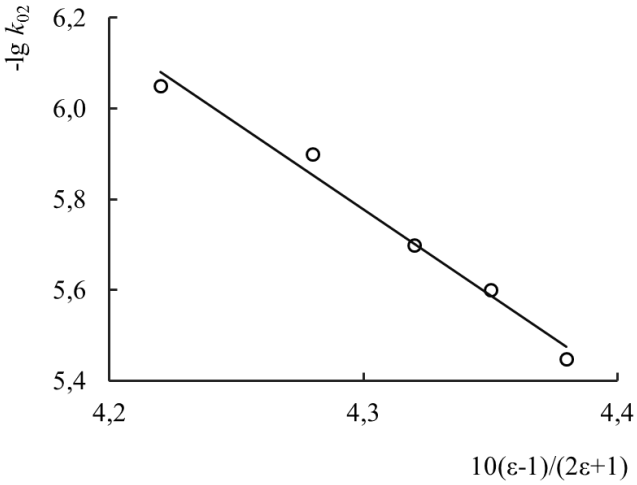



**Рис. 1.** Зависимость lg $k_{02}$ от параметра (ε-1)/(2ε+1) при окислении бутилакрилата в смеси бензонитрила и хлорбензола, 383 K, $R^2$ = 0,9832

Дальнейшие исследования в этой области могут помочь в разработке методов регулирования механизма зарождения цепей путем варьирования полярности среды, добиваясь доминирования либо би-, либо тримолекулярной реакции, либо их параллельного протекания.

**Литература**

1. Плисс Е.М., Русаков А.И., Мендкович А.С., Сирик А.В. Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц // М.: Мир, 2012. – 251 с.

2. A. Sirick, S. Lednev, I. Moskalenko, V. Machtin, E. Pliss. Kinetic features of chain initiation reactions during the oxidation of unsaturated compounds in media of different polarity // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2016. – V. 117. – No 2. – P. 405-415.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 14-23-00018.*

# ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

*Линник Д.С., Михальчук В.М.*

Донецкий национальный университет, г. Донецк

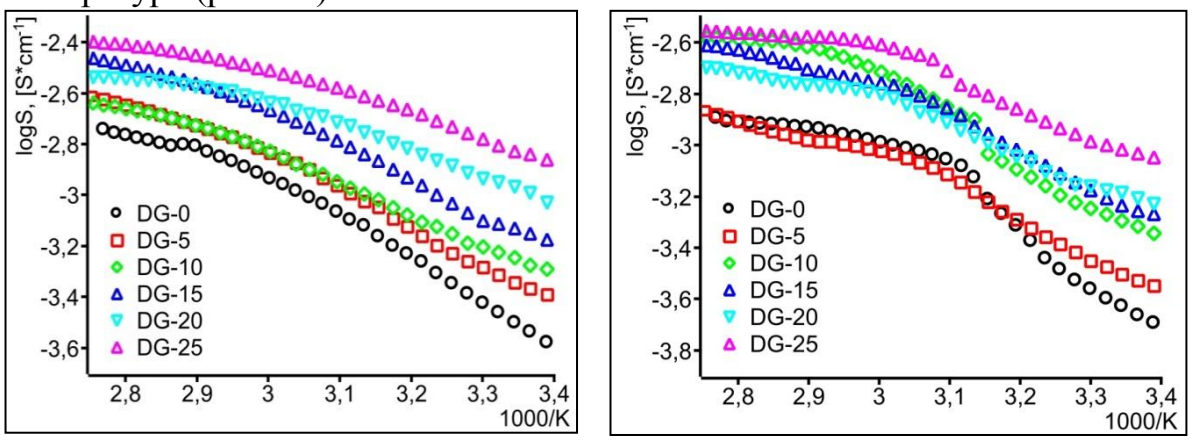
linnikus_911@mail.ru

Исследования в области создания перезаряжаемых литиевых источников тока проводятся более 30 лет. Выбор анодного материала обусловлен его самой высокой теоретически возможной удельной электрической емкостью (3867 мАч/г). В тоже время, использование систем с металлическим литием сопряжено рядом проблем, в частности с опасностью взрыва и самовозгорания батареи. Поэтому исследования проводятся в двух направлениях: создание литий-ионных аккумуляторов с заменой высокоактивного металлического литий на углерод, и систем с полимерным электролитом для устранения дендритообразования в случае применения литиевого анода. Имеется множество работ по практическому применению полимерных электролитов в батареях с металлическим анодом, однако больше внимания уделяется литий-ионным системам. Необходимость исследования полимерных электролитов с высокой проводимостью по ионам лития связана с перспективой создания литий-серных аккумуляторов. Теоретическая емкость элементной серы составляет 1675 мАч/г, однако, ввиду того, что полисульфиды лития хорошо растворимы в жидком электролите, возникают трудности с высоким саморазрядом системы и опасностью ее возгорания. Использование полимерных электролитов в значительной степени может снизить долю миграции растворенного окислителя в анодное пространство, тем самым повысив кулоновскую эффективность системы и ее безопасность.

Высокой ионной проводимостью обладают только пластифицированные и гель-полимерные электролиты (~$10^{-3}$ См/см), существенным недостатком которых является невысокая стойкость по отношению к высокоактивным электродам за счет наличия карбонатных растворителей. Поэтому в работе использовались перспективные растворители и электролитные соли с высоким потенциалом разложения (гамма-бутиролактон, диметилсульфоксид), а также промышленно выпускаемые эпоксидные смолы и аминные отвердители. Получение полимерных матриц происходило в два этапа: синтез аминоаддукта отвердителя (Jeffamine T-403) с моноглицидиловым эфиром (ФГ-2) и последующая его конденсация с эпоксидной смолой (ДЕГ-1).

Полимерные пленки активировали 1M $LiClO_4$ (ГБЛ или ДМСО) раствором электролита в течение суток для достижения равновесных концентраций компонентов электролита в процессе набухания. Полученные гель-полимерные электролиты характеризуются различной

проводимостью в зависимости от содержания полифторированных звеньев в структуре полимерной матрицы и используемого растворителя. Гель-электролит, не содержащий ФГ-2 (DG-0), обладает самой низкой проводимостью ($3{,}06 \cdot 10^{-4}$ См/см). В тоже время, образец с максимальным содержанием фторированного модификатора (DG-25) обладает проводимостью почти в 5 раз больше ($1{,}45 \cdot 10^{-3}$ мСм/см), по сравнению с электролитом на основе немодифицированного полимера при комнатной температуре (рис.1 а).




а б

Рис.1 Температурные зависимости проводимости ГПЭ

Связано это не только со снижением густоты сшивки полимерной матрицы, но и с образованием микрофазного расслоения в полимере. Замена фторированного глицидилового эфира на его алифатический аналог не приводит к появлению кластерных структур, поэтому проводимость увеличивается не в такой мере, как в вышеуказанных системах. При 120 °С минимальная и максимальная проводимости составляют $1{,}82 \cdot 10^{-3}$ мСм/см и $3{,}50 \cdot 10^{-3}$ мСм/см соответственно. Столь незначительная разница обусловлена тем, что при высокой температуре сегментальная подвижность звеньев в полимерной матрице уравнивается, и на значение проводимости влияет лишь концентрация соли и количество растворителя в гель-электролите. В системах, содержащих ДМСО значения проводимостей несколько ниже, что обусловлено образованием ионных пар электролитной соли с растворителем. Нелинейная зависимость проводимости от температуры в Аррениусовских координатах обусловлена наличием двух механизмов транспорта ионов лития: гибкоцепным переносом катиона полиэфирными звеньями и диффузионным транспортом ионов в полярной среде растворителя.

# РАСШИФРОВКА ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РАЗРЕЗОВ Т-Х-У ДИАГРАММЫ MGO-AL2O3-SIO2

*Лобанова И.Г.*[1], *Луцык В.И.*[1,2], *Зеленая А.Э.*[2]

[1]Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

[2]Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

vluts@ipms.bscnet.ru

Система $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ имеет широкое практическое применение, используется при изучении и описании ряда огнеупоров (фостеритовых, периклазовых, шпинеливых, корундовых и муллитовых). В системе также происходит кристаллизация кордиерита - важного породообразующего минерала [1]. На основе экспериментальной информации о строении ограняющих бинарных систем и поверхностей первичной кристаллизации, с использованием пространственных схем моно- и нонвариантных равновесий восстановлено полное строение фазовой диаграммы системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ (A-B-C). Модель фазовой диаграммы сформирована поверхностью расслаивания, 10 поверхностями ликвидуса, 78 линейчатыми поверхностями на границах двух- и трехфазных областей, 11 горизонтальными комплексами при температурах нонвариантных точек; содержит 21 двухфазную область и 29 трехфазных областей (рис. 1). На основе такой полной компьютерной модели фазовой диаграммы система $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ рассчитаны изотермические разрезы (рис. 2). Проверку корректности полученных разрезов можно производить как при помощи правила соприкасающихся пространств Палатника-Ландау, так и при помощи метода Гупты [2, 3], который также используется и для прогноза изотермических разрезов многокомпонентных систем.

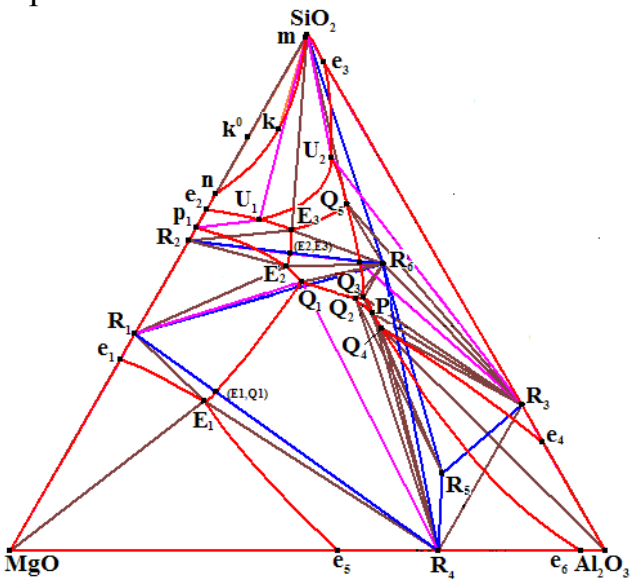



Рис. 1. XY проекция системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ ($R_1=2MgO\cdot SiO_2$, $R_2=MgO\cdot SiO_2$, $R_3=3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$, $R_4=MgO\cdot Al_2O_3$, сапфирин $R_5=4MgO\cdot 5Al_2O_3\cdot 2SiO_2$, кордиерит $R_6=2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$)

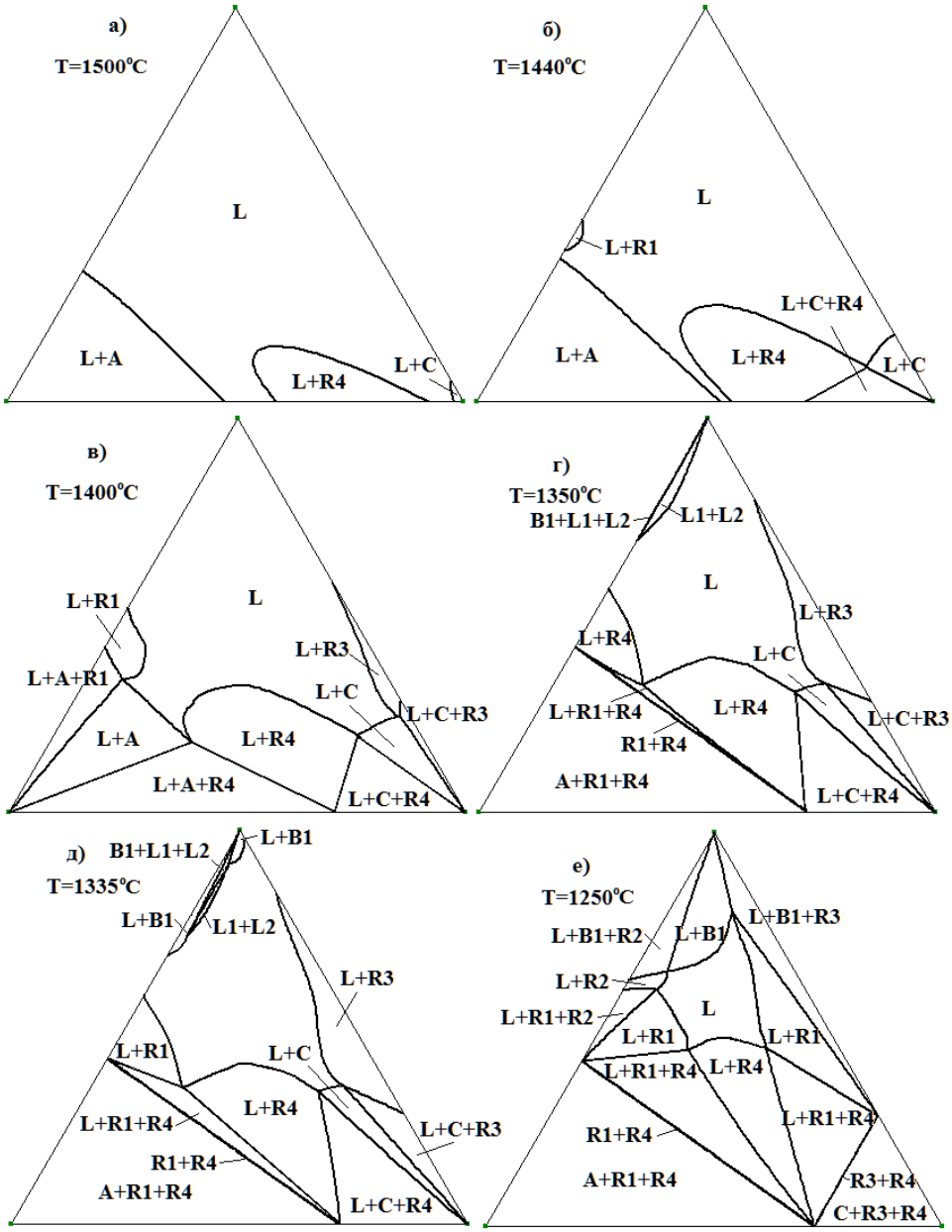



Рис. 2. Изотермические разрезы системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3$

1. Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: Изд-во МГУ; Наука, 2005. 656 с.

2. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1967. 405 с.

3. Zhao M., Wan Q., Song Lizhu, Feng Sh. // Science in China: Series B Chemistry 2006. V. 49. No.1. P. 12-20.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН проект №0336-2016-0006 и при частичной поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-43-04304 р_Сибирь_а, № 16-48-030851 р_а, № 17-08-00875_а.

# О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ

*Локтионов И.К.*

Донецкий национальный технический университет, ДНР
likk@telenet.dn.ua

При описании теплофизических свойств жидкости в рамках статистической теории возникает задача выбора оптимальных значений параметров потенциала взаимодействия, которые воспроизводят совокупность данных измерений с наименьшими погрешностями. Эта задача приводит к решению системы нелинейных уравнений, связывающих теплофизические свойства с микроскопическими характеристиками взаимодействующих частиц. Ответы на вопросы о существовании решений нелинейной системы, о выборе начальных приближений при реализации одного из численных методов, а также о сведении системы к одному нелинейному уравнению в общем случае найти не удается. Однако в отдельных случаях, например в [1], задача определения нескольких параметров может быть редуцирована к однопараметрической задаче на основе какого-либо специфического свойства модельной системы.

Рассмотрим парный четырёхпараметрический потенциал взаимодействия

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r}\left(A\exp(-ar) - B\exp(-br)\right), \qquad (1)$$

который используется здесь для расчета свойств простых жидкостей сочетании с выражением для свободной энергии, полученным в [2].

Если фурье-образ потенциала (1) удовлетворяет условию $\tilde{v}(k) > 0$, то потенциал устойчив. Последнее неравенство определяет область устойчивости, состоящую из двух частей $G_1 = \{(\delta,\varepsilon): 0 < \delta < 1,\ 0 < \varepsilon < \delta^2\}$ и $G_2 = \{(\delta,\varepsilon):\ \delta \ge 1,\ 0 \le \varepsilon \le 1\}$, представленных на рис. 1, где $\delta = b/a$, $\varepsilon = B/A$. В секторе $G_1$ величины $\delta$, $\varepsilon$ принимают такие значения, при которых первое слагаемое в (1) создаёт отталкивание, а второе отвечает за притяжение. При этом конкуренция слагаемых в (1) приводит к образованию потенциальной ямы на промежуточных расстояниях. В полосе $G_2$ при $\delta \ge 1$ в (1) на любых расстояниях $r$ между частицами доминирует первое слагаемое, отвечающее за отталкивание, поэтому потенциал преобразуется к «обычному» потенциалу Юкавы, для которого исследование соответствующей модельной системы выполнено в [3].

Таким образом, введение безразмерных величин $\delta$, $\varepsilon$, уменьшает в нелинейной системе число уравнений до двух, но перечисленные выше проблемы сохраняются. Последовательная схема описания

термодинамических свойств рассматриваемой модели основана на асимптотическом поведении потенциала (1) при $\delta \to 1-0$ вдоль кривых $\varepsilon = \delta^n$, $n > 2$ (Е-предел—единичный предел). Асимптотическое поведение выражается в том, что в указанном пределе нуль $r_0$ и точка минимума $r_m$ потенциала сохраняют постоянные значения, зависящие от показателя $n$ и параметра экранирования $a$. Действительно, из равенства $v(r) = 0$ находим

$$r_0 = \lim_{\delta \to 1-0} \frac{\ln(B/A)}{b-a} = \lim_{\delta \to 1-0} \frac{\ln \varepsilon}{a(\delta - 1)} = \frac{1}{a} \lim_{\delta \to 1-0} \frac{\ln \delta^n}{\delta - 1} = \frac{n}{a} \ . \qquad (2)$$

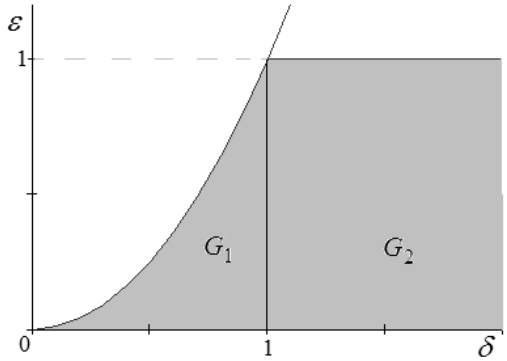



Рис.1. Область устойчивости потенциала (1).

Координата минимума $r_m$ является решением уравнения $v'(r) = 0$, которое в Е-пределе имеет решение

$$r_m = \frac{n}{2a}\left(1 + \sqrt{1 + 4/n}\right). \qquad (3)$$

Можно показать, что двойной юкавский потенциал (1) преобразуется к линейной комбинации потенциала Юкавы и экспоненциального потенциала, а все термодинамические функции утрачивают зависимость от $\delta$ и $\varepsilon$, но приобретают зависимость от показателя $n$ в качестве варьируемого параметра, связанного с потенциалом (1). Это означает, что задача определения оптимальных значений четырёх параметров $A, a, B, b$ сводится к однопараметрической задаче относительно $n$. Подводя итоги, отметим, что при $\delta \to 0+0$ вдоль кривых $\varepsilon = \delta^n \ (n > 2)$ потенциал (1) преобразуется к потенциалу Юкавы [3] и проблем с параметрами не возникает, а для промежуточных значений $\delta \in (0;1)$ последовательная схема расчета пока не построена. Поэтому в секторе $G_1$ для нахождения оптимальной точки $(\delta; \varepsilon)$ приходится осуществлять перебор точек, расчет свойств в каждой из них и сравнение с соответствующими экспериментальными величинами, что связано с чрезвычайно громоздкими вычислениями и доставляет известное неудобство.


[1]. *Локтионов И.К.* // ЖТФ. 2015. Т.85. вып.3. С.1-10.
[2]. *Захаров А.Ю., Локтионов И.К.* // ТМФ. 1999. Т. 119. №1. С. 167.
[3]. *Локтионов И.К.* // ТВТ. 2011. Т.49. № 4. С.529-536.

# ВЛИЯНИЕ ОТТАЛКИВАНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

*Локтионов И.К., Руссиян С.А.*

Донецкий национальный технический университет, ДНР

likk@telenet.dn.ua

В статистическом подходе связь измеряемых термодинамических свойств вещества с микроскопическими характеристиками частиц, образующих это вещество, считается установленной, если известен, в частности, конфигурационный интеграл системы моделирующей экспериментальные данные и задан потенциал межчастичного взаимодействия.

В работе [1,2] на основе полученного в [3] выражения для свободной энергии $F$ исследованы модели простой жидкости с привлечением потенциала Юкавы

$$v(r) = (A/4\pi r)\exp(-ar) \tag{1}$$

и «простейшего» осциллирующего потенциала

$$v(r) = (A/4\pi r)\exp(-ar)\sin(ar). \tag{2}$$

Для потенциала (1) получены удовлетворительные результаты при описании скорости звука $u_P(T)$ на линии насыщения, однако поведение изобарной теплоемкости $C_P(T)$ при $P < P_c$ и низких температурах качественно не согласуется с данными измерений. При воспроизведении этих же свойств в случае потенциала (2) наблюдается «зеркальная» картина. Следующий потенциал

$$v(r) = (A/4\pi r)\exp(-ar)\sin(br + \varphi_0) \tag{3}$$

(с положительными параметрами $A, a, b, \varphi_0$) при $\varphi_0 = \pi/2$ и $\delta = 0$ совпадает с (1), а при $\varphi_0 = 0$ и $\delta = 1$ - с потенциалом (2). Поэтому не исключено, что путем вариации параметров потенциала (3) можно подобрать такие их значения, при которых указанные отклонения будут скомпенсированы, т.е. будет получен потенциал, сохраняющий положительные качества (1) и (2). Устойчивость потенциала (3) означает, что для его фурье-образа выполняется условие

$$\tilde{v}(k) = \frac{\bar{M}\cdot k^2 + \bar{N}}{k^4 + 2pk^2 + q} > 0, \tag{4}$$

где $p = a^2(1-\delta^2)$, $q = a^4(1+\delta^2)^2$, $\delta = b/a$, $\bar{M} = A\cdot\sin\varphi_0 > 0$,

$\bar{N} = Aa^2\left[2\delta\cdot\cos\varphi_0 + (1-\delta^2)\sin\varphi_0\right]$, $\bar{M}\cdot k^2 + \bar{N} > 0$, а т.к. $\bar{M} > 0$, $\bar{N} > 0$.

На рисунке изображена область устойчивости потенциала (3).

Аналитический поиск минимума функции двух переменных $\Phi(\varphi_0, \delta)$, которая представляет сумму относительных погрешностей свойств и выступает в качестве критерия адекватного описания эксперимента, наталкивается на значительные трудности.

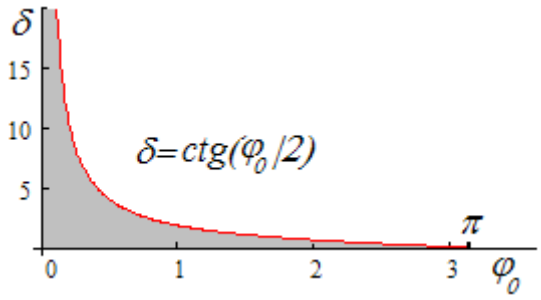


Рис.1. Область устойчивости потенциала (3).

Пока не удалось обнаружить и некие специфические свойства области устойчивости (как, например, в [4]), с помощью которых можно было бы двумерную задачу редуцировать к одномерной. Поэтому для нахождения минимума функции $\Phi(\varphi_0,\delta)$, не теряя энтузиазма, приходится использовать весьма далёкий от изящества численный расчёт свойств на дискретном множестве точек в области устойчивости, задавая определённый шаг вычислений по переменным $\varphi_0$ и $\delta$. Приближенные значения переменных $\varphi_0,\delta$, минимизирующие сумму $\Phi(\varphi_0,\delta)$, в состав которой входят шесть относительных погрешностей свойств (в критической точке — для $Z_c, u_c, (\partial\Pi/\partial\tau)_c$ и в надкритической области — для $C_P, u_P, \alpha_P$) оказались равными $\varphi_0 = 8\pi/180$, $\delta = 1.582$. Координаты минимума могут измениться при учёте в сумме $\Phi(\varphi_0,\delta)$ дополнительных слагаемых.

Потенциал (3) при $\varphi_0 = 0$ конечен в нуле, а при $\varphi_0 \neq 0$ и $r = 0$ имеет сингулярность, т.е. является более отталкивательным на малых расстояниях. Поэтому сравнивая результаты расчетов для конечного и сингулярного в нуле потенциалов, можно оценить влияние отталкивания на равновесные термодинамические свойства вещества.

[1]. *Локтионов И.К.* Термодинамические свойства однокомпонентных систем с парными двухпараметрическими потенциалами взаимодействия // ТВТ. 2011. Т.49. № 4. С.529-536.
[2]. *Локтионов И.К.* Применение двухпараметрических осциллирующих потенциалов взаимодействия для описания теплофизических свойств простых жидкостей. //ТВТ, 2012, том 50, №6, С. 760-768.
[3]. *Захаров А.Ю., Локтионов И.К.* Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // ТМФ. 1999. Т. 119. №1. С. 167.
[4]. *Локтионов И.К.* Асимптотические уравнения состояния в модели простой жидкости с осциллирующим потенциалом взаимодействия// Мониторинг. Наука и Технологии. 2015. №4. С. 67-75.

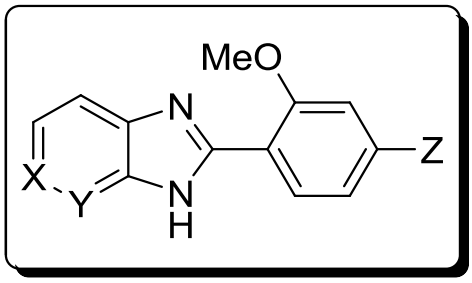
# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИМИДАЗОПИРИДИНОВ С ФОСФОДИЭСТЕРАЗОЙ IIIb И ДИЗАЙН НЕГЛИКОЗИДНЫХ КАРДИОТОНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ

*Ломов Д.А., Лящук С.Н., Абрамянц М.Г.*

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко», г.Донецк, Украина, e-mail: lomov_dmitrii@mail.ru

Разработка новых негликозидных кардиотонических субстанций комплексного действия и поиск путей ресинтеза известных соединений всегда были актуальными. Особый интерес в этом плане представляют производные имидазопиридинов, к которым относятся такие препараты, как "сульмазол" и "изомазол". Они ингибируют сердечную фосфодиэстеразу IIIb (ФДЭ IIIb), что приводит к запуску каскада биохимических реакций, приводящему к сокращению миокарда.

Для расширения спектра имидазопиридиновых ингибиторов ФДЭ IIIb рассмотрены соединения следующего строения:




X = CH, Y = N, Z = S(O)Me (**1**) (сульмазол);
X = N, Y = CH, Z = S(O)Me (**2**) (изомазол);
X = CH, Y = N, Z = SMe (**3**);
X = N, Y = CH, Z = SMe (**4**);
X = CH, Y = N, Z = C(O)Me (**5**);
X = N, Y = CH, Z = C(O)Me (**6**);
X = CH, Y = N, Z = NO2 (**7**);
X = N, Y = CH, Z = NO2 (**8**);
X = CH, Y = N, Z = OMe (**9**);
X = N, Y = CH, Z = OMe (**10**).

Моделирование комплексов ФДЭ(IIIb) (RCSB PDB ID: 1SO2) с соединениями-лигандами (**1**)-(**10**) (предварительно оптимизированными в приближении PM7 по программе MOPAC2016) проводили, используя программы Accelrys Discovery Studio 2016, AutoDock 4.2 и силовое поле CHARMM. Во всех случаях исследовали структуру соответствующих комплексов, положение и связывание ингибитора в активном центре (АЦ) фермента (пример представлен на рисунке).

Энергию докинга $\Delta G_{ДОК}$ (кДж/моль) индивидуальных соединений рассчитывали как разницу энтальпий образования комплекса $\Delta G_{ФДЭ(IIIb)\cdot L}$ и суммы энтальпий образования несвязанной ФДЭ(IIIb) ($\Delta G_{ФДЭ(IIIb)}$) и соответствующего лиганда-ингибитора $\Delta G_L$ по уравнению:

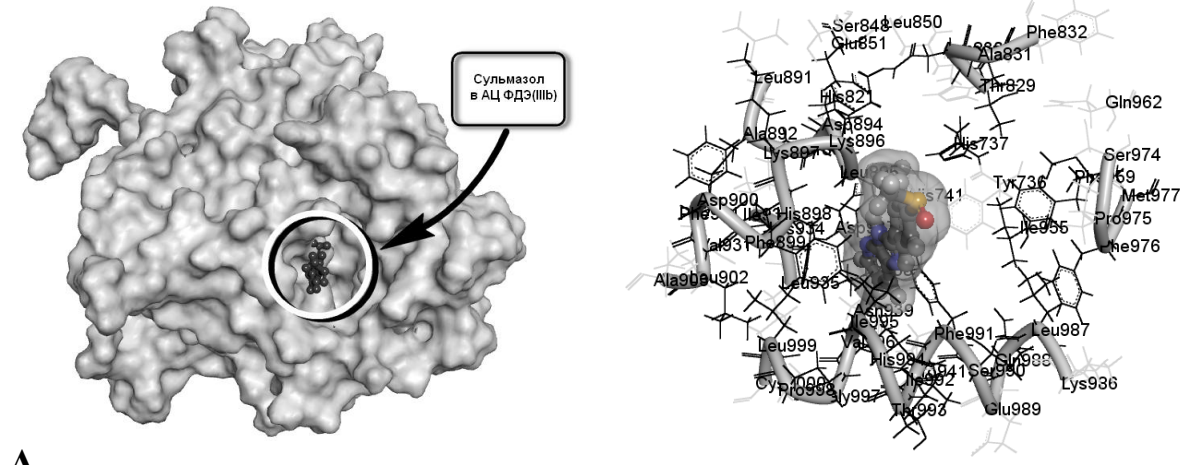
$$\Delta G_{ДОК} = \Delta G_{ФДЭ(IIIb)\cdot L} - (\Delta G_{ФДЭ(IIIb)} + \Delta G_L)$$

Установлена нелинейная зависимость значений энергии докинга соединений (**1**)-(**4**) от экспериментальных величин коэффициентов ингибирования вентрикулярной ФДЭ(IIIb) морских свинок, которые

приведены в Таблице. Она описывается следующим квадратичным уравнением с высоким коэффициентом корреляции:

$$\Delta G_{ДОК}=(57.08\pm5.74) - (1.63\pm0.44)(IC_{50}) + (0.015\pm0.007)(IC_{50})^2,\ s_o\ 3.7,\ r^2\ 0.97$$

Показано, что ингибитор в процессе докинга полностью блокирует АЦ фермента, приводя к снижению эффективности его действия.




**А** **Б**

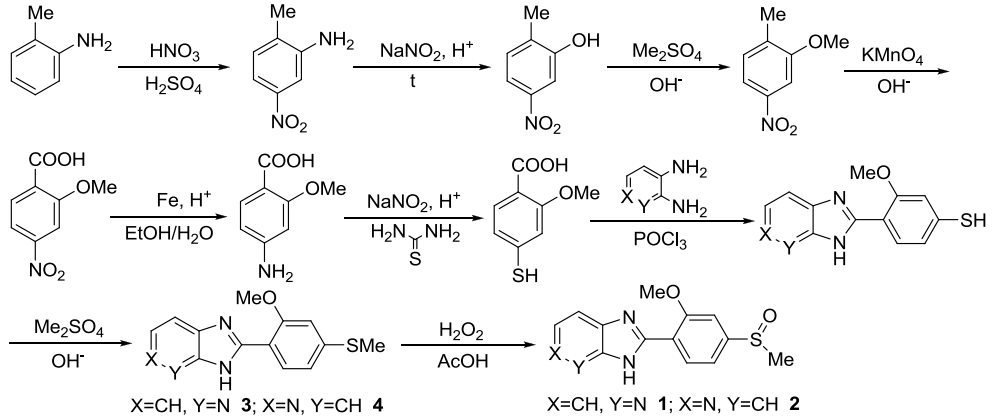
**Рисунок**. Структура комплекса сульмазола (**1**) с ФДЭ(IIIb) (**А**) и строение связанного пакета активного центра (АЦ) (**Б**)

**Таблица.** Рассчитанные энергии докинга и интенсивность ингибирования ($IC_{50}$) вентрикулярной ФДЭ(IIIb) морских свинок имидазопиридинами (**1**)–(**4**)

| Показатель | Соединение | | | |
|---|---|---|---|---|
| | (**1**) | (**2**) | (**3**) | (**4**) |
| $IC_{50}$, мкмоль/л | 49.2±1.6[a)] | 33.6±1.3[a)] | 17.9±1.9[a)] | 12.6±1.7[a)] |
| $\Delta G_{ДОК}$, кДж/моль | 13.4 | 20.2 | 31.3 | 39.8 |

[a)] P. Honerjager, M. Klockow, G. Schonsteiner, R. Jonas // J. Cardiovasc. Pharmacol. – 1989. – Vol. 13. - № 5. – P. 673 – 681.

Исходя из *о*-толуидина, через ключевое промежуточное соединение - 2-метокси-4-меркаптобензойную кислоту, разработан способ ресинтеза препаратов "сульмазол" (**1**) и "изомазол" (**2**) по схеме:



# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ, С ДОБАВЛЕНИЕМ Al2O3-MgO

*Лукьянова О.А., Красильников В.В., Новиков В.Ю.*

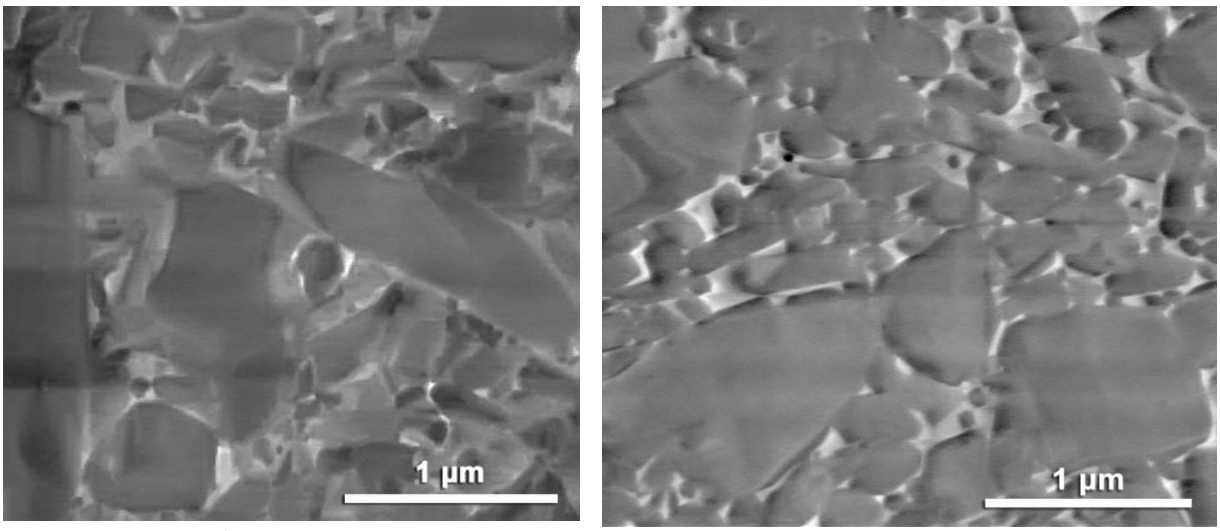
НИУ БелГУ, Белгород, Российская Федерация

Sokos100@mail.ru

В основе процесса искрового плазменного спекания лежит модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электротока и т.н. «эффекта плазмы искрового разряда» («spark plasma effect») достигается очень быстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла.

Спекание проводилось при помощи специализированной установки, предназначенной для искрового плазменного спекания Dr. Sinter 2050. Рабочее давление составило 50 МПа, время выдержки было равным 5 мин. Спекание осуществлялось в графитовых прессформах. Спекание проводилось при температурах 1550 °C и 1650 °C. Исследуемый температурный диапазон представляет интерес ввиду изучения интенсивности процессов фазообразования. В качестве добавок были использованы оксиды алюминия (6 мас.%) и магния (2 мас.%). Использование в качестве добавки оксида алюминия способствует формированию твердых растворов замещения сиалонов, а добавление оксида магния приводит к образованию фаз типа MgSiON. Перемешивание порошков проводилось в дисковой мельнице марки Retsch RS-200. Используемый в качестве добавки наноразмерный порошок оксида магния был синтезирован по новой технологии из гексогидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), полученного методом выщелачивания в азотной кислоте из серпентинита Халиловского месторождения Оренбургской области. Для исследования микроструктуры полученной керамики, использовался растровый электронный микроскоп Quanta 600.

Были исследованы такие особенности структуры полученного материала как средний размер и форма структурных составляющих. Плотность полученного материала была измерена с помощью гелиевой пикнометрии.




а) 1550°C б) 1650°C

Рисунок 1 – Микроструктура керамического материала на основе нитрида кремния с добавлением $Al_2O_3$-MgO, полученного искровым плазменным спеканием при температурах 1550°C (а) и 1650°C (б)

Оксидная добавка $Al_2O_3$-MgO способствовала получению нитрида кремния, микроструктура которого представлена структурными составляющими сложной неправильной формы размером от 400 нм до 830 нм (средний размер 615 нм) для материала, спеченного при температуре 1550 °C, и 508-850 нм (средний размер 679 нм) для материала, изготовленного при 1650 °C как показано на рис.1 а и б. Следует заметить, что использование добавки $Al_2O_3$-MgO способствовало протеканию процесса собирательной рекристаллизации. Повышение температуры спекания не приводило к интенсификации фазового $\alpha \rightarrow \beta$ превращения.

Плотность материалов с добавлением $Al_2O_3$-MgO, практически не зависит от температуры спекания (3,13 г/см$^3$ и 3,14 г/см$^3$ для 1550°C и 1650°C, соответственно).

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-32-00430 мол_а.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОАЛЬДЕГИД-1,1-ДИОКСИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, DFT МЕТОДОВ И CBS-QB3 МОДЕЛИ

*Лящук С.Н.*

ГУ Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М.Литвиненко, г.Донецк, Украина,
lyaschuk@ukr.net

Тиоальдегид-1,1-диоксид $CH_2{=}SO_2$ (сульфен) является крайне реакционноспособным интермедиатом многих органических реакций с участием серусодержащих соединений [1, 2]. Однако все попытки его выделения до сих пор заканчивались неудачей, что стимулировало применение квантово-химических методов для его изучения [3]. Однако о термохимических свойствах сульфена информация отсутствует.

В настоящее время теория функционала плотности (DFT) находит широкое применение для изучения термохимических свойств молекул, особенности связей в которых трудно описать в рамках традиционных ab initio подходов. Для оценки энтальпии образования сульфена была выбрана изодесмическая реакция (1), поскольку возникающие при расчетах систематические ошибки в энергиях реагентов и продуктов в этом случае компенсируются.

$$CH_2{=}S{=}O + SO_3 \rightarrow CH_2{=}SO_2 + SO_2 \qquad (1)$$

Заметим, что изменение валентности атома серы в этой реакции, в принципе, может вызвать появление ошибки при расчете энтальпии образования, хотя нами ожидалось, что они, вероятно, также будут компенсироваться. Чтобы установить, возникают ли подобные ошибки, энтальпию образования сульфена рассчитывали также с использованием реакции (2).

$$CH_2{=}S{=}O + CH_2{=}S{=}O \rightarrow CH_2{=}S + CH_2{=}SO_2 \qquad (2)$$

Исходя из изменения валентности серы, формально реакции (1) и (2) можно записать, соответственно, как S(IV)+S(VI) → S(VI)+S(IV) и S(IV)+S(IV) → S(II)+S(VI). В последнем случае также возможно возникновение ошибок, связанных с недостаточно точным описанием разных окисленных состояний серы используемыми методами, что может отразиться на результатах, полученных из уравнения (2). Поэтому в рассмотрение включили также реакцию атомизации (3).

$$CH_2SO_2(г) \rightarrow C(г) + 2H(г) + S(г) + 2O(г) \qquad (3)$$

Геометрии всех рассмотренных молекул были оптимизированы по программе Gaussian 09 с использованием базиса 6-311++G(3df,2pd). Термодинамические характеристики получали путем применения обычных

термодинамических приближений (идеальный газ, гармонический осциллятор и "жесткий" ротатор). Результаты расчетов энтальпий реакций (1)-(3) и энтальпий образования сульфена представлены, соответственно, в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1.** Рассчитанные энтальпии реакций для процессов (1), (2) и (3) с использованием различных теоретических методов и базиса 6-311++G(3df,2pd)

| Реакция | Энтальпия реакции, кДж/моль | | |
|---|---|---|---|
| | B3LYP | B3PW91 | CBS-QB3 |
| (1) | -16.2 | -14.7 | -16.8 |
| (2) | 43.4 | 36.4 | 33.3 |
| (3) | 2042.5 | 2071.4 | 2078.9 |

**Таблица 2.** Энтальпии образования сульфена $CH_2SO_2$, рассчитанные по уравнениям (1), (2) и (3) в базисе 6-311++G(3df,2pd) с использованием различных расчетных методов

| Реакция | Энтальпия образования, кДж/моль | | |
|---|---|---|---|
| | B3LYP | B3PW91 | CBS-QB3 |
| (1) | -145.1 | -143.6 | -145.7 |
| (2) | -134.0 | -141.0 | -144.1 |
| (3) | -114.3 | -143.2 | -150.6 |

В том случае, когда для расчетов применяли реакцию (1), результаты всех трех методов отличаются не более чем на 2 кДж/моль, в то время, как при использовании реакций (2) и (3) имелись отличия. В обоих случаях метод B3LYP дает отклонение, которое не слишком велико в случае реакции (2), но существенно в случае реакции (3). Метод B3PW91 гораздо лучше согласуется с результатами, полученные методом CBS-QB3 и результатами полученными с использованием изодесмической реакции (1).

Таким образом, в тех случаях, когда результаты B3LYP и B3PW91 значительно отличаются, последний дает лучшие результаты. Принимая во внимание этот факт, мы рассчитали энтальпию образования сульфена как среднее из результатов, полученных методами B3PW91 and CBS-QB3 для уравнений (1)-(3), а результаты B3LYP исключали. Полученное значение для сульфена $\Delta H^{f\,o}_{298}$ ($CH_2SO_2$) = -144.7 ± 8.4 кДж/моль.

**Литература**

1. King J.F. // Acc.Chem.Res. – 1975. – Vol. 8 - № 1. – P. 10–17.

2. Lyashchuk S.N., Skrypnik Yu.G. , Besrodnyi V.P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1993. - № 6. – P. 1153–1159.

3. Tahmassebi D. // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem., 2006. – V. 181. – № 12. - P. 2745–2755.

# О БАРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИЗОТОПНО-ЧИСТЫХ АЛМАЗОВ

*Магомедов М.Н.*

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

mahmag4@mail.ru

Алмазы из изотопов $^{12}$C и $^{13}$C используются в качестве точных датчиков давления, однако изменение термодинамических свойств изотопно-чистых алмазов при сжатии исследовано крайне мало.

В данной работе получены как уравнения состояния, так и барические зависимости термодинамических свойств для алмаза с массой атома $m$ = 12 a.m.u. и для алмаза с $m$ = 13 a.m.u. При расчетах использовался метод, предложенный в работе [1], где межатомное взаимодействие в алмазе описывается парным потенциалом Ми-Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right]. \qquad (1)$$

Здесь $D$ и $r_o$ – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Для алмаза с природным изотопным составом $^{12.1}$C, (который близок к алмазу из $^{12}$C) было получено [1] (здесь $k_B$ – постоянная Больцмана): $r_o = 0.1545$ nm, $D/k_B = 97821.72$ K, $a = 2.05$, $b = 3.79$.

Уравнение состояния и барические зависимости термодинамических свойств для алмаза с природным изотопным составом $^{12.1}$C были изучены в [1], где было получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Известно, что при переходе от алмаза из $^{12}$C к алмазу из $^{13}$C величина $r_o$ уменьшается, а глубина парного межатомного потенциала возрастает на величины, которые определены из экспериментов [2]:

$$r_o{}^* = \frac{r_o(^{13}\mathrm{C})}{r_o(^{12}\mathrm{C})} = 1 - \Delta_C = 0.99985, \quad D^* = \frac{D(^{13}\mathrm{C})}{D(^{12}\mathrm{C})} = (1+\Delta_B)(1-\Delta_C)^3 = 1.00323,$$

где $\Delta_C$ и $\Delta_B$ – относительные изотопные смещения для параметра решетки и для модуля упругости в алмазе по данным экспериментов. Здесь были взяты значения: $\Delta_C = 0.00015$ и $\Delta_B = 0.00368$.

Учтя данное смещение параметров потенциала (1), нами были рассчитаны следующие свойства алмаза из $^{12}$C и из $^{13}$C: $P(V, T)$ – уравнение состояния, $\Theta$ – температура Дебая и $\Theta'(P) = (\partial\Theta/\partial P)_T$ – производная $\Theta$ по давлению вдоль изотермы, первый ($\gamma = -[\partial\ln(\Theta)/\partial\ln(V)]_T$), второй ($q = [\partial\ln(\gamma)/\partial\ln(V)]_T$) и третий ($z = -[\partial\ln(q)/\partial\ln(V)]_T$) параметры Грюнайзена, $B_T = -[\partial P/\partial\ln(V)]_T$ – изотермический модуль упругости и $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, $\alpha_p = [\partial\ln(V)/\partial T]_P$ – коэффициент теплового объемного расширения и $\alpha_p'(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, $C_v = \alpha_p \cdot B_T \cdot V/\gamma$ и $C_p = C_v(1 + \gamma\cdot\alpha_p\cdot T)$ – изохорная и изобарная теплоемкость, $C_v'(P) = (\partial C_v/\partial P)_T$ и $C_p'(P) = (\partial C_p/\partial P)_T$, произведение: $\alpha_p\cdot B_T = (\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$, $\sigma$ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100) и ее производные: $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$ и $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$.

Расчеты, выполненные при температуре $T$ = 300 K для давлений до $P$ = 10000 kbar = 10 Mbar = 1000 GPa = 1 TPa, показали следующее:

1. Кривая $P(V)$ для $^{13}$C лежит чуть ниже, чем для $^{12}$C. Например, при $V$ = 3.4 cm$^3$/mol получено: $P(^{12}\mathrm{C})$ = 76.64 kbar, $P(^{13}\mathrm{C})$ = 72.65 kbar.

2. Зависимости: $\Theta(P)$, $q(P)$, $z(P)$ возрастают с давлением, причем для алмаза из $^{13}$C данные зависимости лежат ниже, чем для алмаза из $^{12}$C.

3. Зависимости: $\gamma(P)$, $B'(P)$, $\alpha_p(P)$, $C_v(P)$, $C_p(P)$ и $\alpha_p(P)\cdot B_T(P)$ убывают с давлением, причем для алмаза из $^{13}$C данные зависимости лежат выше, чем для алмаза из $^{12}$C.

4. Отношения $\Theta(^{12}\mathrm{C})/\Theta(^{13}\mathrm{C})$ и $\gamma(^{12}\mathrm{C})/\gamma(^{13}\mathrm{C})$ уменьшаются с ростом давления $P(^{12}\mathrm{C})$, причем данные зависимости с коэффициентом достоверности $R_{cor}$ аппроксимируются функциями вида:

$$\frac{\Theta(^{12}\mathrm{C})}{\Theta(^{13}\mathrm{C})} = 1.03851 + (2.52681\times10^{-4})\exp\left(-\frac{P[\mathrm{kbar}]}{5820.32}\right), \quad R_{cor} = 0.9963,$$

$$\frac{\gamma(^{12}\mathrm{C})}{\gamma(^{13}\mathrm{C})} = 0.999536 + (2.39967\times10^{-4})\exp\left(-\frac{P[\mathrm{kbar}]}{5785.2}\right), \quad R_{cor} = 0.9925\ .$$

5. Зависимость $B_T(P)$ возрастает с давлением, причем для алмаза из $^{13}$C данная зависимость лежит выше, чем для алмаза из $^{12}$C.

6. Зависимость $\Theta'(P)$ убывает с давлением, причем для алмаза из $^{13}$C данная зависимость лежит ниже, чем для алмаза из $^{12}$C.

7. Функции: $\alpha_p'(P)$, $C_v'(P)$ и $C_p'(P)$ лежат в отрицательной области, их абсолютные значения убывают с давлением, причем изотопной зависимости для данных функций не обнаружено.

8. Зависимость $\sigma(P)$ с ростом давления возрастает до максимума при $P_{\max}$, после чего уменьшается, переходя в отрицательную область. Удельная поверхностная энергия для алмаза из $^{13}$C всегда больше, чем для алмаза из $^{12}$C: при $P$ = 0 выполняется [2]: $\sigma_0(^{13}\mathrm{C})/\sigma_0(^{12}\mathrm{C}) \cong D^*/(r_o^*)^2$.

9. Зависимость $\sigma'(T)$ лежит в отрицательной области, ее абсолютное значение убывает с давлением, причем величина $|\sigma'(T)|$ для алмаза из $^{13}$C больше, чем для алмаза из $^{12}$C.

10. Функция $\sigma'(P)$ убывает с давлением, переходя при $P_{\max}$ в отрицательную область, причем изотопной зависимости для данной функции на интервале $P$ = 0 – 10 Mbar не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00041_а) и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

## Литература

[1] *Магомедов М.Н.* Барическая зависимость решеточных свойств алмаза // Известия ВУЗов. Сер.: химия и хим. технол. 2016. Т. **59**. № 9. С. 57–61.

[2] *Магомедов М.Н.* Об изменении межатомного взаимодействия и свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода // Журнал Физической Химии. 2006. Т. **80**. № 2. С. 274–278.

# О МЕТАЛЛИЗАЦИИ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ИЛИ СЖАТИИ КРИСТАЛЛА ПОЛУПРОВОДНИКА

*Магомедов М.Н.*

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала
mahmag4@mail.ru

Подгруппа углерода IVa, в которую входят C, Si, Ge, Sn и Pb уникальна тем, что в ней осуществляется переход от ковалентной связи к металлической по мере роста массы атома. Изучение закономерностей этого перехода позволит понять фундаментальные законы химической связи в кристаллах, а так же наметить прикладные задачи по созданию веществ с различными типами химической связи.

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырех параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, имеющего вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right], \qquad (1)$$

где $D$ и $r_o$ – глубина и координата минимума потенциала, $b>a$ – параметры.

Так как для элементов подгруппы углерода энергия нулевых колебаний на два-три порядка меньше, чем энергия межатомной связи, то для определения параметров $r_o$, $b$ и $a$ можно с хорошей точностью использовать выражения следующего вида [1; 2, гл. 3]:

$$r_o = [6\, k_p\, V_0 / (\pi\, N_A)]^{1/3}, \qquad b = 6\,\gamma_0 - 2, \qquad a = 3[\,B'(P)_0 - 2\,] - b. \qquad (2)$$

Здесь $k_p$ – коэффициент упаковки структуры, $V$ – молярный объем кристалла, $N_A$ – число Авогадро, $\gamma = -\,[\partial\ln(\Theta)/\partial\ln(V)]_T$ – параметр Грюнайзена, $\Theta$ – температура Дебая, $B'(P) = \partial B_T/\partial P$ – производная модуля упругости по давлению. Индекс "0" означает, что величина определена при нулевых значениях температуры и давления: $T = 0$ K и $P = 0$.

Что касается $D$, то, как показано в [1, 2], для ковалентных кристаллов величину $D$ можно определить, как из модуля упругости ($B_0$), так и из удельной энергии атомизации ($L_0$) при $T = 0$ K и $P = 0$ по формулам:

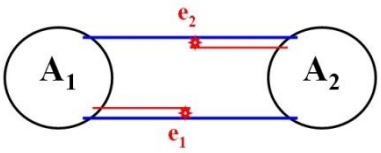
$$D_b = \frac{18 B_0\, V_0}{k_n ab\, N_A} = D_s + \Delta D\ , \qquad D_s = \frac{L_0}{k_n/2}\ , \qquad \textbf{(3)}$$

где $k_n$ – первое координационное число (для структуры алмаза $k_n = 4$).

Для металлов эти две формулы дают одинаковый результат, но для ковалентных кристаллов глубина межатомного потенциала, восстановленная из модуля упругости ($D_b$) приблизительно в два раза больше той величины, что следует из энергии атомизации кристалла ($D_s$). Причем, разница: $\Delta D = D_b - D_s$, для кристаллов из элементов подгруппы углерода (алмаз, Si, Ge, α-Sn, Pb) уменьшается с ростом массы атома $m$, и для свинца она исчезает: $\Delta D(\text{Pb}) \approx 0$ [1, 2]. На основе этого нами в [1; 2, гл.

3] была предложена модель ковалентной связи между парой атомов, которая представлена на рисунке.

Вся энергия двойной межатомной связи: $D_b = D_s + \Delta D = 2(D_s + d)$, изображена 6-ю линиями, соединяющими ионы $A_1$ и $A_2$, посредством 2-х обобщенных в ковалентной связи электронов. Энергия одиночной связи, осуществляемая одним электроном, равна: $D_b/2 = (D_s + \Delta D)/2 = D_s + d$. Здесь $D_s/2$ – энергия одиночной слабой связи, т.е. это энергия связи электрона с «чужим» ионом. Данная связь изображена толстой линией: $A_i$–$e_i$ или $A_i$–$e_j$. Таких линий 4-е. Величина $\Delta D/2 = [(D_b/2) - D_s]/2 = D_s/2 + d$ – энергия одиночной сильной связи, т.е. это энергия связи электрона со «своим» ионом. Эта связь изображена двойной линией $A_i$–$e_i$: $A_1$–$e_1$ или $A_2$–$e_2$, где толстой линией изображена $D_s/2$, а тонкой – разница между энергиями сильной и слабой связей, т.е. разница в энергиях связи электрона со «своим» и «чужим» ионом:




$$d = \Delta D - (D_b/2) = (D_b/2) - D_s = (\Delta D - D_s)/2 \ . \qquad (4)$$

Из-за наличия энергии $d$, связывающей валентный электрон со «своим» ионом, и осуществляется локализация электрона в парной ковалентной связи. Поэтому для металлизации парной ковалентной связи нужно разорвать энергию $d$. Для этого необходимо выполнение условия:

$$\frac{D_b}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{c}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{c}\right)^a\right] + 2D_s + \frac{E_n}{(k_n/2)} \geq 0 \ . \qquad (5)$$

Здесь $c$ – расстояние между центрами ближайших атомов, $E_n$ – это энергия колебательного движения атома в кристалле.

Из (5) получено, что металлизация ковалентной связи возможна как при изотермическом растяжении (при $c \geq c_{st}$), так и при сжатии (при $c \leq c_{pr}$) полупроводникового кристалла. Было показано, что выше определенной температуры ($T_p \sim d$) ковалентная связь не образуется ни при какой плотности кристалла. Сделан вывод, что металлизация при растяжении ведет к переходу α-Sn→β-Sn, а металлизация при сжатии – обуславливает полиморфный переход, который наблюдается в кремнии и германии [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00041_а) и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

## Литература

[1] *Магомедов М.Н.* О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода // Ж. Неорганической Химии. 2004. Т. **49**. № 12. С. 2057–2067.

[2] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.

[3] *Магомедов М.Н.* Об уравнении состояния и свойствах различных полиморфных модификаций кремния и германия // Физика Твердого Тела. 2017. Т. **59**. № 6. С. 1065 – 1072.

# КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С ЦЕНТРОМ ИНВЕРСИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

*Мазур О.Ю., Стефанович Л.И.*

Институт физики горных процессов НАН Украины

mazur-o@mail.ru

Регулярные доменные структуры (РДС) в сегнетоэлектриках в настоящее время находят широкое практические применение, например, при создании фотонных кристаллов и нелинейно-оптических преобразователей. Традиционный метод их получения заключается в воздействии на монодоменный кристалл постоянного во времени и пространственно-однородного внешнего электрического поля с помощью системы полосовых электродов, полученных фотолитографией [1]. Однако, такой подход имеет массу недостатков, в частности, невозможность создания прецизионных субмикронных доменных структур (ДС), неконтролируемое слияние доменов или самопроизвольное частичное обратное переключение. Поэтому поиск альтернативных методов создания стабильных РДС представляет особый научный интерес.

В данной работе на примере одноосного сегнетоэлектрического кристалла танталата лития $LiTaO_3$, испытывающего фазовый переход второго рода типа порядок беспорядок, в рамках феноменологической модели Гинзбурга-Ландау представлено теоретическое рассмотрение формирования РДС микронного масштаба в сильнонеравновесных условиях под влиянием высокочастотного монохроматического электрического поля в виде стоячей волны. Предполагалось, что быстрая закалка сегнетоэлектрика происходит в отсутствие внешнего электрического поля, а высокочастотное электрическое поле накладывается на образец уже на стадии последующей релаксации к состоянию термодинамического равновесия. Возникает вопрос, как будет изменяться характер эволюции дальнего порядка, а также в каком диапазоне частот формируется термодинамически стабильная полидоменная РДС.

Для описания процесса установления доменной структуры сегнетоэлектрика, испытывающего фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок, был проведен качественный анализ и численные расчеты. В качестве параметра порядка была выбрана поляризация образца, которая в момент закалки может иметь, вообще говоря, случайное пространственное распределение. Была выведена система нелинейных релаксационных уравнений для средней поляризации и ее дисперсии, позволяющая проанализировать эволюционное поведение начальных закаленных неоднородностей образца. Качественный анализ этой системы, проведенный на основе понятия о фазовом портрете, позволил установить существование трех устойчивых конечных состояний упорядочения систе-

мы: двух однодоменных с поляризацией вдоль и против полярной оси кристалла соответственно, и одного полидоменного с нулевой средней поляризацией. Кроме того, установлена возможность формирования на промежуточной стадии упорядочения короткоживущих «виртуальных» полидоменных состояний с выраженной асимметрией объемной доли доменов разных знаков.

Для описания процесса релаксации системы к термодинамическому равновесию на всех его этапах был проведен численный анализ. В результате, удалось построить фазовые траектории системы и проследить за эволюцией ее средней поляризации и дисперсии во времени как на стадии осцилляций поляризации образца, так и после плавного выключения поля. Установлено, что под воздействием высокочастотного монохроматического внешнего электрического поля система способна сформировать как монодоменные, так и полидоменное состояния упорядочения. Причем переход системы к термодинамически стабильным состояниям может протекать как напрямую, так и с кратким пребыванием системы в промежуточных полидоменных состояниях («виртуальных» фазах). «Виртуальные» полидоменные состояния характеризуются некоторой асимметрией, т.е. преобладанием доменов с вектором поляризации вдоль полярной оси кристалла или против неё.

При изучении процесса формирования РДС необходимо было убедиться в том, что сформировавшаяся после установления стационарного состояния ДС будет термодинамически стабильной. Поэтому при проведении численного эксперимента было использовано плавное выключение электрического поля, при котором происходит постепенное исчезновение временных осцилляций средней поляризации, что указывает на стабильность полученных состояний упорядочения.

Ожидается, что при избранном способе воздействия на поляризацию кристалла внешним электрическим полем индуцированная РДС будет иметь периодический (полосовой) характер вдоль направления поля. Кроме того, было установлено, что формирование полидоменных структур носит пороговый характер, т. е. при воздействии на образец частотами выше некоторого порогового значения (для кристаллов танталата лития это $5.3 \cdot 10^{11}$ Гц) можно получать устойчивые РДС размером в десятки или сотни микрометров. Полученные в работе эволюционные кривые для средней поляризации и дисперсии показывают, что сформировавшиеся РДС стабильны по отношению к выключению внешнего поля. При более высоких частотах в кристаллах танталата лития возможно формирование термодинамически стабильных наномасштабных РДС, что существенно расширяет возможности практического применения этих сегнетоэлектриков для создания приборов акустоэлектроники и нелинейной оптики.

[1] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 435 (1993).

# ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

*Малашенко В.В., Малашенко Т.И., Глазунов А.А., Носов М.А.*

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
Донецкий национальный университет
Донецкий национальный технический университет
Донецкая академия управления и государственной службы
malashenko@fti.dn.ua

Воздействие лазерного излучения на различные материалы позволило разработать физические основы многочисленных прикладных направлений, связанных с лазерами и их применениями в технологии. Уникальные свойства лазерного излучения, в частности, высокая плотность энергии в импульсе, позволяют оказывать существенное влияние на улучшение механических свойств различных изделий. Использование лазеров дает возможность управлять изменениями в системе структурных дефектов, которые влияют на прочность, пластичность и другие механические характеристики обрабатываемых материалов [1]. Лазерные импульсы обеспечивают возможность высокого темпа введения энергии в среду. При облучении кристаллов мощными лазерными импульсами ($10^7$-$10^8$ Вт см$^{-2}$) образуется ударная волна, при этом генерация точечных дефектов (вакансий и междоузлий) происходит во всем объеме твердого тела, по которому прошел волновой фронт. Изменяя мощность лазерного воздействия, мы можем в широких пределах изменять плотность неравновесных дефектов. Если с помощью лазерного импульса нагреть металл до высокой температуры, а затем быстро охладить, можно получить высокую плотность замороженных неравновесных вакансий [2]. Авторами упомянутой работы было показано, что существует оптимальная длительность импульса, обеспечивающая максимальную концентрацию вакансий. Например, для железа, алюминия и некоторых других металлов эта длительность составляет $10^{-3}c$.

При высоких плотностях мощности образование дефектов может происходить не только за счет разогрева решетки, но и за счет воздействия напряженности электромагнитного поля лазерного излучения [3, 4], что может приводить к уменьшению энергии связи атома в узле кристаллической решетки. Опираясь на теорию динамического взаимодействия структурных дефектов, развитую в работах [5-7], мы проанализировали влияние этих вакансий на механические свойства металлов в условиях высокоскоростной деформации, когда скорость пластической деформации может достигать значений $10^3 - 10^7 c^{-1}$, а плотность подвижных дислокаций возрастает до $10^{14}$-$10^{15} м^{-2}$ [8]. В частности, было получено выражение для вклада вакансий в величину динамического предела текучести

$$\tau_{\mathrm{V}} = K\frac{\sqrt{n_0}}{\rho}\dot{\varepsilon} \qquad (1)$$

где $n_0$ – безразмерная концентрация вакансий, $\rho$ – средняя плотность подвижных дислокаций в материале, $K$ – константа, зависящая от упругих модулей металла, $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации. Численные оценки показывают, что вклад примесей в предел текучести может составлять десятки процентов.

Если же лазерному воздействию подвергаются состаренные сплавы с высокой концентрацией зон Гинье-Престона, то динамическое торможение дислокаций этими зонами при определенных условиях приобретает характер сухого трения. Коллективное воздействие точечных дефектов на краевую дислокацию приводит к перестройке спектра дислокационных колебаний, а именно к появлению щели в дислокационном спектре. Изменение спектра влияет на характер динамического торможения дислокации другими дефектами, в частности зонами Гинье-Престона, в результате чего торможение этими зонами приобретает характер сухого трения. Для возникновения эффекта сухого трения необходимо выполнение двух условий: в спектре дислокационных колебаний должна возникнуть щель и скорость движения дислокации должна быть ниже некоторой критической скорости $v_G$. Вклад этого механизма диссипации в величину деформирующих напряжений определяется выражением

$$\sigma_G = \frac{n_G \mu b^2 R}{2(1-\gamma)^2 (n_0 \chi^2)^{1/4}}. \qquad (2)$$

Здесь $\mu$ – модуль сдвига, $\gamma$ – коэффициент Пуассона, $n_G$ – объемная концентрация зон Гинье-Престона, $R$ – средний радиус зоны, $b$ – модуль вектора Бюргерса дислокации, $\chi$ – размерный фактор.


1. Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин. УФН, **166**, 3 (1996).
2. М.И. Маркевич, А.М. Чапланов. Металлофизика, **7**, 100 (1985).
3. С.Н. Журков, С.Б. Еронько, А. II. Чмель. ФТТ, **22**, 3040 (1980).
4. Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, М.Д. Моин, М.А. Танатар, И.Ю. Шаблий. ФТТ, 24, 3223 (1982).
5. V.V. Malashenko, Physica B: Phys. Cond. Mat., **404**, 3890 (2009).
6. В.В. Малашенко, ФТТ, **58**, 1973 (2016).
7. В.В. Малашенко, ПЖТФ, **42**, 1 (2016).
8. D. Tramontina, E. Bringa, P. Erhart, J. Hawreliak, T. Germann, R. Ravelo, A. Higginbotham, M. Suggit, J. Wark, N. Park, A. Stukowski, Y. Tang. High Energy Density Physics **10**, 9 (2014).

# РАСТВОРИМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОДЫ В СМЕСЯХ МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИВАЛАТОВ МАРГАНЦА (II), МЕДИ (I) И ОКСОПИВАЛАТА МАРГАНЦА (II)

*Малкерова И.П., Морозова Е.А., Алиханян А.С.*
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), Москва
IMalkerova@gmail.com

Интерес к летучим координационным соединениям марганца и меди, изучение процессов их парообразования обусловлены не только возможностью установления взаимосвязи между составом и строением этих соединений в кристаллической и паровой фазах, но и их практическим использованием в процессах газофазного осаждения функциональных тонкопленочных материалов (метод CVD MO). К настоящему времени сведения о термодинамических характеристиках карбоксилатных комплексов Mn, Cu в литературе практически отсутствуют.

В настоящем сообщении представлены результаты масс-спектрометрического исследования состава газовой фазы и определения термодинамических характеристик процессов парообразования пивалатов марганца $Mn(Piv)_2$, меди Cu(Piv) и оксопивалата марганца $Mn_4O(Piv)_6$, где $Piv = (CH_3)_3CCO^{\cdot}$.

Работа выполнена эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения на приборе МС 1301 в интервале температур 423-580 К [$Mn(Piv)_2$, $Mn_4O(Piv)_6$] и 373-493 К [Cu(Piv)]. Анализ масс-спектров и результаты экспериментов по полному изотермическому испарению показали, что комплекс меди и оксопивалат марганца сублимируется конгруэнтно без заметного термического разложения в исследованном интервале температур. Газовая фаза над ними состоит из димерных $Cu_2(Piv)_2$ и мономерных $Mn_4O(Piv)_6$ молекул, соответственно. Процесс сублимации пивалата марганца сопровождается термическим разложением. Насыщенный пар над комплексом содержит, в основном, димерные $Mn_2(Piv)_4$ молекулы, незначительное количество тетрамера $Mn_4(Piv)_8$ и оксопивалата $Mn_4O(Piv)_6$ . Таким образом, процессы парообразования комплексов можно представить в виде реакций:

$2Cu(Piv)(тв.) = Cu_2(Piv)_2$ (г.) (1),

$Mn_4O(Piv)_6$ (тв.) = $Mn_4O(Piv)_6$ (г.) (2),

$2Mn(Piv)_2$(тв.) = $Mn_2(Piv)_4$ (г.) (3),

$4Mn(Piv)_2$(тв.) = $Mn_4(Piv)_8$ (г.) (4),

$4Mn(Piv)_2$ (тв.) = $Mn_4O(Piv)_6$ (г.) + $CO_2$ (г.) + $(CH_3)_3CCOC(CH_3)_3$ (г.) (5).

На основании полученных данных рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений компонентов газовой фазы и энтальпии сублимации, димеризации этих соединений:

**1.** $\Delta_S H^0[Cu_2(Piv)_2, тв.T] = 120,1 \pm 9,9$ кДж/моль; **2.** $\Delta_S H^0[Mn_4O(Piv)_6, тв.T] = 161,0 \pm 6,8$ кДж/моль; **3.** $\Delta_S H^0[Mn_2(Piv)_4, тв.T] = 218,7 \pm 22,8$ кДж/моль;
**4.** $\Delta_S H^0[Mn_4(Piv)_8, тв.T] = 358$ кДж/моль (оценка).

# N–МЕТИЛПИРРОЛИДОН – ТРИБУТИЛФОСФАТ

*Матвиенко В.Г.*
Донецкий национальный технический университет
matvienko-1945@mail.ru

Природный газ, который готовится к транспортировке, проходит очистку от паров воды и тяжелых углеводородов. Содержание воды и конденсирующихся углеводородов в очищенном газе должно быть таким, чтобы эти вещества в процессе транспорта газа не выделялись в конденсированную фазу. Традиционно используемый для осушки природного газа диэтиленгликоль является малоэффективным поглотителем по отношению к ряду углеводородов. В связи с этим улавливание воды и углеводородов, как правило, проводится на разных установках. Очевидно, что проведение одновременного улавливания углеводородов и воды на одной установке с использованием одного абсорбента (бифункционального поглотителя) позволило бы добиться значительного улучшения экономических показателей процесса подготовки газа к транспорту. В последнее время наметилась тенденция к применению двух- и многокомпонентных поглотителей, которые обладают бифункциональными свойствами. Если один из компонентов смешанного абсорбента является хорошим осушителем, а другой – поглотителем углеводородов, то варьирование состава абсорбента может усиливать или ослаблять его поглотительные свойства по отношению к воде или углеводородам. Ранее проведенными исследованиями было установлено, что одним из эффективных компонентов такого абсорбента может служить N–метилпирролидон (N-MP), который, с одной стороны, обладает высокой абсорбционной способностью по отношению к воде и, с другой стороны, полностью смешивается с ароматическими углеводородами и хорошо растворяет алканы. В качестве второго компонента закономерный интерес вызывает трибутилфосфат (ТБФ), который полностью смешивается и с N-MP, и с рядом углеводородов. При разработке такого бифункционального поглотителя, в частности, необходимо исследовать взаимную растворимость в системах N-MP – ТБФ - вода и N-MP – ТБФ - углеводороды. В качестве углеводорода, моделирующего смесь конденсирующихся углеводородов природного газа, был выбран гексан.

На рисунках 1 и 2 приведены экспериментальные данные по взаимной растворимости в системах N-MP – ТБФ – вода и N-MP – ТБФ - гексан при температурах 0 и $40^0$С. Как следует из данных рисунка 1, в системе N-MP – ТБФ – вода существует широкая область гетерогенности. Эта область немного расширяется с понижением температуры и сужается с повышением ее.

Гетерогенная область в системе N-MP – ТБФ – гексан значительно более узкая, чем в системе с водой, что говорит о лучшей растворимости гексана в смесях N-MP – ТБФ по сравнению с водой. Увеличение

концентрации ТБФ в смесях с N-MP существенно повышает растворимость гексана. Повышение температуры приводит к уменьшению площади гетерогенности в системе N-MP – ТБФ – гексан.

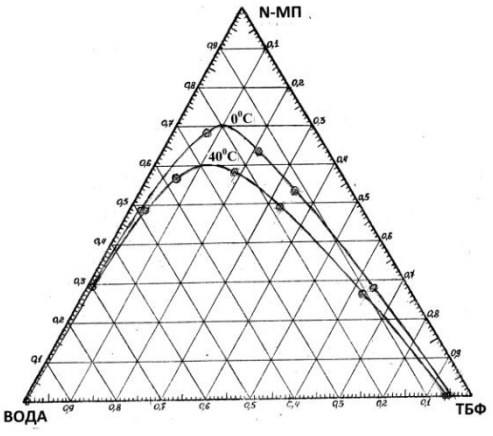



Рис. 1. Растворимость в системе N-MP – ТБФ – вода

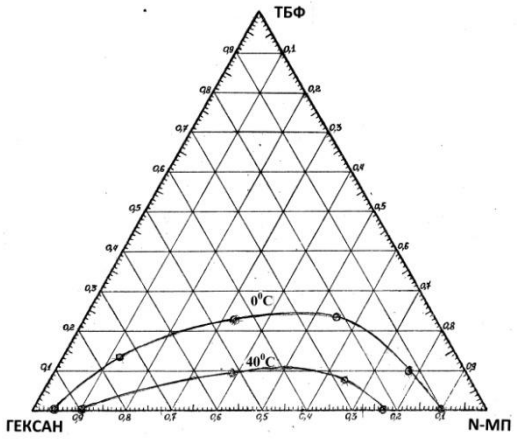



Рис. 2. Растворимость в системе N-MP – ТБФ – гексан

Изучение равновесия жидкость – пар в системах N-MP – ТБФ – вода и N-MP – ТБФ – гексан в гомогенных областях составов позволяет дать оценку смесям N-MP – ТБФ как бифункциональному поглотителю воды и углеводородов из природного газа и на первом этапе могут служить основой для выбора соотношения N-MP : ТБФ в рекомендуемом абсорбенте. При этом, как свидетельствует эксперимент, присутствие гексана в поглотителе должно мало влиять на эффективность абсорбции воды из газа, но повышение содержания воды существенно снижает абсорбцию гексана. В процессе технологической обработки природного газа абсорбентом с использованием противотока, поступающий комбинированный поглотитель должен вступать в контакт с газом, практически лишенном влаги, что обеспечивает эффективную абсорбцию углеводородов. Последующий контакт с увлажненным газом приведет к поглощению влаги, причем эффективность поглощения не будет снижаться из-за присутствия углеводородов. Необходимо исключить возможный обратный переход углеводородов из насыщающихся водой смесей N-MP – ТБФ в газовую фазу. Это может быть осуществлено путем рационального подбора соотношения количеств бифункционального поглотителя и газа на каждой стадии поглощения.

Полученные данные могут служить основой для технологических расчетов. Однако, для определения условий выделения воды и гексана из газа в жидкую фазу необходимо исследовать совместную растворимость воды и гексана в комбинированном поглотителе и описать фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе N-MP – ТБФ – вода – гексан при параметрах, соответствующих условиям очистки газа и регенерации абсорбента.

# ОБЩИЙ ПОДХОД ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИЗИСА БАКТЕРИЙ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Матолыгина Д.А., Еремеев Н.Л., Овчинникова Е.Д., Атрошенко Д.Л., Савин С.С., Смирнов С.А., Тишков В.И., Левашов А.В., Левашов П.А.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11
dariamatolygina@gmail.com

Несмотря на долгую историю изучения бактериолитических ферментов, до сих пор остаётся проблема корректной интерпретации экспериментальных данных лизиса живых бактериальных клеток. Исследования на искусственных субстратах не дают возможности полноценно оценивать эффективность действия ферментов в отношении живых клеток. Данные ферменты в настоящее время рассматриваются как альтернатива антибиотикам. Кроме того, недавно были обнаружены бактериолитические свойства у интерлейкина-2, используемого в лечении онкологических заболеваний и сепсиса. Корректная оценка эффективности действия ферментов необходима для подбора оптимального состава лекарственных средств и понимания условий успешного лечения.

Бактериолитические ферменты вызывают лизис бактериальных клеток в результате расщепления полимерных компонентов бактериальной клеточной стенки. Наиболее простым в инструментальном и методическом исполнении является турбидиметрический метод, основанный на просветлении клеточной суспензии при разрушении клеток под действием ферментов при длинах волн 500-650 нм. Как правило, за активность ферментов при работе с клеточными субстратами принимается уменьшение оптической плотности $\Delta D/\Delta t$ в начальный момент времени. Однако сравнительный анализ определенной турбидиметрическим методом активности одного и того же фермента по отношению к клеткам различных микроорганизмов затруднен по ряду причин. Во-первых, турбидиметрия базируется не на поглощении, а на рассеянии светового потока. Это обуславливает зависимость определяемой величины поглощения суспензии от размеров и формы клеток, которые варьируются для различных микроорганизмов. При одной и той же величине начальной оптической плотности суспензии $D_o$ концентрация клеточного субстрата ([КОЕ], количество клеток в мл) для бактерий разных видов различается. Даже в случае одинаковой эффективности фермента по отношению к тем или иным клеткам, различия в начальной концентрации субстрата будут приводить к отличающимся скоростям ферментативной реакции. Во-вторых, определение бактериолитической активности как $\Delta D/\Delta t$ в начальный момент времени в неявном виде подразумевает полное просветление суспензии после окончания лизиса ($D_\infty = 0$). Однако, для

различных клеточных субстратов конечная величина поглощения $D_\infty$ (100% разрушенных клеток) также различается. Иными словами полное изменение ($D_o$ - $D_\infty$) в ходе процесса зависит от используемого субстрата. Данные факты требуют корректировки при определении скорости лизиса клеток. Для корректного сравнения бактериолитической активности одного и того же фермента по отношению к клеткам различных микроорганизмов требуется переход от турбидиметрически определяемой величины $\Delta D/\Delta t$ непосредственно к скорости лизиса клеток $d$[КОЕ]/$dt$.

Рассмотрим взаимосвязь между реальной скоростью лизиса клеток, определяемой прямым микробиологическим методом и турбидиметрическими данными. Если доля нелизированных клеток к моменту времени $t$ равна

$$\frac{[\text{КОЕ}]_t}{[\text{КОЕ}]_0} = \Theta_t \qquad (1)$$

то количество лизированных клеток к этому же моменту времени составит

$$[\text{КОЕ}]_{л,t} = [\text{КОЕ}]_0(1 - \Theta_t) \qquad (2)$$

и, соответственно, скорость лизиса $V_л$ будет определяться уравнением

$$V_л = \frac{d[\text{КОЕ}]_л}{dt} = -[\text{КОЕ}]_0 \frac{d\Theta_t}{dt} \qquad (3)$$

С другой стороны, доля нелизированных клеток $\Theta_t$ может быть выражена через оптическую плотность бактериальной суспензии в ходе ферментативного лизиса при помощи уравнения

$$\Theta_t = \frac{D_0 - D_t}{D_0 - D_\infty} \qquad (4)$$

где $D_o$ – начальная плотность реакционной смеси, а $D_\infty$ - конечное поглощение при законченном процессе лизиса. Совпадение величин $\Theta_t$, рассчитанных по [КОЕ]$_t$ и по $D_t$ подтверждается экспериментально. Комбинируя уравнения (3) и (4), получаем взаимосвязь $d$[КОЕ]/$dt$ и $dD/dt$

$$V_л = -\frac{[\text{КОЕ}]_0}{D_0 - D_\infty}\frac{dD}{dt} \qquad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что традиционно используемая величина эффективности лизиса ($\Delta D/\Delta t$ в начальный момент времени) не вполне адекватно отражает реальную скорость процесса. Для перехода к скорости, выражающей изменение концентрации клеток, необходимо знать еще два параметра – начальную концентрацию клеток [КОЕ]$_o$ при данном $D_o$ и конечное поглощение при законченном лизисе $D_\infty$, эти два коэффициента можно подобрать для каждого вида микроорганизмов. На примере лизиса клеток *E. coli* и *L. plantarum* под действием лизоцима и интерлейкина-2 показано, что корректировка турбидиметрических данных с использованием уравнения (5) позволяет получить величины скоростей процесса, соответствующие микробиологическими данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 15-14-00012 «Исследование бактериолитической активности интерлейкина-2»).

# ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$

*Медведев Ю.В.[1], Николаенко Ю.М.[1], Артемов А.Н.[1], Эфрос Н.Б.[1], Решидова И.Ю.[1], Тихий А.А.[1], Кара-Мурза С.В. [2], Жихарев И.В.[1]*

[1] Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

[2] Луганский государственный университет им. Т.Шевченко

nik@fti.dn.ua

В работе изучены особенности механизма химической диффузии, обеспечивающей вариацию кислородного содержания в пленке допированного стронцием манганита $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ в процессе ее термообработки при нескольких практически важных значениях температуры. Пленка была изготовлена путем распыления dc магнетронным методом керамической мишени на монокристаллическую подложку $SrTiO_3$, нагретую до температуры 920 K в смешанной атмосфере аргона и кислорода в соотношении 4/1. Давление газовой смеси поддерживалось на уровне $P \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Полученная в таких условиях эпитаксиальная пленка, толщиной около 100 нм, характеризовалась пониженным кислородным содержанием.

Эксперимент состоял в пошаговом контроле изменений кислородного содержания пленки в процессе серии термообработок пленочной структуры на воздухе. Весь эксперимент был разбит на три этапа. На каждом этапе температура отжига ($T$) оставалась постоянной. Для определения содержания кислорода в пленке использовалась взаимозависимость значений кислородного индекса $\delta$ и температуры $T_c$ двойного фазового перехода – магнитного и, так называемого, перехода металл-изолятор [1].

Контроль содержания кислорода в процессе отжига проводился с интервалом 1-2 часа. Значение $T_c$ определялось как величина температуры, при которой достигался температурный минимум проводимости.

Результаты эксперимента показаны на рис.1 звездочками. Значения температуры отжига на каждом этапе приведены в поле рисунка. Видно, что в конце первого и второго этапов термообработки участки кривой $\delta(t)$ выполаживаются, как будто концентрация кислорода приближается к равновесному значению. Однако, после увеличения температуры отжига скорость диффузии резко возрастает, что свидетельствует о довольно значительном отклонении системы от равновесного состояния.

Для того, чтобы разобраться в особенностях механизма диффузии, предварительно мы убедились в том, что существующие физические и математические модели, применяемые для описания кинетики кислорода в манганитах, не в состоянии воспроизвести особенности обнаруженных экспериментальных зависимостей. Наша модель построена для случая кислород дефицитного состояния материала пленки, т.е. содержание

кислорода не может быть больше $n_O$ = 3. Математически диффузионный транспорт кислорода описывается одномерным уравнением с пространственно неоднородным коэффициентом диффузии по толщине пленки в интервале $0 < y < d$, где $d$ – толщина пленки. Начальное и граничные условия записаны в виде $n_O(y,0) = 2{,}928$, $n_O(0,t) = 3$ и $\partial n_O(d,t)/\partial y = 0$. Коэффициент диффузии представлен в виде $D = D_0\exp\{-U(y)/T\}$, где $D_0$ – константа, а $U(y) = U_0 - dU\exp\{-(y/y_0)^4\}$ – энергия активации. $D_0$, $U_0$, $dU$ и $y_0$ являются параметрами модели, которые подбирались из условия наилучшего согласования результатов расчета с экспериментальными данными методом наименьших квадратов.

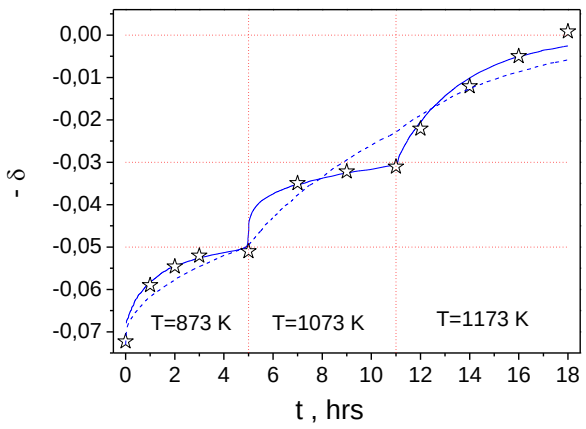



Рис.1. Изменение кислородного индекса в процессе диффузии.

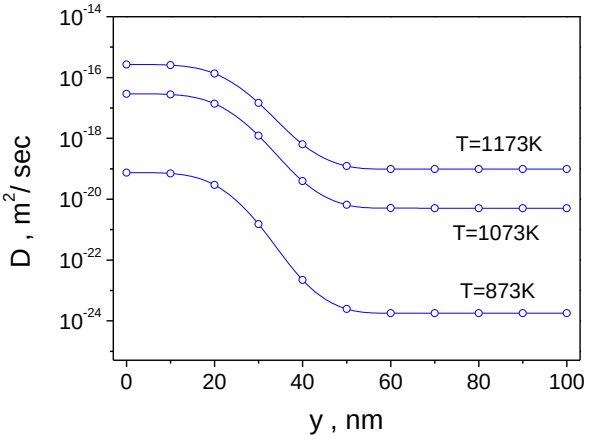



Рис.2. Изменение коэффициента диффузии по толщине пленки.

Результаты расчетов показаны на рис.1 сплошной линией. Приведенные результаты соответствуют следующим параметрам модели: $U_0$ = 3,21 эВ, $dU_0$ = 0,8 эВ, $y_0$ = 0,365$d$. Как видно, энергия активации по толщине пленки меняется незначительно, в то время как коэффициент диффузии меняется на порядки, см. рис.2. Штриховой линией на рис.1 показана безуспешная попытка аппроксимировать экспериментальные данные в рамках модели с однородным коэффициентом диффузии.

Таким образом, обнаруженные особенности диффузии кислорода в пленке манганита могут быть объяснены вариацией энергии активации, приводящей к неоднородности коэффициента диффузии по толщине пленки. Физически вариацию значений энергии активации следует связать с неоднородными механическими напряжениями в пленке, которые возникают при изменении кислородного содержания в окрестности интерфейса пленка – подложка.

1. Yu M Nikolaenko, A N Artemov, Yu V Medvedev, N B Efros, I V Zhikharev, I Yu Reshidova, A A Tikhii and S V Kara-Murza, Non-uniform oxygen diffusion in epitaxial $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ film on $SrTiO_3$ substrate, J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016) 375302 (7pp).

# ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА НА ВРЕМЕННУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ.

*Мезин Н.И., Старостюк Н.Ю.*
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина.
niams@mail.ru

Характерной особенностью высокотемпературных сверхпроводящих материалов (ВТСП) является деградация физических свойств с течением времени. Эта особенность является одной из причин, по которой ВТСП не находят широкого применения в современной технике. В настоящей работе сообщается о результатах длившегося более четверти века эксперимента по временной стабильности свойств образцов ВТСП на основе соединения $YBaCu_3O_{7-x}$.

В 1989 году нами был разработан способ получения кристаллического порошка соединения $YBaCu_3O_{7-x}$ [1]. Основной признак этого способа характеризуется необычной кинетикой образования конечного продукта. Конечное соединение в виде совершенных кристаллов с размерами 0.1- 0.2 мкм образуется в результате быстрого нагрева до температуры 900 ºС промежуточной фазы соединения, полученной при температуре 200 ºС в результате циклического упаривания раствора нитратов. На основе этого порошка были изготовлены образцы диэлектрических композитов, в которых в качестве связующих использовались различные эпоксидные смолы. Также из порошка были скомпактированы таблетки, которые затем подвергались гидростатическому сжатию 20 кбар и кратковременному спеканию для получения транспортного тока. Для сравнения были приготовлены аналогичные образцы из сертифицированных порошков, полученных по традиционной керамической технологии (г. Верхняя Пышма) и методом распылительной сушки нитратов (МГУ). Все порошки характеризовались совершенной структурой, содержание сверхпроводящей фазы было близко к 100% . Изготовленные на основе порошков образцы имели температуру сверхпроводящего перехода около 95 ºК. Образцы были упакованы в бумажные конверты и в течение 28 лет находились в помещении химической лаборатории.

После извлечения образцов оказалось, что сверхпроводящие свойства сохранились только в образцах, изготовленных из порошка, полученного по способу [1]. Признаков деградации и разрушения этих образцов не обнаружено. Образцы, изготовленные из керамического порошка, сохранили свои механические свойства. Однако сверхпроводимостью они не обладали. Диэлектрические композиты на основе порошка, полученного методом распылительной сушки нитратов, почти полностью разрушились. В отдельных гранулах разрушенного композита наблюдалась незначительная доля сверхпроводящей фазы.

Таким образом, полученные результаты на примере ВТСП наглядно продемонстрировали, что кинетика синтеза может оказывать существенное влияние на физические свойства получаемого химического соединения. В нашем случае сверхпроводящее соединение высокого качества образуется в результате трансформации низкотемпературной промежуточной фазы при ее быстром нагрев. В результате такой кинетики достигается высокая однородность гранулометрического состава, совершенство кристаллической структуры и атомно-чистая поверхность кристаллов, что обеспечивает долговременную стабильность свойств композиционных материалов на основе ВТСП.

Литература.

1. А.М. Гришин, Н.И. Мезин, Н.Ю. Старостюк. Авторское свидетельство SU 1757360 A1.

# КИНЕТИКА СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ И БИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА В ПЛЕНКАХ

*Мельник Т.Н., Давыдова И.М., Юрченко В.М.*

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
melnik@depm.fti.ac.donetsk.ua

Перемещение примеси из объема материала по направлению к границе часто дополняется перегруппировками примесных атомов в плоскости самой границы раздела. Такого рода передвижения могут быть вызваны как свойствами границы, так и фазовыми переходами на поверхности, протекающими одновременно с накоплением примеси.

Расчет Ω-потенциала примеси на поверхности полубесконечного твердого раствора внедрения в приближении Горского – Брегга – Вильямса [1,2] с учетом латерального взаимодействия между примесными атомами показывает, что при взаимном притяжении атомов примеси на поверхности и при температуре ниже критической $T < T_k = z|u_{AA}|/4$ (z – «поверхностное» координационное число, $u_{AA}$ - энергия парного межатомного взаимодействия), возможны два устойчивых состояния поверхностной системы с концентрациями $c_{s1}$, $c_{s3}$. Имеется и абсолютно неустойчивое состояние (максимум $\Omega(c_s)|_T$). Какой именно из минимумов будет наинизшим, зависит от значения химического потенциала примеси в объеме $\mu$. При определенной объемной концентрации $c_0$ системе приходится делать выбор между двумя устойчивыми состояниями с $c_{s1}$ и $c_{s3}$. Если $\Omega(c_{s1}) > \Omega(c_{s3})$, сначала достигается возможное, но не наиболее выгодное из равновесных состояний. В этом случае выделяются 4 основных стадии перераспределения примеси в системе:

1) Начальная стадия накопления примесей на поверхности раздела, $0 < c_s < c_{s1}$. Концентрация примеси растет пропорционально корню из времени, затем - пропорционально обратному корню [1-2].

2) Вторая стадия, $c_s \approx c_{s1}$ Представляется возможным образование на поверхности малой области радиуса $r$ с концентрацией $c_{s3}^{\ k}$, которую можно рассматривать как зародыш новой фазы. При этом область поверхности на расстоянии $R$, $r << R$ вокруг зародыша обедняется примесью. Средняя концентрация остается неизменной. Время ожидания зародыша критического размера, способного к дальнейшему развитию - длительность второго этапа сегрегационного процесса.

3) Нарастание средней концентрации за счет роста островков с большой ($c_{s3}^{\ k}$) концентрацией примесей, пропорционально $\sqrt{t}$.

4) Нарастание средней концентрации на поверхности от $c_{s3}^{\ k}$ до $c_{s3}$ проходит аналогично первой стадии, в два шага, на первом из которых

имеет место закон $\sqrt{t}$, сменяющийся приближением к равновесию по закону обратного корня.

В [3] приведены расчеты длительностей каждого из этапов, и временные зависимости концентрации примеси в сегрегационном слое на каждом из них. Установлено, что соотношение между длительностями разных этапов сегрегации определяется различными параметрами системы. Время первоначального увеличения концентрации зависит от степени уменьшения энергии матрицы при выходе примесного атома из ее объема на поверхность. Продолжительность этапа зарождения новой фазы зависит в большей степени от энергии межатомного взаимодействия примесей в сегрегационном слое, а также от других характеристик поверхности – коэффициента поверхностной диффузии, энергии границы зародыша. Третий и четвертый этапы от этих величин уже не зависят, и их длительность определяется формой кривой омега – потенциала.

При сегрегации примесей на границах пленок, ограниченность запаса примеси приводит к тому, что при заданной начальной концентрации примеси диапазон толщины пленки, где подобные явления распада могут иметь место, существенно сужается. Проведенный расчет показывает, что толщина пленки связана с максимально достижимой средней концентрацией примеси на поверхности раздела $c_s^m$ соотношением $d \square \delta K(1-c_s^m)\exp\left(z\left|u_{AA}\right|/T\right)$, где $d$ - толщина пленки, $\delta$ - толщина сегрегационного слоя на ее поверхности, коэффициент обогащения $K \equiv \exp\left(\left|u_0\right|/T\right)$, $u_0$ - разность энергий примесного атома в объеме и на поверхности раздела. Соответственно, имеется возможность более точного описания сегрегации и возможного бинодального распада на границах пленки: определения длительности, числа этапов и результата неоднородной сегрегации в зависимости от концентрации примеси в объеме материала, а также толщины пленки.

1. Gumen, L.N. Surface segregation of interacting atoms: analytical approach using a thermodynamic model / L.N.Gumen, E.P.Feldman, V.M. Yurchenko et al // Surf. Sci. - 2000. - V.445. - P.526-534.

2. Юрченко, В. М. Кинетика формирования адсорбционного слоя в тонких пленках / В. М. Юрченко, Э. П. Фельдман, Л.И. Стефанович и др. // Конденсированные среды и межфазные границыю – 2008. – Т.10, № 1. - С. 64—68.

3. Давыдова, И.М. Кинетика неоднородной поверхностной сегрегации / И. М. Давыдова, Т. Н. Мельник, В. М. Юрченко и др.// Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН—2015 (Воронеж, 10—13 ноября 2015).- С. 189

# СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІСАХАРИДІВ

*Мельник О.П., Манк В.В.*

Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна
E-mail: ksaname@gmail.com, vmank38@rambler.ru

У харчовій промисловості широко використовують природні полісахариди для покращення органолептичних, структурно-механічних, фізико-хімічних та інших показників продуктів харчування. Поведінка суспензій полісахаридів у харчових колоїдних системах у першу чергу залежить від стану води у полімері.

Розгалуджені ланцюги полімерів утворюють у просторі різні структури за рахунок існування сильних водневих зв'язків між молекулами води та гідроксильними групами полісахаридів [1]. Такі структури не є стабільними і можуть піддаватися конформаційним переходам під дією механічних та теплових навантажень, що може відбиватися на технологічній поведінці продуктів переробки.

Тому, дослідження фізико-хімічних властивостей розчинів полісахаридів у широкому інтервалі механічних напруг та температур є важливим при обґрунтуванні технологічних режимів виробництва якісних харчових продуктів.

Методами рентгенофазового аналізу і спектроскопії ЯМР [2, 3] було доведено, що молекули нативних полісахаридів знаходяться у розчинах у формі кристалогідратів полісахарид – вода, які плавляться при температурі 70–80$^0$ С.

Багато спільного відзначається і у реологічній поведінці водних розчинів полісахаридів. Так, залежності швидкості зсуву від напруження зсуву всіх досліджуваних зразків є характерними для не ньютонівських рідин навіть при малих концентраціях полімеру. При збільшенні температури водних розчинів їх структура руйнується, що приводить до зменшення в'язкості. Проте, з подальшим підвищенням температури розчинів полісахаридів вище 40$^0$ С спостерігається зростання в'язкості, а потім вона поступово зменшується.

Таку аномальну поведінку розчинів можна пояснити поліморфними перетвореннями самих молекул полісахаридів при збільшенні свободи рухів, а також аномальною поведінкою води у температурному діапазоні 40–60$^0$ С [4].

Конформаційні перетворення у молекулах полісахаридів супроводжуються також тепловими ефектами, що підтверджується існуванням екзотермічного піку на кривих диференціальної скануючої калориметрії, на прикладі 1% розчину гуарової камеді (рис. 1). Аналогічний ефект спостерігався для розчинів крохмалів, величина якого становить 10-15 Дж/г [5].

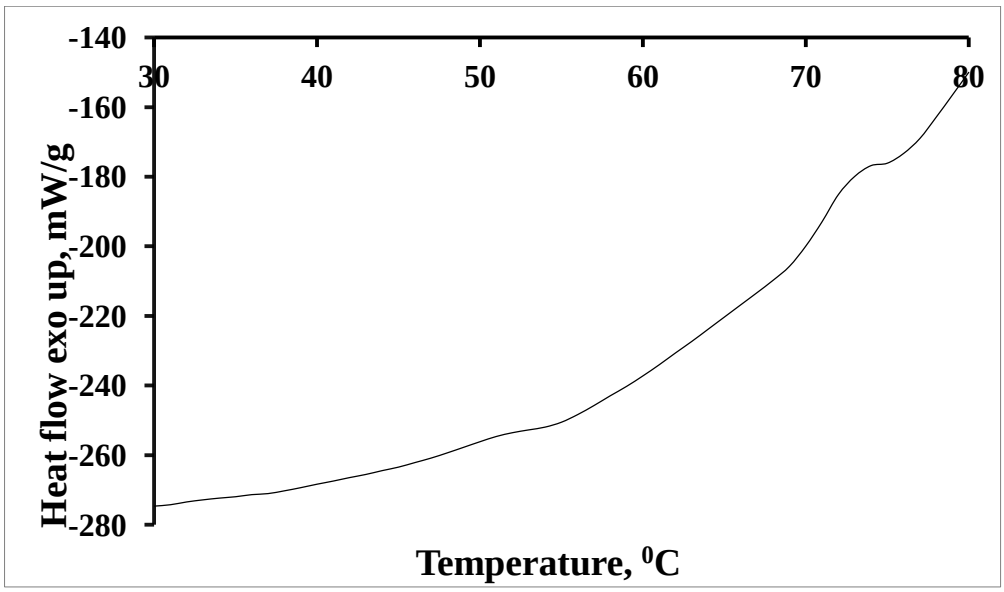


Рис.1 ДСК термограма, на прикладі гуарової камеді

Отже, у результаті конформаційних перетворень у молекулах полісахаридів зростає активність вивільнених з кристалогідратів гідроксильних груп полімерів полісахаридів до взаємодії з молекулами води та інших гідрофільних молекул, зокрема, з гідрофільною поверхнею дисперсних мінералів.

Цю властивість полісахаридів використано, наприклад, для обгрунтування очищення харчових розчинів при підвищених температурах.

Література

1. Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications / [Ed. C.A. Bertolini]. – New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2005. – 580 p
2. Baik M.Y. Solid-state 13C CP/MAS NMR studies on aging of starch in white bread / M.Y. Baik, L. C. Dickinson, P. Chinachoti // Cereal Chemistry. – 2002. –V.83.– P.407-411.
3. Манк В.В. Роль воды в процессах структурообразования биополимеров / В.В. Манк, О.П. Мельник, В.В. Трачевский // Химия и технология воды. – 2011. – Т.33. – №6. – С.666–674.
4. Антонченко В.Я. Основы физики воды / Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. – К.: Наукова думка, 1991. – 668 с.
5. Ratnayake S.W. A new insight into the gelatinization process of native starches / W. S. Ratnayake, D. S. Jackson // Carbohydrate Polymers. – 2007. – V.67. – P.511–529.

# НЕОДНОРОДНАЯ МОДЕЛЬ МАГНИТО-СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМАХ LaSrMnO3

*Метлов Л.С.* [1,2], *Довгий В.Т.* [3]

[1]ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»,
[2]Донецкий национальный университет,
[3]Донецкий физико-технический институт НАНУ им. А.А. Галкина,
lsmet@fti.dn.ua

В манганитах лантана легированных стронцием $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ в области низких концентраций стронция наблюдается богатая диаграмма различных фазовых состояний [1]. На кривых мнимой части магнитной восприимчивости для этой системы при x = 0.125, наблюдается три пика [2]. Самый большой пик соответствует фазовому переходу из ферромагнитной (ФМ) фазы со структурой O″ в антиферромагнитную (АФ) фазу со структурой O′ при температуре 150 K. Более слабые пики наблюдаются при температуре 200 K, соответствующие переходу из АФ фазы в парамагнитную (ПМ) фазу, и при температуре 250 K.

Одновременно с этим на кривой намагниченности наблюдается небольшое плато (выполаживание графика) вблизи первого пика восприимчивости [2], которое трудно объяснить в рамках однородной модели. По технологии приготовления перовскитовых соединений очень трудно добиться идеальной однородности состава во всем образце. Приходится мириться с некоторым присутствием неоднородности, в различных областях образца значение концентрации стронция может отличаться от заявленного x = 0.125 в сторону увеличения или уменьшения.

Поскольку от концентрации стронция зависит и критическая температура фазового перехода, то это может качественно объяснить возможность возникновения плато. Когда часть кластеров с более низкой критической температурой переходит в антиферромагнитное состояние, магнитный момент уменьшается, но не до нуля а до некоторого конечного значения. Плато поддерживается за счет вклада кластеров с более высокой критической температурой. При дальнейшем повышении температуры в антиферромагнитное состояние переходит и остальная часть кластеров, в результате чего магнитный момент падает до нуля.

Для моделирования явления свободную энергию выберем в виде комбинации свободных энергий Ландау, зависящих от ферромагнитного параметра порядка (ПП) $m$ и от антиферромагнитного ПП $l$

$$f = f_0 + B(I - I_e)^2 + Ia_F\frac{m^2}{2} - Ia_A\frac{l^2}{2} + b_F\frac{m^4}{4} + b_A\frac{l^4}{4}, \qquad (1)$$

где $I$ – структурный ПП, $a_F$, $b_F$ – константы, отвечающие за ферромагнитное упорядочение, $a_A$, $b_A$ – константы, отвечающие за

антиферромагнитное упорядочение, $I_e$ – равновесное при заданной температуре значение структурного ПП, $B$ – константа, отвечающая за структурное упорядочение. Константы $a_F$, $a_A$ и равновесное значение структурного ПП $I_e$ зависят от температуры

$$a_F = \alpha_F \frac{T - T_c}{T_c}, \quad a_A = \alpha_A \frac{T - T_N}{T_N}, \quad I_e = -I_0 th\left(k\left(T - T_s\right)\right) \qquad (2)$$

где $\alpha_F$ , $\alpha_A$ , $I_0$ , $k$ – некоторые новые константы, $T_c$, $T_N$, $T_s$ – критические температуры магнитных (ферромагнитного и антиферромагнитного в парамагнитную фазу) и структурного фазовых переходов.

Исходя из этого вида свободной энергии, можно составить уравнения типа Ланжевена, регулярная часть которого есть эволюционное уравнение типа Ландау-Халатникова, а нерегулярная часть – случайная функция, моделирующая тепловые флуктуации. В результате численного решения этого уравнения в предположении существования двух компонент с различными критическими температурами $T_s$, удалось получить плато на кривой магнитного ПП (рис.1).

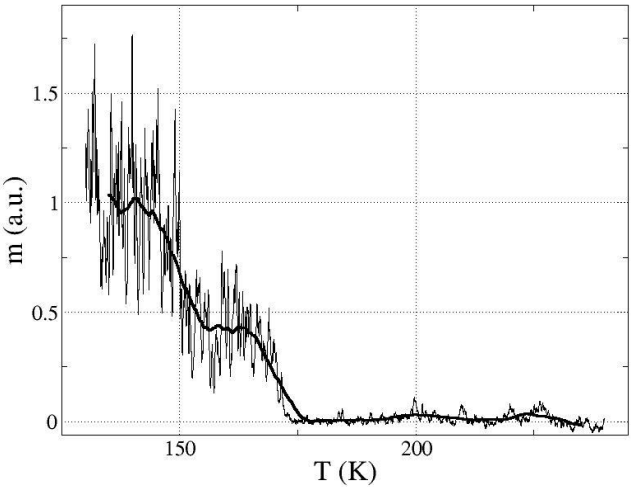



Рис. 1 Зависимость магнитного ПП от температуры при нагревании. Жирная линия – средневзвешенные значения.

В зависимости от процентного содержания компонент и значений критических температур в них, плато может располагаться выше или ниже, либо иметь более короткую или большую протяженность. Возможно также вариации и других параметров модели (1). Сравнение с экспериментальной кривой [2] показывает их качественное согласие.

[1] Paraskevopoulos M., Mayr F., Hemberger J., at all. J.Phys.:Condens.Matter. – V. 12. – P. 3993 (2000).

[2] Довгий В.Т., Линник А.И., Прокопенко В.К. и др. Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2005, Минск С. 211 (2005).

# СРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ КОМПОНЕНТОВ СЫВОРОТКИ КРОВИ И МОЛОКА КОРОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕНЗИОМЕТРИИ

*Милаёва И.В., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.*

Кафедра химии ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина
szaitsev@mail.ru

Важнейшими компонентами крови и молока человека и животных являются вещества, обладающие поверхностной активностью – белки и липиды. Следует отметить, что состав белковой и жировой фракции молока и сыворотки крови имеет принципиальное различие, влияющее на их адсорбционную способность.

Основную массу белков крови составляют альбумины и глобулины, обладающие разным гидрофильно-гидрофобным балансом, с большой концентрацией зарядов на поверхности, вследствие чего они обладают высокой адсорбционной способностью [1,2]. Основные белки молока – казеины - относятся к фосфопротеидам, в растворе имеют ряд функциональных групп, которые обусловливают их заряд, гидрофильные свойства и т.д. [3]. Основная часть казеинов в молоке содержится в форме наночастиц сферической формы. Липиды в крови и молоке находятся в виде комплексов с белками. Жировые шарики молока имеют размер 1—10 мкм, а липопротеины крови, в основном - менее 100 нм [1,2].

Соотношение белковых и липидных компонентов в молоке и крови различно. Если в крови преобладают белки, то в молоке соотношение белков и липидов близко к 1:1 [4]. Эти данные, безусловно, сказываются на адсорбционной способности этих соединений на границе раздела фаз, что, в свою очередь, отражается на параметрах динамического поверхностного натяжения (ДПН) этих биологических жидкостей.

Измерено ДПН сыворотки крови и молока коров чёрно-пёстрой породы трехлетнего возраста. Получены данные ДПН при разных временах «существования» поверхности от 0,01 до 10 с, углы наклона тензиограммы (кривой зависимости ДПН от времени). Более низкие значения всех параметров ДПН получены для молока, причём с увеличением времени существования поверхности эта разница с параметрами ДПН крови уменьшается. Параметры ДПН молока на 20% ниже при коротких временах существования поверхности (0,01 с и 0,2 с), на 17% при средних временах (1 с), а при 10 с только на 10%, чем параметры ДПН крови (табл. 1).

Углы наклона кривой отражают скорость адсорбции указанных соединений – липидов и белков - на границе раздела фаз. Для параметра $\lambda_0$ (характеризующего их адсорбцию при времени 0,01-1 с) значение для молока по сравнению с кровью меньше на 37%, а для параметра $\lambda_1$ (адсорбция при времени 1-10 с) – меньше на 67% (табл. 1).

Таблица 1. Параметры ДПН и биохимические показатели сыворотки крови и молока коров.

| n=15 | кровь | молоко |
|---|---|---|
| $\sigma_{0,01\ c}$, мН/м | 72,48±0,32 | 57,43±0,31 |
| $\sigma_{0,2\ c}$, мН/м | 73±0,63 | 57,87±0,38 |
| $\sigma_{1c}$, мН/м | 61,52±0,37 | 50,78±0,33 |
| $\sigma_{10c}$, мН/м | 40,4±1,32 | 43,61±0,46 |
| $\lambda_0$, мН·м$^{-1}$с$^{-1/2}$ | 10,95±0,52 | 6,93±0,19 |
| $\lambda_1$, мН·м$^{-1}$с$^{1/2}$ | 24,08±1,62 | 7,85±0,57 |
| Общий белок | 69,3±1,54 г/л | 3,39±0,19 % |
| Общие липиды | 8,21±0,7 ммоль/л | 3,29±0,39 % |

Таким образом, процессы адсорбции в молоке происходят быстрее, чем в сыворотке крови. В молоке наибольшую активность проявляют липидные компоненты, а в крови – белки. Это связано, по-видимому, со строением белковых и липидных компонентов, а также с их соотношением.

**Литература.**

1. Зайцев С.Ю. Биологическая химия: от биологически активных веществ до органов и тканей животных. ООО «ЗооВетКнига», 2017, в печати.

2. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. «Биохимия человека», в 2 томах. М., «Мир», 2003. с 257-261.

3. Miller R. et al. Dynamic surface tension and adsorption kinetics of β-Casein at the solution/air interface. Langmuir. – 2004. – Т. 20. – №. 3. – С. 771-777.

4. Яхно Т. А. и др. Сравнительная оценка механических свойств адсорбционных слоев в растворах белков сыворотки крови человека. Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – №. 4. – С. 119-122.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-16-00046).

# ЭНЕРГИИ ПЕРЕСТРОЙКИ РАДИКАЛОВ

*Мирошниченко Е.А.*
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
eamir02@mail.ru

Радикальный мономолекулярный распад соединения $R_1R_2$ по связи $R_1 – R_2$, по Н.Н. Семенову, происходит в две стадии:

1)$R_1R_2 \rightarrow R_1 + R_2$; 2)$R_1 \rightarrow R_1^{\bullet}$; $R_2 \rightarrow R_2^{\bullet}$,

где $R_1$ и $R_2$ – фрагменты молекул, а $R_1^{\bullet}$ и $R_2^{\bullet}$ – радикалы, на которые распадается исследуемое соединение. При переходе от фрагмента молекулы R к радикалу $R^{\bullet}$ выделяется (поглощается) энергия перестройки фрагмента молекулы в радикал $\varepsilon_R$ (называемая обычно “энергией перестройки радикала”). Уравнения химической физики, связывающие важнейшие термодинамические характеристики соединений, такие как энергии диссоциации связей *D*, энтальпии образования вещества $\Delta_f H^o(R_1R_2)$, энтальпии образования радикалов $\Delta_f H^o R^{\bullet}$, средние термохимические энергии связей $E_i$ (СТЭС), энтальпии атомизации соединения $\Delta_{at}H$ (величина обратная энтальпии образования из атомов), энтальпии образования атомов $\Delta_f H_{(at)}$ и $\varepsilon_R$ имеют вид:

$$D(R_1 – R_2) = \Delta_f H^o R_1^{\bullet} + \Delta_f H^o R_2^{\bullet} – \Delta_f H^o(R_1R_2)_{(g)};$$

$$\Delta_{at}H = \Sigma\Delta_f H_{(at)} – \Delta_f H^o = \Sigma E_i; \quad E = D(R_1 – R_2) – \varepsilon_{R1} – \varepsilon_{R2} \qquad (1)$$

Непосредственно из (1) можно рассчитать величины $\varepsilon_R$ в случае углеводородов, для которых имеется большое количество данных по энергиям диссоциации связей *D*, энтальпиям образования веществ и энтальпиям образования радикалов. Компьютерный расчет суммы этих величин позволил Ю.Д. Орлову с соавторами определить усредненные значения $\varepsilon_R$ углеводородных радикалов. Для расчета величин $\varepsilon_R$ и *E* в углеводородах вводили в энтальпию атомизации вместо одной из величин *E* её выражение через *D* и $\varepsilon_R$. Вместе с более поздними величинами энтальпий образования радикалов были получены несколько другие значения $\varepsilon_R$ и *E* для углеводородов.

Для расчетов $\varepsilon_R$ и *E* для ароматических углеводородов сопоставляли величины *D* и энтальпии атомизации производных бензола и пиридина.

Исследование разностным методом сумм СТЭС, входящих во фрагмент молекулы, превращающийся при распаде в радикал, показало постоянство этих величин независимо от природы соединений (алифатика или ароматика). Это свойство величин $\Sigma E_R$, а также такие характеристики как равенство 0 для $\varepsilon_R$ атомов, постоянство значений $\varepsilon_R$ и $D = E$ для двухатомных молекул, позволило существенно расширить количество радикалов, для которых стало возможно рассчитывать $\varepsilon_R$. Так для сложных нитроароматических радикалов подбирали молекулы, которые делили на радикальные фрагменты, определяли в них величины *E* и далее по энтальпиям атомизации и значениям *D* рассчитывали $\varepsilon_R$.

Для расчета энергии перестройки азидного радикала $N^{\bullet}_3$ решали совместно уравнения для энтальпии атомизации фенилазида и транс-азобензола. Энергия перестройки азидного радикала получена равной 0.

В табл. 1 приведены энергии перестройки фрагментов молекул в радикалы (кроме углеводородных радикалов).

**Таблица 1.** Энергии перестройки радикалов (кДж·моль$^{-1}$)

| Радикал | $\varepsilon_R$ | Радикал | $\varepsilon_R$ |
|---|---|---|---|
| $N^{\bullet}H_2$ | 59.3 | $C^{\bullet}F_3$ | 52.7 |
| $N^{\bullet\bullet}H$ | 27.4 | $C^{\bullet\bullet}F_2$ | -110.5 |
| $NH_2N^{\bullet}H$ | 24.9 | $C^{\bullet\bullet\bullet}F$ | -12.1 |
| $CH_3N^{\bullet}H$ | 34.6 | $C^{\bullet}Cl_3$ | -33.1 |
| $(CH_3)_2N^{\bullet}$ | 16.3 | $C^{\bullet\bullet}Cl_2$ | -60.2 |
| $CH_3N^{\bullet}NO_2$ | -36.8 | $C^{\bullet\bullet\bullet}Cl$ | -29.9 |
| $(NO_2)_2N^{\bullet}$ | -30.8 | $C^{\bullet}Br_3$ | -27.4 |
| $NO_2$ | 0.0 | $C^{\bullet}I_3$ | 45.1 |
| $ONO_2$ | 0.0 | $C_6H_5^{\bullet}$ | 0.0 |
| $(NO_2)_3C^{\bullet}$ | -16.8 | Pyrid-4-yl | 0.0 |
| $(NO_2)_2C^{\bullet\bullet}$ | 34.5 | Pyrid-3-yl | -4.0 |
| $NO_2C^{\bullet\bullet\bullet}$ | 24.2 | Pyrid-2-yl | -33.0 |
| $NO_2C^{\bullet}H_2$ | 23.5 | BP-4-yl | 0.0 |
| $(NO_2)_2C^{\bullet}H$ | 1.2 | BPO-4-yl | 0.0 |
| $(NO_2)_3CC^{\bullet}(NO_2)_2$ | -49.5 | $C_6H_5O^{\bullet}$ | -100.8 |
| $HO^{\bullet}$ | 33.6 | $(N{=}NC_6H_5)^{\bullet}$ | - 154.8 |
| $HOO^{\bullet}$ | -34.5 | $C_6H_5CH_2^{\bullet}$ | -40.5 |
| $CH_3O^{\bullet}$ | -23.2 | $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$ | -85.4 |
| $C_2H_5O^{\bullet}$ | -24.1 | $(NO_2)_3C^{\bullet}$ | -16.3 |
| $HOC^{\bullet}H_2$ | -13.7 | $CH_3(NO_2)_2C^{\bullet}$ | -8,5 |
| $N^{\bullet}3$ | 0.0 | $C_6H_5C^{\bullet}HNO_2$ | -27.0 |
| $3\text{-}NO_2C_6H_4^{\bullet}$ | -10.0 | $4\text{-}NO_2C_6H_4^{\bullet}$ | -15.3 |
| $3,5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3^{\bullet}$ | -9.2 | $2\text{-}CH_3\text{-}4\text{-}NO_2C_6H_3^{\bullet}$ | 15.5 |
| $2\text{-}CH_3C_6H_4^{\bullet}$ | 9.6 | $3,5\text{-}(NO_2)_2\text{-}4\text{-}CH_3C_6H_2^{\bullet}$ | -14.7 |

# ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКА

*Мойсеенко С.В., Самойлова Е.Э.*
ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
plastik_don@mail.ru

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы начальные стадии взаимодействия битума с поверхностью минерального порошка (МП). В качестве МП был использован шлам нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатного завода г. Харцызска, который представляет собой продукт ярко-рыжего цвета, твёрдая фаза жидкого шлама составляет около 10-30% и представлена обломками известняка, железистыми минералами и органической составляющей.

Использован ДСК модели 912 в составе термоаналитического комплекса Du Pont 9900: навеска помещалась в открытую алюминиевую чашку; скорость нагрева и охлаждения 20 К/мин. При этом наблюдали изменение теплового потока в рабочей ячейке (чашка с исследуемой системой) по сравнению с контрольной (пустая чашка), отнесенное к 1 г навески (W, Вт/г). По характеру термограммы судили о процессах, происходящих при нагреве исследуемых систем. Битум перед исследованием кондиционировали при 60 $^0$С в течение 20 часов. Минеральный порошок высушивали при 105 $^0$С в термошкафу до постоянной массы. Подготовленные к работе объекты исследования хранили в эксикаторе над безводным хлористым кальцием.

На рис. 1 представлены начальные стадии взаимодействия битума с поверхностью МП. На распределенный тонким слоем по дну алюминиевой чашки битум насыпали МП, затем нагревали до 60$^0$С и утрамбовывали его стеклянной палочкой, а избыток МП, не прилипшего к битуму, стряхивали.

При первом нагреве (рис. 1а) наблюдали смещенные и сглаженные температурные переходы второго рода, характерные для исходного битума (на рис. 1а показан один, соответствующий $T_{g2} \approx 0^0$С) и экзотермический эффект в области 10$^0$С...30$^0$С ($T_м$=25,1$^0$С; $T_e$ = 9,1$^0$С; Q = 0,56 Дж/г). Слабо выраженные температурные переходы и экзоэффекты наблюдаются в области температур 50...100$^0$С.

При повторном нагреве (рис. 1б) область проявления экзоэффектов расширилась (0...50$^0$С), проявилось два максимума (18,6 и 35,7$^0$С), увеличился тепловой эффект (Q=2,6Дж/г), а в области 80$^0$С наблюдается четкий эффект расстекловывания ($T_g$ = 81,4$^0$С).

Таким образом, на рис. 1а и 1б представлены экзоэффекты, которые мы связываем с взаимодействием асфальтогеновых кислот битума с карбонатом кальция на поверхности МП. Своеобразный характер наблюдаемого процесса (протекает лишь при невысоких температурах –

менее $50^0$С) объясняется, по-видимому, тем, что для осуществления упомянутой реакции нужна полярная среда (в простейшем случае - следы влаги, которые поглощаются поверхностью МП до начала эксперимента и приводят к появлению на поверхности активных протонов).

При третьем нагреве (рис. 1 в) все отмеченные температурные переходы перекрываются более выраженными процессами в области $0^0$С…$70^0$С ($Q_{2В}$ = 6,7Дж/г, $T_М$= 44,$7^0$С).

Можно предположить, что это – эффект десорбции $CO_2$, выделившегося в процессе отмеченной в предыдущих нагревах (а-в) реакции кальцита МП с асфальтогеновыми кислотами битума и сорбированного кристаллической решеткой СаСОз или удерживаемого в поверхностном слое на границе раздела битум – известняк (до достижения некоторой критической концентрации).

Слабо выраженные температурные переходы наблюдаются и в более высокотемпературной области ($90^0$С). Вероятно, что это соответствует температурам стеклования различных типов структур (сорбатов) битума на поверхности МП.

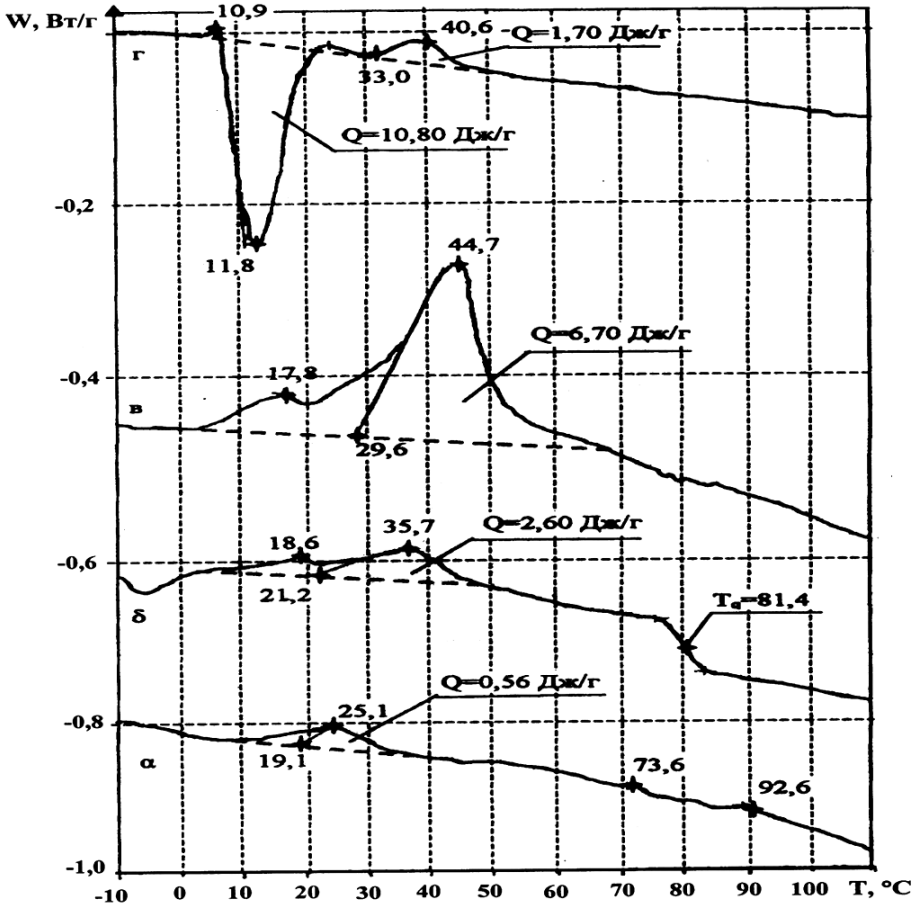



Рис. 1 Зависимость теплового потока W от температуры Т в системе МП - Bi: (а)– нагрев 1 (первый); (б) – нагрев 2 (повторный); (в) – нагрев 3 (третий); (г) – нагрев 4 (четвертый); 1,0 мг Bi и 5,1 мг МП.

# КИНЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ВЕТОК РЯБИНЫ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ (SORBUS INTERMEDIA)

*Моренко В.В., Одарюк И.Д.*, Еременко И.Л.**
Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького
* Донецкий национальный университет
mvlvl@yandex.ru

Для кинетической оценки антирадикальной активности экстрактов биологических объектов можно использовать спектрофотометрический метод анализа. Целью данной работы является исследование антирадикальной активности экстрактов высушенных веток рябины промежуточной (*Sorbus intermedia*) выращенной в ботаническом саду г. Донецка.

Для получения экстрактов (*Extracta fluida*) использовался метод мацерации в течении одного месяца. В качестве экстрагента применялся 70 об.% водный раствор этилового спирта (ГОСТ 5962-67). Для экстракции использовалось соотношение растительной массы и экстрагента 1:40. После выдержки экстрактов при температуре 8-10°С в течении 3 суток балластные вещества удалялись методом центрифугирования. Активность экстракта определялась в отношении стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ). Для кинетических определений использовались смеси водно-спиртовых растворов ДФПГ и растительного экстракта с добавлениями сильно разбавленных растворов хлороводородной кислоты. Измерения оптической плотности проводились практически сразу после приготовления реакционной смеси при комнатной температуре и длине волны 519 нм. Для спектрофотометрических определений использовались спектрофотометры СФ-2000 и SpectroVis Plus.

Результаты экспериментов показали, что в отношении стабильного радикала ДФПГ, эффективная концентрация экстракта ($EC_{50}$) проявляется при коэффициенте разведения 5,3. При введении в систему 30мМ водно-спиртового раствора хлороводородной кислоты к значительному изменению спектра поглощения не приводили, особенно на начальном этапе антирадикального действия. Определенные по кинетическим зависимостям, начальные эффективные константы скорости ($k_{эфф0}$) показали, что добавление в систему кислоты приводит к снижению скорости реакции на 5%. Рассчитанная по уравнению

$$V_0 = k_{эфф0}[ДФПГ]^m[EC_{50}]^n,$$

начальная скорость взаимодействия экстракта с ДФПГ ($V_0$) составляет $(12{,}5\pm0{,}05)\cdot10^{-7}$ моль/л$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. Порядок скорости на порядок уступает скоростям, которые были определены по похожей методике. Причиной этому может быть различная подготовка объектов для экстракции. В наших исследованиях для экстракции используются высушенные фрагменты растений.

# КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ H/D–ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

*Москаленко И.В., Тихонов И.В., Плисс Е.М.*

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

i.moskalenko@uniyar.ac.ru

Механизм окисления полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) в органических растворах широко известен и описывается схемой 1.

Схема 1

| | | |
|---|---|---|
| (i) | Инициатор $\xrightarrow{+\,O_2,\,+\,LH_2}$ $LH^{\bullet}$ | $W_i$ |
| (1) | $LH^{\bullet} + O_2 \longrightarrow LHO_2^{\bullet}$ | $k_1$ |
| (2) | $LHO_2^{\bullet} + LH_2 \longrightarrow LH^{\bullet} + LHOOH$ | $k_2$ |
| (3) | $LHO_2^{\bullet} + LHO_2^{\bullet} \longrightarrow$ продукты | $2k_3$ |

Скорость цепного окисления ПНЖК описывается уравнением [1]:

$$W_{O_2} = k_2(2k_3)^{-0,5}[LH_2]W_i^{0,5} \qquad (1)$$

Главным реакционным центром при окислении ПНЖК являются бис-аллильные $CH_2$-группы. Энергия связи C–H в этих положениях низка и составляет 315 кДж/моль по сравнению с 364 кДж/моль для аллильных фрагментов [2]. Замена атомов водорода на дейтерий в бис-аллильном положении приводит резкому снижению скорости многих реакций [2, 3]. Изучению изотопного эффекта ферментативного окисления ПНЖК посвящено множество экспериментальных и теоретических работ, в то же время для окисления дейтерированных ПНЖК в жидкой фазе при 310 K имеются лишь отдельные противоречивые публикации. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование кинетического изотопного эффекта при радикально-цепном окислении эфиров линолевой кислоты в растворе.

Для экспериментов использовались: метиллинолеат ($LH_2$), 11-D-этиллинолеат (LDH) и 11,11-$D_2$-этиллинолеат ($LD_2$). Инициатором служил 2,2-азобис-2,4-диметилвалеронитрил, растворителем – хлорбензол. За кинетикой поглощения кислорода следили с помощью капиллярного микроволюмометра.

Инициированное окисление $LD_2$ протекает в соответствие со схемой 1. Об этом свидетельствуют следующие результаты: кинетические кривые поглощения кислорода имеют линейный характер (рис. 1); скорость окисления прямо пропорциональна концентрации субстрата, квадратному корню из $W_i$ и не зависит от концентрации кислорода, что полностью согласуется с уравнением (1). Таким образом, механизм окисления $LD_2$ описывается схемой 1 (с заменой $LH_2$ на $LD_2$). Рассчитанное из представленных результатов отношение $k_2(2k_3)^{-0,5}$ для $LD_2$ составляет $4,7\cdot10^{-3}$ $M^{-0,5}\cdot c^{-0,5}$, что в 4,6 раз ниже аналогичного параметра для $LH_2$ ($2,2\cdot10^{-2}$

$M^{-0,5}\cdot c^{-0,5}$). Данное отношение можно использовать в качестве меры кинетического изотопного эффекта в рассматриваемом процессе. Значение $k_2(2k_3)^{-0,5}$ для LDH равно $9,5\cdot10^{-3}$ $M^{-0,5}\cdot c^{-0,5}$, т.е. заметно ниже полусуммы значений для $LD_2$ и $LH_2$. Таким образом, скорость окисления не является аддитивной функцией количества атомов дейтерия в молекуле.

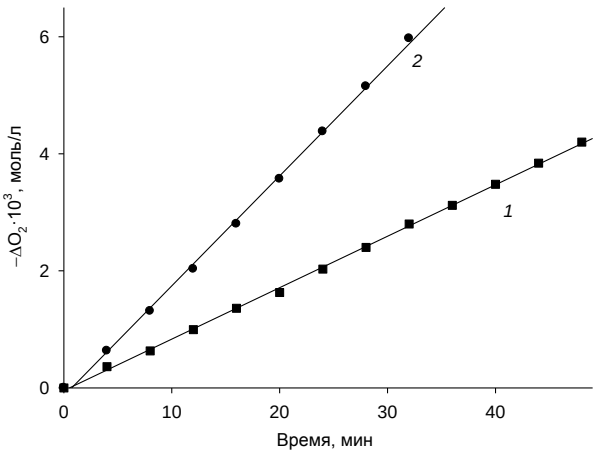



Рис. 1. Кинетика окисления в среде воздуха, 310 K, $[LD_2] = 1$ M; $W_i$, $M\cdot c^{-1}$: $9,5\cdot10^{-8}$ (*1*), $3,8\cdot10^{-7}$ (*2*).

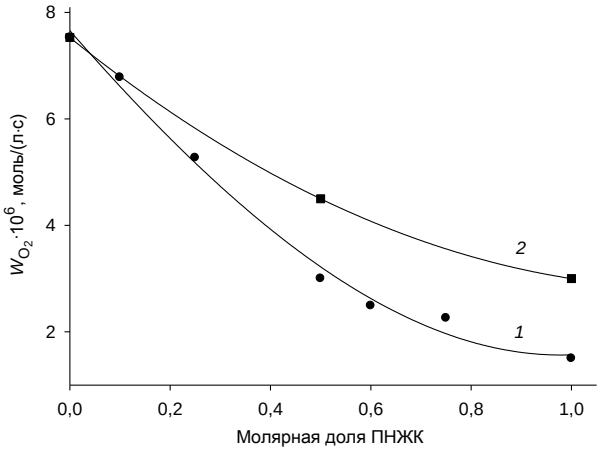



Рис. 2. Зависимость скорости окисления смесей $LH_2$ + $LD_2$ (*1*) и $LH_2$ + LDH (*2*) от их состава. Суммарная концентрация эфиров ПНЖК равна 1,0 M; 310 K, $W_i = 1\cdot10^{-7}$ $M\cdot c^{-1}$.

Представляло интерес исследовать кинетику окисления смесей $LD_2$ (LDH) и $LH_2$, особенно в свете данных о существенном торможении окисления при введении малых количеств дейтерированных ПНЖК в условиях окисления в клеточных мембранах [2]. На рис. 2 представлена зависимость скорости окисления смесей ПНЖК от их состава. Можно увидеть, что скорость окисления не является аддитивной функцией состава смеси. При этом говорить о существенном торможении $LH_2$ при введении малых количеств дейтерированных ПНЖК также вряд ли возможно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 14-23-00018.*

**Литература**

1. Yin H., Xu L., Porter N.A. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 10. P. 5944.
2. Shchepinov M.S., Roginsky V.A., Brenna J.T. et al. In: Omega-3 fatty acids in brain and neurological health. Elsevier, 2014. P. 373.
3. Бучаченко А.Л., Плисс Е.М. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 6. С. 557.

# АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ Fe-Nb-Si ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Моталов В.Б.*

Ивановский государственный химико-технологический университет
v.motalov@gmail.com

Термодинамические свойства системы Fe-Nb-Si представляют интерес в связи с ее применением в качестве магнитомягкого материала. Исследованы четыре образца системы номинального состава (в ат. %): $Fe_{66.69}Nb_{33.31}$ ($Fe_2Nb$), $Fe_{61.64}Nb_{33.38}Si_{4.98}$ (FNS26), $Fe_{51.65}Nb_{33.36}Si_{14.99}$ (FNS28) и $Fe_{46.64}Nb_{33.31}Si_{20.05}$ (FNS29). Эксперименты выполнены на магнитном масс-спектрометре CH5 [K. Hilpert and K. Ruthardt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, 724 (1987)]. Образцы загружались во вкладыш из $ZrB_2$, помещаемый внутрь цилиндрической ячейки из $Y_2O_3$ (внутренний диаметр 7 мм, длина 10 мм) с канальным эффузионным отверстием в крышке (диаметр 0.85 мм, длина 1 мм). Ячейка вставлялась внутрь массивного молибденового держателя, обеспечивающего изотермичность ячейки и нагреваемого вольфрамовой печью сопротивления. Температура ячейки измерялась автоматическим оптическим пирометром, откалиброванным по точкам плавления серебра, меди и никеля. Точность измерения температуры ±2 K. Эффундирующие из ячейки газообразные формы ионизировались электронами с энергией 70 эВ и током эмиссии 0.1 мА. Сфокусированные ионы ускорялись отрицательным потенциалом 8000 В в поле секторного магнита (90º) для разделения по массовым числам (*m/z*). Ионные токи измерялись счетчиком ионов. В экспериментах с системой Fe-Nb-Si в диапазоне температур 1327-1682 K в масс-спектрах зарегистрированы только ионы $Fe^+$. Интенсивность ионного тока изотопа $^{56}Fe^+$ измерена как функция температуры. Для системы каждого состава выполнено по две серии измерений со свежей порцией образца в режиме охлаждения и нагревания. Непосредственно перед и после измерений с каждым составом системы проводилось испарение чистого железа для контроля чувствительности прибора. Активность рассчитывалась по отношению давлений железа, пропорциональных ионным токам $^{56}Fe^+$, измеренным для системы и для чистого компонента. Полученные температурные зависимости активности железа представлены на Рисунке. Они аппроксимированы линейными уравнениями, коэффициенты которых даны в Таблице. Там же приведены рассчитанные парциальные термодинамические параметры железа в системе. Отметим, что величины активности железа, рассчитанные при температуре 1500 K (середина исследованного интервала) для разных серий эксперимента хорошо согласуются для каждого из изученных составов системы.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Госзадания (проект № 4.3232.2017/ПЧ).*

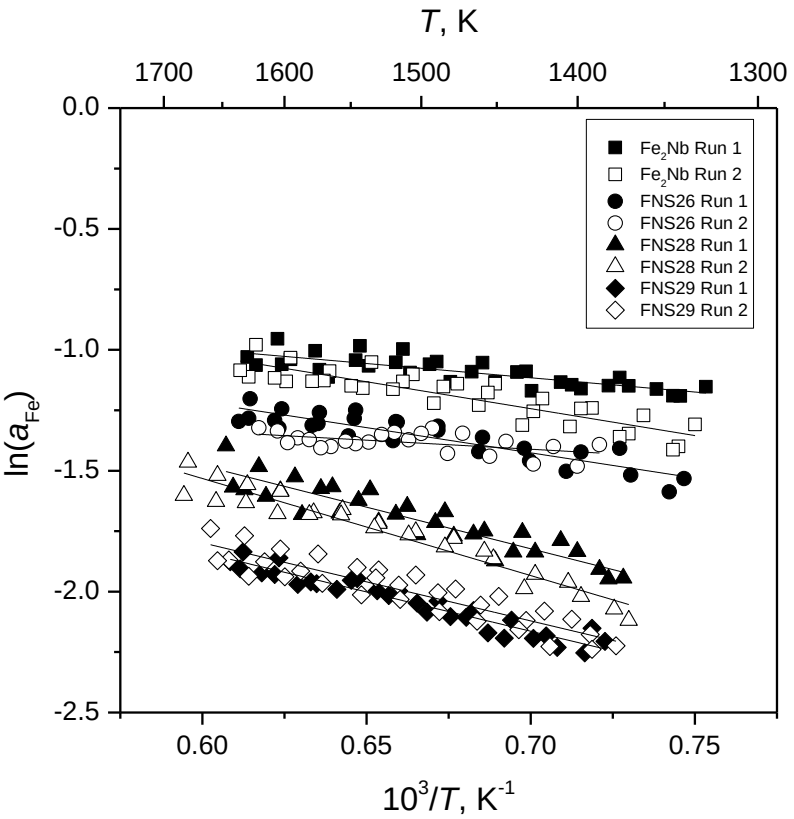



Рисунок. Температурная зависимость активности железа.

Таблица. Термодинамические свойства железа в системе Fe-Nb-Sb. $a$ – активность; $\Delta_{mix}H$, $\Delta_{mix}S$ - парциальная энтальпия и энтропия смешения; $\Delta T$ – интервал температур; $N$ – число точек в серии; $T_{cr}$ –среднегармоническая температура

| Образец | Серия | $\ln(a_{Fe}) = 10^3A/T + B$ | | | | $T_{cr}$, | $\Delta_{mix}H_{Fe}(T_{cr})$, | $\Delta_{mix}S_{Fe}$ $(T_{cr})$, | $a_{Fe}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta T$, К | $N$ | $A$ | $B$ | К | кДж/моль | Дж/(моль К) | 1500 К |
| $Fe_2Nb$ | 1 | 1327-1629 | 33 | –1.18 | –0.29 | 1473 | –9.8 | 2.4 | 0.34 |
| | 2 | 1333-1635 | 33 | –2.23 | 0.31 | 1479 | –18.5 | –2.6 | 0.31 |
| | среднее | 1327-1635 | | –1.70 | 0.01 | 1476 | –14.2 | –0.1 | 0.33 |
| | | | | ±0.74 | ±0.43 | | ±6.2 | ±3.6 | ±0.02 |
| FNS26 | 1 | 1339–1636 | 27 | –2.08 | 0.03 | 1499 | –17.3 | –0.3 | 0.26 |
| | 2 | 1387–1620 | 23 | –0.75 | –0.89 | 1510 | –6.2 | 7.4 | 0.25 |
| | среднее | 1339–1636 | | –1.42 | –0.43 | 1504 | –11.8 | 3.5 | 0.25 |
| | | | | ±0.94 | ±0.65 | | ±7.9 | ±5.4 | ±0.01 |
| FNS28 | 1 | 1373–1647 | 31 | –3.44 | 0.59 | 1507 | –28.6 | –4.9 | 0.18 |
| | 2 | 1370–1682 | 26 | –4.01 | 0.88 | 1524 | –33.4 | –7.3 | 0.17 |
| | среднее | 1370–1682 | | –3.73 | 0.73 | 1515 | –31.0 | –6.1 | 0.17 |
| | | | | ±0.41 | ±0.21 | | ±3.4 | ±1.7 | ±0.01 |
| FNS29 | 1 | 1384–1643 | 30 | –3.25 | 0.11 | 1509 | –27.0 | –0.9 | 0.13 |
| | 2 | 1377–1660 | 32 | –3.23 | 0.14 | 1512 | –26.8 | –1.2 | 0.13 |
| | среднее | 1377–1660 | | –3.24 | 0.13 | 1511 | –26.9 | –1.0 | 0.13 |
| | | | | ±0.02 | ±0.01 | | ±0.1 | ±0.2 | ±0.01 |

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ЕГО ЭНТАЛЬПИЮ РАСТВОРЕНИЯ

*Мялкин И.В.*[1], *Сафонов В.М.*[1], *Булгакова С.А.*[2], *Смирнова Н.Н.*[2]
[1]Выксунский филиал НИТУ «МИСиС»,
[2]ННГУ им. Н.И. Лобачевского
i.v.myalkin@gmail.com

В таблице 1 представлены данные по энтальпии растворения в хлороформе образцов ПММА разной степени конверсии, полученных как традиционной радикальной полимеризацией ММА в массе без участия, только в присутствии 0.23 (моль ДАК)/л ММА) в качестве инициатора, и с участием передатчиков цепи – дисиланов различного строения, 0.005 (моль ДАК) /(л ММА), так и методом контролируемой радикальной полимеризацией ММА по механизму передачи атома галогена в среде ДМСО или ДМФА с использованием инициирующей системы из $FeCl_3$ и ДАК, 0.011(моль ДАК))/ (л р-ра). Из табл. 1 следует, что энтальпия растворения образцов ПММА начальной и глубокой конверсий одинакова в пределах ошибок измерений и не зависит от ММ в изученном интервале значений 24 000 – 584 000. Энтальпии растворения образцов ПММА заметно различаются в зависимости от вида передатчика цепи, используемого при синтезе ПММА. Видно, что силокси-заместители в молекуле дисилана вызывают заметное уменьшение абсолютного значения энтальпии растворения образца полимера, полученного в его присутствии, по сравнению с образцами, модифицированными дисиланами с алкильными заместителями.

Таблица 1.

Энтальпия растворения ($\Delta_{sol}H^o$) в хлороформе образцов ПММА разной структуры, полученных на разных катализаторах, T= 298.15К [1]

| № п/п | $-\Delta_{sol}H^0$, кДж/(усл.моль ПММА)* | $MM_n \cdot 10^3$ | $MM_w/MM_n$ | P** | Инициирующая система |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.15±0.09 | 350.0 | 1.78 | 10 | $(HMe_2SiO)_2MeSi$-$SiMe_2(OSiMe_2H)$, ДС-1 |
| 2 | 6.49±0.08 | 584.0 | 1.73 | 95 | |
| 3 | 6.77±0.10 | 68.2 | 1.82 | 10 | HMe(i-Pr)SiSiMe(i-Pr)H, ДС-2 |
| 4 | 6.57±0.08 | 56.0 | 2.01 | 97 | |
| 5 | 7.11±0.09 | 29.02 | 1.70 | 96 | $H_2MeSiSiMeH_2$, ДС-3 |
| 6 | 7.42±0.08 | 156.0 | 1.68 | 10 | $HMe_2SiSiMe_2H$, ДС-4 |
| 7 | 7.68±0.05 | 145.0 | 1.76 | 95 | |
| 8 | 7.60±0.04 | 118.5 | 2.6 | 97 | [ДАК] |
| 9 | 7.60±0.08 | 208.9 | 1.79 | 10 | $Me_3SiSiMe_2H$, |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 7.67±0.05 | 166.0 | 1.77 | 97 | ДС-5 |
| 11 | 9.15±0.08 | 46.1 | 1.85 | 10 | $HMe_2SiSiMe(i\text{-}Pr)H$, ДС-6 |
| 12 | 9.23±0.07 | 35.3 | 1.80 | 97 | |
| 13 | 8.61±0.07 | 24.0 | 2.1 | 95 | [ДАК] : [$FeCl_3$] : [ДМСО] ]= 1:3:286; [ММА]=3.220 моль/л |
| 14 | 9.16±0.06 | 23.6 | 1.61 | 96 | [ДАК] : [$FeCl_3$] : [ДМФА] ]= 1:3:286; [ММА]=3.226 моль/л |

*В области концентраций 0.4÷2 масс.% ПММА; Р** – глубина конверсии ММА.

[1] Мялкин, И. В. Влияние надмолекулярной структуры на энтальпии растворения полиметилметакрилата в хлороформе при 298.15 К / И.В. Мялкин, С.А. Булгакова, К.В. Кирьянов, Н.Н. Смирнова // Журнал физической химии. - 2015. - Т. 89, № 1. - С. 56-60.

# THE ENTHALPY OF SOLUTION OF THE PMMA A VARIETY OF SOLVENTS IN CASE T = 298.15 K

*Myalkin I.V.* [1], *Safonov V.M.*[1],
*Bulgakova S.A.* [2], *Kir'yanov K.V* [2], *N.N. Smirnova*[2]
[1] Vyksa branch NUST « MISIS»
[2] Chemistry Research Institute of N.I.Lobachevsky State University
i.v.myalkin@gmail.com

Polymethylmethacrylate (PMMA) belongs to one of the important industrial polymers. In this paper, using a micro calorimeter DAK1-1A type Calvet experimentally determined thermal effects of dissolution of PMMA with different history of obtaining. PMMA synthesized as a conventional radical bulk and by controlled polymerization atom transfer, in the presence of a catalyst system dinitrile, azo-isobutyric acid (AIBN ) + iron chloride (III) in dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO). From the data can be seen that the energy stability of PMMA to various solvents decreases in the series: Toluene > Methyl ethyl ketone > Dichloromethane > Dimethylformamide > Ethyl acetate > Tetrahydrofuran > Deagle > o-Dichlorobenzene > Dichloromethane > Chloroform. At the same time there was a trend in enthalpy of dissolution depending on the values of the dipole moments of the considered solvent.

**Table 1**

Enthalpy of solution ($\Delta_{sol}H^o$) (co) polymers in some solvents, T = 298.15 K

| *№ n/n* | *Solvent* | $-\Delta_{sol}H^o$(298 K) (kJ/mol PMMA ) |
|---|---|---|
| 1 | Chloroform | 7.60±0.04 [1] |
| 2 | Deagle | 3.20±0.06 |
| 3 | Ethyl acetate | 2.67±0.09 |
| 4 | Dichloromethane | (4.8) [2] |
| 5 | o-Dichlorobenzene | (4.0) [2] |
| 6 | Tetrahydrofuran | 2.7±0.1 |
| 7 | Dimethylformamide | (2.2) [3] |
| 8 | 1,2-Dichloroethane | (2.0±0.1) [4] |
| 9 | Methyl ethyl ketone | 0.58±0.03 |
| 10 | Toluene | 0.3±0.2 |

[1] Effect of Supramolecular Structure on the Enthalpy of Dissolution Polymethylmethacrylate in Chloroform at 298.15 K I. V. Myalkin · S. A. Bulgakova · K. V. Kir'yanov · N. N. Smirnova Russian Journal of Physical Chemistry, 2015, Volume 89, Issue 1, P. 57–60

[2] Tager, A. The heats of dissolution of polymers and packing of the molecules in different physical states / A.A. Tager, N.M. Guryanov // J. Phys. chemistry. - 1958. - T.32. - №9. - P. 1958-1962.
[3] Tager, A. The heats of dissolution of polystyrene different in molecular weight and packing density rigid chains / A.A. Tager, P. Krivokopytova. P.M. Khodorov // Dokl. USSR Academy of Sciences. - 1955. - T.10. - №4. - P. 741-743.
[4] Tager, A. Thermodynamic study of polymer systems - hydrogenated monomer / AA Tager, V.A. Kargin // colloid. Well. - 1952. - T.14. - №5. - P.367-371.

# APPLICATION MICRO CALORIMETER DAK1-1A type Calvet TO DETERMINE THE ENTHALPY OF CURING ACRYLIC ADHESIVE COMPOSITION ON THE BASIS OF THE INITIATING COMPLEX TRIALKYLBORON AND AMINES OF DIFFERENT STRUCTURES

*Myalkin I.V.*[1], *Gulenova M.V.* [2], *Kir'yanov K.V*[2], *Dodonov V.A.* [2], *Smirnova N. N.*,[2] *Safonov V.M.*[1]

[1]Vyksa branch NUST « MISIS»

[2]Chemistry Research Institute of N.I.Lobachevsky State University

i.v.myalkin@gmail.com

New approach to a problem of increase in adhesion to plasticity with low superficial energy is an application the acrylates of glue compositions with the initiating systems on the basis of a complex of a trialkilbor and amines of various structure. In this work processes of an hardening the acrylates of glue compositions on the basis of the initiating system are studied: $R_3B$ (R = Et, Pr) – amine ($NH_2(CH_2)_6NH_2$ or $CH_3O(CH_2)_3NH_2$) depending on a molar ratio of $R_3B$ and amine. For researches the type micro calorimeter DAK1-1A type Calvet is used. It is established that in case of the specified systems thermokinetic curves of process of an hardening depend only on type of the entered amine. For $CH_3O(CH_2)_3NH_2$ the most part of a thermal emission is observed the first 30-60 min., and in case of $NH_2(CH_2)_6NH_2$ - the first 20 min. On the expiration of 200-250 min. the heat release becomes at the level of a background and is practically not shown. For R3B system – $CH_3O(CH_2)_3NH_2$ (1:1) small constant thermal emissions are observed during 10-15 h which, is possible, connected with emergence of collateral processes of polymerization that harmful influence structure of a glue seam. For an enthalpy ~ OTBHO (298.2 K) of processes of an hardening the acrylates of glue compositions are found exo-effect. At change of a ratio of pine forest and nitrogen in the initiator of $Et_3B \bullet NH_2(CH_2)_6NH_2$ in sequence of B:N = 1: 1, 1:2, 1: 1.5 the increase in time of an hardening of the studied acrylates glue composition is noted. Studying of influence of small additives of quinones and the peroxides providing high extent of conversion of monomeric acrylat composition due to molecular and diffusive processes in the conditions of the curing weight allowed to define optimum structure of glue composition.

# STUDY ON THE EFFECT OF NANO $MnO_2$ STRUCTURE ON THEIR CATALYTIC PERFORMANCE IN THE OXIDATION OF *m*-XYLENE

*Nguyen Thi Mo*[1], *Le Minh Cam*[2]
Hanoi National University of Education
[1]ntmo@hnue.edu.vn, [2]camlm@hnue.edu.vn,

The catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) to control their emission is becoming of increasing importance because of their toxicity and significant contribution to the formation of the photochemical smog, which has remarkable impact to the environment. Noble metal catalysts such as Pt and Pd have been claimed to be highly effective for VOCs combustion. However, their high cost, limited availability, poor stability and sensitivity to high temperatures have hindered their further development. Much effort has been made to prepare substitute catalysts with high catalytic activities toward VOCs oxidation using cheaper materials [1]. Manganese oxide has been demonstrated to be an efficient alternative to noble metals as a catalyst for VOC oxidation owing to its polyvalent, novel chemical and physical properties and environmentally benign features. In recent years, a large number of studies have been focused on the controlled synthesis of manganese oxide with various structures and morphologies [2]. It is generally believed that the phase structure has significant influence on the catalytic activity of $MnO_2$. This study aims to examine the effect of structure on the catalytic performance of $MnO_2$ in the oxidation of a typical VOC, *m*-xylene.

In this work, $MnO_2$ were synthesized under the hydrothermal condition by oxidizing 8mmol of $MnSO_4$ with the use of 8mmol of $(NH_4)_2S_2O_8$ as oxidizing agent. $(NH_4)_2SO_4$ was also added to the reacting solution in some cases. The synthesized samples were then characterized by XRD, TEM to determine the structure and morphology of the material. To study the catalytic activity of synthesized $MnO_2$ for *m*-xylene oxidation, 0.30g of $MnO_2$ samples was employed in a continuous flow reactor at atmospheric pressure in steady state regime. Before each run, the sample was pre-treated with air at 400°C for 3h then cooled down to the studied temperatures. In the catalytic test, the air was bubbled through a pre-saturator of *m*-xylene and the gas flow containing *m*-xylene was continuously passed through the catalyst bed with a flow rate of $2L.h^{-1}$. The *m*-xylene conversion was calculated using inlet and outlet gas compositions, which were analyzed with an online Shimadzu gas chromatograph (GC-2010) equipped with FID-detector.

The characterization results showed that by varying the hydrothermal temperature and the concentration of $(NH_4)_2SO_4$ in the reacting solution, different forms of polymorphs $\delta$-$MnO_2$, $\gamma$-$MnO_2$, $\alpha$-$MnO_2$, and $\beta$-$MnO_2$ were obtained. At the hydrothermal temperature of $90^oC$, lamellar $\delta$-$MnO_2$ was generated if there was 0.02mol of $(NH_4)_2SO_4$ added to the reacting solution, and $\gamma$-$MnO_2$ nanorod was formed in the absence of $(NH_4)_2SO_4$. At the higher hydrothermal temperature, $140^oC$, $\alpha$-$MnO_2$ and $\beta$-$MnO_2$ nanorods were

produced in the presence and absence of $(NH_4)_2SO_4$, respectively. Structurally, $\delta$-$MnO_2$ is constructed from the layers of edge-sharing $MnO_6$ octahedra. All $\gamma$-$MnO_2$, $\alpha$-$MnO_2$, $\beta$-$MnO_2$ are constructed from chains of $MnO_6$ octahedra, which are linked at the corners in different ways so that they have (2x1), (2x2) and (1x1) tunnels in their structures, respectively. It was proved that the layer structure of $\delta$-$MnO_2$ is a metastable state which is the intermediate obtained in the formation of the tunnel structures [2]. Among $\gamma$-$MnO_2$, $\alpha$-$MnO_2$, $\beta$-$MnO_2$ the symmetrical structures $\beta$-$MnO_2$ (1x1) and $\alpha$-$MnO_2$ (2x2) were more stable and could be easily obtained at higher pressure under the hydrothermal conditions (at 140$^o$C) and the less symmetrical structure $\gamma$-$MnO_2$ (2x1) could be obtained at lower pressure (at 90$^o$C). The results also indicated that the presence of $(NH_4)_2SO_4$ in the reacting solution allowed to maintain the less stable structure ($\delta$-$MnO_2$ at 90$^o$C and $\alpha$-$MnO_2$ at 140$^o$C). The difference in the structure of synthesized samples was reflected in their catalytic performance. The catalytic activity of $MnO_2$ for the oxidation of *m*-xylene was observed to increase in the sequence of increasing the openness of its structure: $\beta$-$MnO_2$ (1x1) < $\gamma$-$MnO_2$ (2x1) < $\delta$-$MnO_2$ ~ $\alpha$-$MnO_2$ (2x2) as shown in figure 1. Among them, $\delta$-$MnO_2$ and $\alpha$-$MnO_2$ showed highest catalytic activity for the oxidation of *m*-xylene, allowing the complete conversion of *m*-xylene at the temperature lower than 250$^o$C.

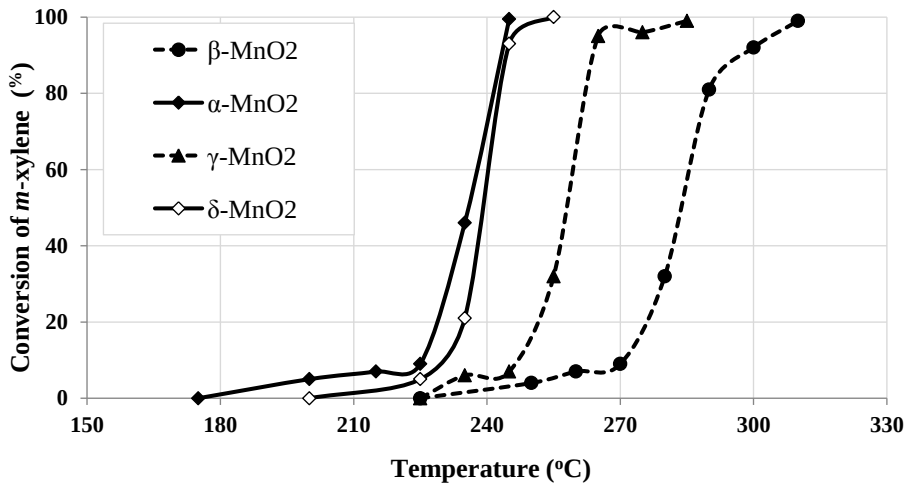



Figure 1. The conversion of m-xylene over δ-$MnO_2$, γ-$MnO_2$, α-$MnO_2$, β-$MnO_2$


References:

1. Kamal, M.S., Razzak, S.A., Hossain, M.M., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review*, Atm. Environ.,140 (2016), 117-134.
2. Wang, X., Li, Y., *Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods*, Chem. Eur. J., 9 (2003) 1, 300-306.

# ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭФФЕКТА СИНЕРГИЗМА В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Au- И Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ

*Немыгина Н.А.,[1,2] Семёнова Е.В.,[1] Никошвили Л.Ж.,[1] Сульман М.Г.,[1,3] Матвеева В.Г.,[1] Сульман Э.М.,[1] Kiwi-Minsker L.[2,4]*

[1]Тверской государственный технический университет

[2]Тверской государственный университет

[3] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

[4]Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Лозанна, Швейцария

n.nemygina@gmail.com

Преимущественно реакцию Сузуки проводят с помощью монометаллических палладиевых катализаторов. Однако, в последнее время огромное внимание уделяют и моно- и биметаллическим катализаторам, содержащим золото, которое также способно катализировать реакцию Сузуки, но с меньшим выходом продукта. Например, было показано [1], что наночастицы золота, нанесенные на оксиды щелочноземельных металлов, особенно на MgO или CaO проявили высокую активность (выход продукта 89-93%) в реакции Сузуки в присутствии $K_2CO_3$ в качестве основания и использованием диметилформамида как растворителя [1].

При использовании биметаллических (Au-Pd) катализаторов отмечалось заметное увеличение каталитической активности, селективности и выхода продукта по сравнению с монометаллическими аналогами. Кроме того, биметаллические катализаторы оказались более стабильными, что позволило использовать их многократно. Улучшение свойств катализатора при добавлении золота связано с синергетическим эффектом, возникающим между двумя элементами [2, 3].

В рамках данной работы был синтезирован ряд моно- (Au, Pd) и биметаллических (Au-Pd) катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) при варьировании содержания палладия и с содержанием золота 2% (масс.). Катализаторы были получены методом импрегнации прекурсоров $HAuCl_4$ и $PdCl_2(CH_3CN)_2$ на СПС марки MN100, содержащий аминогруппы. Синтезированные катализаторы Pd/СПС и Au-Pd/СПС были восстановлены водным раствором $NaBH_4$. Катализатор 2%-Au/СПС был восстановлен в токе водорода при 300°C в течение 3 часов. Синтез биметаллического катализатора осуществлялся методом последовательного нанесения прекурсора палладия на золотой катализатор, предварительно восстановленный в токе водорода.

Все катализаторы были протестированы в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) в инертной атмосфере ($N_2$) при 60°C с использованием NaOH

(1.5 ммоль) в качестве основания в смеси этанола и воды в соотношении 5:1. Время реакции 4 часа.

Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов с различным содержанием палладия представлены в таблице 1. Стоит отметить, что 2%-Au/СПС был практически не активен в реакции Сузуки (выход продукта составил 6.4%).

**Таблица 1.** Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов с различным содержанием палладия

| Катализатор | Конверсия 4-броманизола, % | Выход 4-метокси-бифенила, % | Катализатор | Конверсия 4-броманизола, % | Выход 4-метокси-бифенила, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.2%-Pd/СПС | 96.6 | 95.4 | 1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС | 98.9 | 97.4 |
| 0.8%-Pd/СПС | 32.4 | 32.0 | 0.7%-Pd-2.0%-Au/СПС | 96.0 | 94.9 |
| 0.5%-Pd/СПС | 29.9 | 29.6 | 0.4%-Pd-2.0%-Au/СПС | 75.3 | 74.4 |

Полученные результаты показывают, что золото оказывает положительное влияние на активность палладия. В связи с этим были посчитаны коэффициенты синергизма (Z) (таблица 2) по максимальным активностям палладия в моно- и биметаллических катализаторах. Так как активность 2.0%-Au/СПС была очень низкой, в расчетах коэффициента синергизма ее не учитывали.

**Таблица 2.** Коэффициенты синергизма для катализаторов с различным содержанием палладия

| Катализатор | Максимальная активность, $ч^{-1}$ | Катализатор | Максимальная активность, $ч^{-1}$ | Z |
|---|---|---|---|---|
| 1.2%-Pd/СПС | 306 | 1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС | 216 | 0.7 |
| 0.8%-Pd/СПС | 43 | 0.7%-Pd-2.0%-Au/СПС | 443 | 10.2 |
| 0.5%-Pd/СПС | 97 | 0.4%-Pd-2.0%-Au/СПС | 594 | 6.1 |

Таким образом, наблюдается явный синергетический эффект ($Z > 1$) в биметаллических катализаторах с содержанием палладия менее 1%. Кроме того, в биметаллических катализаторах, вероятно, формируются маленькие наночастицы палладия, также обеспечивающие их высокую активность в реакции Сузуки.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 15-19-20023).*

1. D.K. Dumbre, *Journal of Catalysis*, **301** (2013) 134.
2. M. G. Speziali, *Applied Catalysis A: General*, **462-463** (2013) 39.
3. A. Changotra, *Der Pharma Chemica*, **6** (2014) 385-393.

# МЕХАНИЗМ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА *О*-НИТРОФЕНОЛА

*Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

nilol_ek@mail.ru

Известно, что распад нитроаренов с *орто*-раположением водородсодержащего заместителя и нитрогруппы происходит со значительно меньшими барьерами активации, чем их *мета*- и *пара*-изомеров [1]. Наиболее вероятное объяснение этого факта связано с образованием на первичной стадии термического распада *орто*-замещенных нитросоединений – это образование на первичной стадии их *аци*-форм. Однако, как показало подробное теоретическое исследование механизмов распада изомерных и замещенных нитротолуолов, это вывод не так однозначен [2,3].

Теоретических работ, посвященных исследованию термического распада нитрофенолов намного меньше, чем для нитротолуолов. Все они в основном ограничиваются исследованием структур, колебательного спектра и энергетических характеристик исходных соединений и предполагаемых продуктов их термического распада. Учитывая практическую значимость этого класса соединений, мы предприняли попытку изучить механизм о-нитрофенола, который может в дальнейшем являться хорошей моделью для исследования более сложных нитрофенолов, в том числе и 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты).

Полученная на данном этапе схема термического разложения о-нитрофенола, представлена на рис. 1. Экспериментальное значение энтальпии активации ($\Delta H^{\neq}$), пересчитанное из имеющегося значения энергии активации ($E_a$) по формуле $\Delta H^{\neq}=E_a - RT_{cp}$, где $T_{cp}$ – средняя температура эксперимента термодеструкции о-нитрофенола [1] 199.0 кДж/моль (350-450$^{o}$C).

Как показывает рис. 1, все изученные альтернативные механизмы первичного акта термического распада о-нитрофенола имеют значительно превышающие экспериментальное значение барьеры активации. Что касается механизма образования на первой стадии *аци*-формы о-нитротрофенола, то, как показывают данные по общепринятым реакциям, вторичных процессов, он также является тупиковым. Следовательно, на данном этапе работы можно утверждать только, что ни один из общепринятых механизмов распада ароматических нитросоединений с о-расположением водородсодеращего заместителя и нитрогрупп, реализовываться не может. Эта проблема требует поиска новых механизмов термического разложения ароматических нитросоединений.

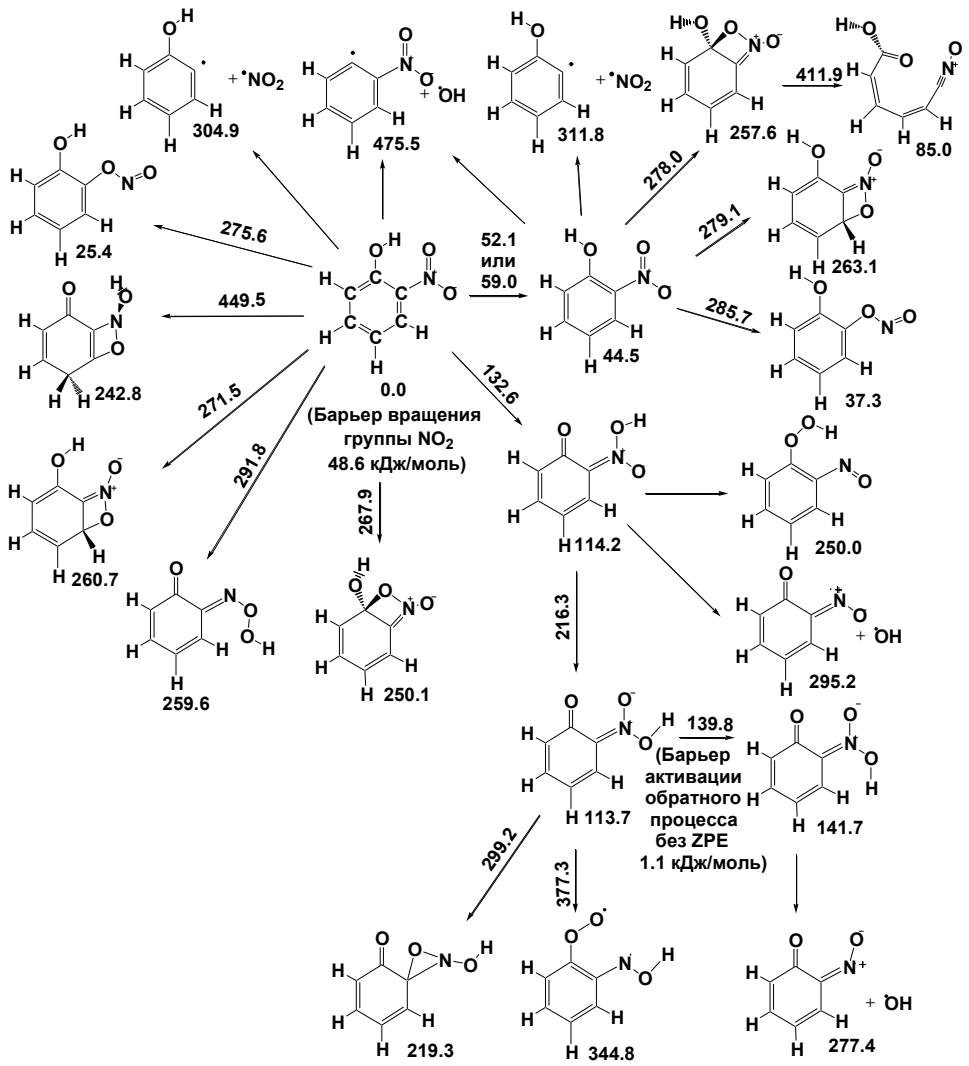



Рис. 1 – Схема термического распада о-нитрофенола, полученная методом B3LYP/6-31+G(2df,p). Относительная энтальпии образования соединений (под соединениями) и переходных состояний (над стрелками) в кДж/моль. За ноль принята энтальпия образования о-нитрофенола. «Или» на схеме означает, что барьер активации отличается в зависимости от направления вращения группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-43-02340 Р_ПОВОЛЖЬЕ_а.

**Литература**:

1. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, **4**, 783.

2. Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, 2014, **84** (11), 1777 [E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovsii, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, **84** (11), 2076].

3. Храпковский Г.М., Николаева Е.В., Егоров Д.Л., Чачков Д.В., Шамов А.Г. *ЖОрХ*, **2016**, *52* (6), 806 [Khrapkovskii G.M., Nikolaeva E.V., Egorov D.L., Chachkov D.V., Shamov A.G., *Russ. J. Org. Chem.*, **2016**, *52* (6), 791].

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т.*

Государственное унитарное предприятие Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

nfayzulla@mail.ru

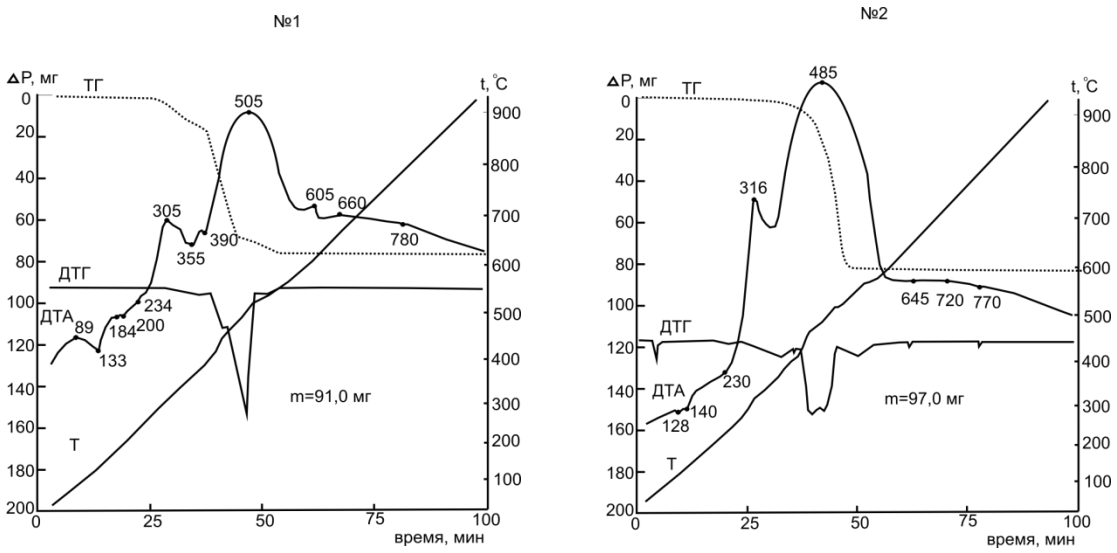
Расширение области применения, ужесточение технологических и экологических требований к изделиям из полимеров вызвало необходимость точной оценки явных достоинств и принципиальных недостатков каждого полимерного материала. В случае эластомеров типичными недостатками являются невозможность вторичной переработки композиций. В этой ситуации вполне обоснованными являются использование модифицированного термопласта лишенного недостатков [1]. В сегодняшний день развиваются интерполимеры-сополимеры, имеющие гомогенную структуру (компоненты полимера не выделяются в отдельные фазы). Однако, были обнаружены признаки межфазного расслоения при исследовании плёнок интерполимеров физическими методами. Очевидно, микроагрегация фрагментов полимеров происходит за счет формировании плёнки из раствора, но областей, построенных из разнородных фрагментов, не имеют высокую протяжённости, поэтому полученные полимерные плёнки сохраняют свою прозрачность.

Смесевые термоэластопласты (ТЭП) получали высокоскоростным смешением в расплаве вторичного полиэтилена (ВПЭ) или низкомолекулярного полиэтилена (НПЭ) с синтезированным хлорсульфированным полиэтиленом. Для смесевых ТЭП уровень прочности термопласта, как правило, не достигается.

Термоэластопласт ХСПЭ:ВПЭ, благодаря присущему ему комплексу свойств, получил широкое распространение при создании эластичных, кислотостойких термоэластопластов. Однако вместе с этим термоэластопласт ХСПЭ:ВПЭ имеет ряд недостатков, таких как, в первую очередь, невысокие деформационно-прочностные и адгезионные характеристики при создании покрытий, низкая влаго- и термостойкость, недостаточная стабильность при действии УФ-облучения.

Дифференциально-термогравиметрические исследования термоэластопласта составом ВПЭ:ХСПЭ и НПЭ:ХСПЭ. На кривой ДТА дериватограммы образца Рисунок 1. №1 обнаружено шесть эндотермических эффектов при температуре 133, 184, 200, 230, 355, 780$^0$С и шесть экзотермических эффектов при 80, 305, 390, 505, 605 и 660$^0$ С. Общая потеря массы в интервале температур 80$^0$С$^-$ по кривой термограваметрии составляет 85,41%. Кривая нагревания дериватограммы образца рисунок 1. №2 характеризуется шестью эндотермическими эффектами при температуре 128, 140, 230, 645, 720, 770$^0$С и двумя

экзотермическими эффектами при 316 и 485$^0$С. Общая убыль массы в диапазоне температур 80-900$^0$С по кривой термогравиметрии составляет 91,24%. Из рисунок 1 видно, что введение оксида магния в ХСПЭ способствует повышению температуры начала разложения до 160°С, что позволит расширить интервал переработки смесевых ТЭП. Кроме того, оксид магния увеличивает температуру потери массы полимера на 10 % ($T_{10}$). При этом характер деструкции ХСПЭ не изменяется, что свидетельствует о роли оксида магния как акцептора хлористого водорода.




№1-(70:30) №2-(50:50) №3-(30:70) и НПЭ:ХСПЭ: №4-(50:50).

**Рисунок 1. Дифференциально-термогравиметрические исследования термоэластопласта составом ВПЭ:ХСПЭ:**

Из рисунок 1 следует, что характер разложения смесевых ТЭП па основе ВПЭ-ХСПЭ определяется главным образом тем полимером, которого в композиции больше. При этом температура начала разложения должна соответствовать менее термостабильному полимеру. Для смесевых ТЭП температуры, соответствующие потере 10% ($T_{10}$) и 50% ($T_{50}$) начальной массы, как правило, находится в интервале значений исходных полимеров.

Таким образом, из полученных результатов следует, что ТЭП способствует улучшению механических свойств и повышению светостойкости изученных полимерных композиций.

## Список литературы

1. Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т., Ахмедов М.Э. Термоэластопласты на основе хлорсульфированного и вторичного полиэтилена // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения» - Ташкент, 30-31 март 2016г. -С. 200.

# COMPLEX FORMING OF IRON(III) WITH N,N'-DIETHYLTHIOUREA IN 6 MOL/L HCI MEDIUM AT 308 K

*Odinaev Sh.A.*
Tajik National University (TNU)
Dushanbe, Tajikistan
Sharif.Geolog@mail.ru

By using the potentiometric method the process of complex forming of iron(III) with N,N'-diethylthiourea in the medium of 6 mol/l HCI at 308 K has been investigated. It is found out that in the Fe(III) ligand with 6 mol/l HCI at 308 K five complex forms are turning up. The values of formations' stability constants of all these complexes, turning up in the system under study, have been determined and specified.

The thiourea derivatives have found wide practical application in analytical chemistry for the determination of various metal ions. This class of compounds now forms the basis of many medicinal and biological active substances. There is some information in the literature on the complex compounds of a number of transition metals with thiourea derivatives. At present, the study of the complexation of biologically active metals with various organic ligands, which also exhibit active biological properties, is an urgent task.

The process of complex formation in the $[Fe(H_2O)_6]CI_3$ − N,N'-diethylthiourea (N,N'-DE) − 6 mol/l HCl system at 308 K was studied by potentiometric titration. It was established that integration proceeds stepwise with formation of five complex forms. The values of the stepwise constants of complex formations estimated by the Berrum method turned up as follows: $pK_1$ = 3.35; $pK_2$ = 2.80; $pK_3$ = 2.57; $pK_4$ = 2.40; $pK_5$ = 2.33. A refinement of the values of the constants found is obtained by solving the equation [1]:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4 + 5\beta_5[L]^5}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5},$$

where β – is the general stability constant; [L] – is the equilibrium concentration of N,N'-DE.

Using the data obtained, using the equation after processing, a curve for the formation of iron(III) complexes with N,N'-diethylthiourea was plotted, from which the refinement of the value was found for half-integer values $\bar{n}$: $pK_1^*$ = -lg$[L]_{n = 0.5}$ = 3.56; $pK_1^*$ = -lg$[L]_{n = 1.5}$ = 2.94; $pK_1^*$ = -lg$[L]_{n = 2.5}$ = 2.63; $pK_1^*$ = -lg$[L]_{n = 3.5}$ = 2.36; $pK_1^*$ = -lg$[L]_{n = 4.5}$ = 1.93. Using the refined values of the formation constants, the distribution curves of all complex forms formed in the $[Fe(H_2O)_6]CI_3$ − N,N'-diethylthiourea system of 6 mol/l HCl are calculated (Fig.).

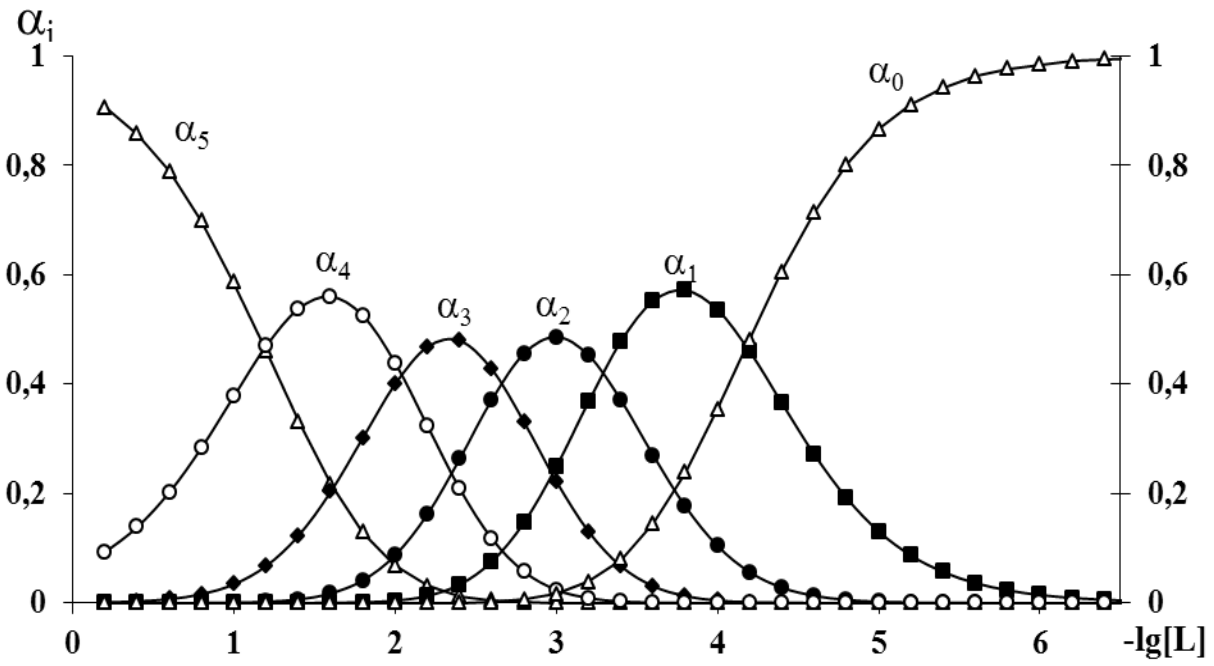



**Fig.** The distribution curves of N,N'-diethylthiourea complexes of iron(III) in a medium of 6 mol/l HCl at 308 K.

The values of the maxima of the yield of complex particles, found for the N,N'-diethylthiourea complexes of iron(III) at 308 K from the distribution curves, are given in the table.

Table

Maxima of the release of iron(III) complexes with N,N'-diethylthiourea in a medium of 6 mol/l HCI at 308 K

| The complex compound | $\alpha_i^{max}$ | -lg[L] |
|---|---|---|
| $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$ | 0,57 | 3,8 |
| $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$ | 0,49 | 3,0 |
| $FeuL_3(H_2O)_3]^{3+}$ | 0,48 | 2,4 |
| $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$ | 0,56 | 1,6 |

It can be seen from the table that with the increase in the number of coordinated N,N'-diethylthiourea molecules, $\alpha_i^{max}$ shifts towards lower values of the negative logarithm of the equilibrium concentration of N,N'-diethylthiourea.

## References

1. Saurenbrunn R.D., Sandell E.B., J. Amer. Chem. Soc., 1953, v.75, №14, p. 3553.

# КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПИРЕНА

*Ордабаева А.Т., Ахметкаримова Ж.С., Хрупов В.А., Дюсекенов А.М.*
Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда
aigul_serik_kz@mail.ru

Исследование механизма кинетики каталитической и термической реакции, протекающих при гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья (угли, тяжелые нефти, нефтяные остатки), обусловлен спецификой строения органической массы тяжелого углеводородного сырья и существенным участием в процессе гетерогенных систем.

Использование гидрогенизационных процессов для решения этих задач требует всесторонних исследований кинетических, термодинамических превращений соединений входящих в состав угольной нефти, тяжелых нефтяных остатков, высоковязких нефтей. Особый интерес для решения вышеприведенных задач переработок ТУС представляют полиядерные ароматические углеводороды как наиболее устойчивые в отношении деструкции в низкомолекулярные соединения.

Принята следующая схема превращений при гидрировании пирена:

$$C_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} C_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\leftrightarrow}} C_3 \underset{k_6}{\overset{k_5}{\leftrightarrow}} C_4$$

где $C_1$ – пирен, $C_2$– 4,5-дигидропирен, $C_3$ – 1,2,3,4-гексагидропирен, $C_4$ - 4,5,9,10-тетрагидропирен.

С использованием метода “Поиск” были определены константы скорости гидрогенизации пирена в диапазоне температур 623-698К и продолжительности до 1800 секунд. Найденные значения кинетических характеристик приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значение констант скорости реакций гидрогенизации пирена

| Константа скорости, $c^{-1}$ | Температура, К | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 623 | 648 | 673 | 698 |
| $K_1$ | 25,3 | 23,9 | 31,9 | 31,7 |
| $K_2$ | 67,5 | 53,1 | 57,0 | 42,7 |
| $K_3$ | 8,3 | 10,0 | 11,7 | 12,0 |
| $K_4$ | 76,3 | 44,5 | 43,8 | 41,3 |
| $K_5$ | 61,3 | 33,5 | 31,8 | 31,5 |
| $K_6$ | 18,5 | 28,8 | 26,8 | 28,0 |

Как видно из таблицы 1 выход продуктов гидрогенизации пирена зависит от температуры. Увеличение температуры процесса приводит к повышению констант обратных реакций ($k_3$, $k_4$, $k_6$). Получено

удовлетворительное совпадение экспериментальных значений выхода продуктов гидрогенизации пирена с рассчитанными по модели.

Применение метода равновесно-кинетического анализа (РКА), разработанного профессором В.П. Малышевым позволяет определить одновременно кинетические и термодинамические показатели каталитической гидрогенизации пирена.

Схему реакции гидрирования пирена можно представить следующим образом:

$$\text{Пирен} + H_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} \text{4,5 Дигидропирен}$$

Таблица 2 - Кинетические параметры и константы равновесия гидрогенизации пирена

| Т, К | ия мая, $k_1$, $c^{-1}$ | $E_1$, кДж/мол | Реакция обратная, $k_2$, $c^{-1}$ | $E_2$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| 648 | $1,29*10^{-4}$ | | $4,43*10^{-3}$ | |
| 673 | $1,69*10^{-4}$ | | | 17,6 |
| 698 | $1,99*10^{-4}$ | | $5,40*10^{-3}$ | |
| | | | $5,63*10^{-3}$ | |

Энергия активации присоединении водорода равна 32,6 кДж/моль, а для реакции дегидрирования значение энергии активации равно 17,6 кДж/моль. Величина энергии активации присоединения водорода ($H_2$) сопостовима для системы фенантрен-дигидрофенантрен.

Таким образом, по предложенным методам можно определить механизм гидрогенизации полиядерных ароматических углеводородов.

# ВЫВОД ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ T-X-Y ДИАГРАММ AU-IN-SB, AU-IN-SN, AU-NI-SN ДЛЯ СБОРКИ 3D КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ

*Парфенова М.Д.[1], Воробьева В.П.[2], Луцык В.И.[2,3]*

[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск

[2]Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

[3]Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

vluts@ipms.bscnet.ru

Для сборки трехмерной (3D) компьютерной модели T-x-y диаграммы тройной системы необходимо иметь трехмерную схему моно- и нонвариантных состояний (МНС), выводимую их схемы (таблицы) фазовых реакций Шейла [1]. Например, в формировании системы Au-In-Sb участвуют бинарные системы с образованием 10-ти соединений (3-х - конгруэнтно плавящиеся – 3, инконгруэнтно плавящиеся – 4, образующихся в субсолидусе - 3) в системе Au-In и еще по одному - инконгруэнтному $AuSb_2$ и конгруэнтному InSb. В тройной системе происходят 12 нонвариантных реакций с участием расплава: одна перитектическая, 8 квазиперитектических и 3 эвтектических. Однако с помощью схемы МНС удалось определить, что в субсолидусе имеют место еще 7 четырехфазных превращений: одно - перитектоидное и 6 – квазиперитектоидного типа.

По аналогичным схемам выполнялся вывод геометрического строения T-x-y диаграмм Au-In-Sn и Au-Ni-Sn. В этих системах, кроме бинарных соединений - 18-ти в Au-In-Sn (10 в Au-In, 6 в Au-Sn, 2 в In-Sn) и 10-ти в Au-Ni-Sn (6 в Au-Sn, 4 в Ni-Sn), образуются тройные соединения $Au_4In_3Sn$ и $Au_4Ni_2Sn_4$, соответственно. В системе Au-In-Sn с участием расплава происходят 15 нонвариантных превращений: 2 перитектических, 2 эвтектических, 10 квазиперитектических и одно метатектическое. В системе Au-Ni-Sn, кроме 2-х полиморфных переходов, выполняются 2 перитектических и 9 квазиперитектических нонвариантных реакций. В субсолидусе получены дополнительные нонвариантные превращения: 11 в системе Au-In-Sn (4 - квазиперитектоидные и 7 - эвтектоидные) и 7 в системе Au-Ni-Sn (5 - квазиперитектоидные и 2 - эвтектоидные).

1. Lutsyk V.I., Vorob’eva V.P. Computer Models of Eutectic Type T-x-y Diagrams with Allotropy. Two Inner Liquidus Fields of Two Low-Temperature Modifications of the Same Component //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 101. No 1. P. 25-31.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН проект №0336-2016-0006 и при частичной поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-43-04304 р_Сибирь_а, № 17-08-00875_а.

# ТЕРМОХИМИЯ АЗИДО - И НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕСТРОЙКИ РАДИКАЛОВ

*Пащенко Л.Л.[1], Мирошниченко Е.А.[2], Конькова Т.С.[2], Орлов Ю.Д.[3]*

[1]Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

[2]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

[3]Тверской государственный университет, г. Тверь

eamir02@mail.ru

Азидная группа является наиболее энергонасыщенной среди эксплозофорных групп, используемых при создании энергетических материалов - компонентов взрывчатых веществ и ракетных топлив. Однако, для этой группы до настоящего времени слабо изучены интермедиаты, энергетические характеристики энергий диссоциации связей, *D*, и средних термохимических энергий связей, в том числе, энергия перестройки фрагмента молекулы N3 в радикал N•3. Нитропроизводные ароматических радикалов являются промежуточными соединениями реакций синтеза и превращения для различных нитроароматических соединений. По величинам их средних термохимических энергий связей (СТЭС) и энергиям перестройки их радикалов также полностью отсутствуют литературные данные. Поэтому в работе также были определены соответствующие величины СТЭС и энергии перестройки радикалов с известными энтальпиями образования. Для решения поставленных задач измерены энтальпии сгорания и парообразования таких соединений: фенилазид **I** ($C_6H_5N_3$), бензилазид **II** ($C_6H_5CH_2N_3$), трифенилметилазид **III** $(C_6H_5)_3CN_3$), тринитрометилазид **IV** $(NO_2)_3CN_3$ и 1-азидо-1,1-динитроэтан **V** $CH_3(NO_2)_2CN_3$ (табл.1). Энтальпии образования нитроароматических радикалов приняты на основе анализа современных справочных данных.

**Таблица 1**.Термохимические характеристики азидосоединений (кДж·моль$^{-1}$)

| | $\Delta_f H^o_{(cond)}$ | $\Delta_{vap} H^o$ | $\Delta_f H^o_g$ | $D$(C-$N_3$) |
|---|---|---|---|---|
| **I** (l) | 345.2 ± 2.5 | 44.8 ± 0.8 | 389.9 ± 3.4 | 362.3 |
| **II** (l) | 368.2 ± 1.2 | 48.1 ± 0.4 | 416.3 ± 1.7 | 205.8 |
| **III** (cr) | 486.2 ± 1.2 | 120.5 ± 1.2 | 606.7 ± 2.5 | 199.6 |
| **IV** (l) | 306.3 ± 5.4 | 46.0 ± 2.1 | 352.3 ± 6.2 | 286.6 |
| **V** (l) | 196.6 ± 2.9 | 56.5 ± 0.8 | 253.1 ± 3.8 | 270.3 |

На основе уравнений химической физики, связывающих энтальпии образования соединений, энтальпии атомизации и энергии диссоциации связей, были определены энергии перестройки радикалов и СТЭС. Для определения данных для азидов решены совместно уравнения для фенил-азида и транс-азобензола. Получены также (кДж·моль$^{-1}$) энтальпия образования радикала $(C_6H_5N{=}N)^{\bullet}$ 275.7; энергия диссоциации связи $C_6H_5$

– ($N{=}NC_6H_5$) 207,5, СТЭС: $E$(C – N) 362.3; $E$(N = N) 489.1; Σ$E$N3 1004.2; Σ$E$N=$NC_6H_5$ 5904.5. Энергия перестройки азидного радикала равна нулю. В табл.2 приведены определенные нами энергии перестройки радикалов (кроме углеводородных радикалов).

**Таблица 2**. Энергии перестройки молекулярных фрагментов в радикалы, кДж·моль$^{-1}$

| Радикал | $\varepsilon_R$ | Радикал | $\varepsilon_R$ |
|---|---|---|---|
| $N^{\bullet}H_2$ | 59.3 | $C^{\bullet}F_3$ | 52.7 |
| $N^{\bullet\bullet}H$ | 27.4 | $C^{\bullet\bullet}F_2$ | -110.5 |
| $NH_2N^{\bullet}H$ | 24.9 | $C^{\bullet\bullet\bullet}F$ | -12.1 |
| $CH_3N^{\bullet}H$ | 34.6 | $C^{\bullet}Cl_3$ | - 33.1 |
| $(CH_3)_2N^{\bullet}$ | 16.3 | $C^{\bullet\bullet}Cl_2$ | -60.2 |
| $CH_3N^{\bullet}NO_2$ | -36.8 | $C^{\bullet\bullet\bullet}Cl$ | -29.9 |
| $(NO_2)_2N^{\bullet}$ | -30.8 | $C^{\bullet}Br_3$ | -27.4 |
| $NO_2$ | 0.0 | $C^{\bullet}I_3$ | 45.1 |
| $ONO_2$ | 0.0 | $C_6H_5^{\bullet}$ | 0.0 |
| $(NO_2)_3C^{\bullet}$ | -16.8 | Pyrid-4-yl | 0.0 |
| $(NO_2)_2C^{\bullet\bullet}$ | 34.5 | Pyrid-3-yl | -4.0 |
| $NO_2C^{\bullet\bullet\bullet}$ | 24.2 | Pyrid-2-yl | -33.0 |
| $NO_2C^{\bullet}H_2$ | 23.5 | BP-4-yl | 0.0 |
| $(NO_2)_2C^{\bullet}H$ | 1.2 | BPO-4-yl | 0.0 |
| $(NO_2)_3CC^{\bullet}(NO_2)_2$ | -49.5 | $C_6H_5O^{\bullet}$ | -100.8 |
| $HO^{\bullet}$ | 33.6 | $(N{=}NC_6H_5)^{\bullet}$ | - 154.8 |
| $HOO^{\bullet}$ | -34.5 | $C_6H_5CH_2^{\bullet}$ | -40.5 |
| $CH_3O^{\bullet}$ | -23.2 | $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$ | -85.4 |
| $C_2H_5O^{\bullet}$ | -24.1 | $(NO_2)_3C^{\bullet}$ | -16.3 |
| $HOC^{\bullet}H_2$ | -13.7 | $CH_3(NO_2)_2C^{\bullet}$ | -8,5 |
| $N^{\bullet}3$ | 0.0 | $C_6H_5C^{\bullet}HNO_2$ | -27.0 |
| 3-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$ | -10.0 | 4-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$ | -15.3 |
| 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3^{\bullet}$ | -9.2 | 2-$CH_3$-4-$NO_2C_6H_3^{\bullet}$ | 15.5 |
| 2-$CH_3C_6H_4^{\bullet}$ | 9.6 | 3,5-$(NO_2)_2$-4-$CH_3C_6H_2^{\bullet}$ | -14.7 |

# О МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ – НЕЗАМЕЧЕННЫЙ ЮБИЛЕЙ И УПУЩЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

*Петрик Г.Г.*

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

galina_petrik@mail.ru

Как известно, проблемы получения и выбора простого малопараметрического уравнения состояния (УС) долгое время по ряду причин сохраняют актуальность. Отметим несколько знаменательных дат в этой области. В 2015 г. исполнилось 105 лет Нобелевской премии, которую Я.Д. Ван-дер-Ваальс получил с формулировкой «за успехи в теории уравнений состояния». УС ВдВ, ставшему знаменитым, в 2018 г. исполнится 145 лет. За эти полтора века предложены многие сотни его эмпирических модификаций. Одна из подобных работ была опубликована практически через 100 лет после УС ВдВ. В прошлом, 2016 году ей исполнилось 40 лет. Судя по тому, что цитируется она не часто, в литературе по УС - это среднестатистическая статья. По этой причине юбилей ее остался незамеченным. Однако мы считаем, что в ней получены важные результаты, физического смысла которых авторы (и другие исследователи) не смогли понять и объяснить. Тем самым были упущены возможности значительно продвинуться в решении указанных проблем.

В работе [1] Юздин и МакАулифф предложили трехпараметрическую ($a,b,c$) модификацию УС ВдВ (для одного моля):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+\tilde{n})}$$

Справедливости ради скажем, что оно было одним из трех уравнений одной и той же функциональной формы P(V), предложенной разными авторами почти в одно время. 33 года спустя такой же формы УС было предложено в работе, название которой начиналось словами «Новое УС…». Это также явилось поводом привлечь внимание к работе 1976г.

Смысл параметров $b$, $a$ – обычный, по Ван-дер-Ваальсу, смысл третьего параметра $c$ не обсуждается, не определен. После ряда преобразований авторы получили систему трех уравнений, из которой при заданном значении критического фактора сжимаемости (КФС) $Z_C = \frac{P_C V_C}{RT_C}$ можно было определить три приведенных параметра нового УС - $C_C$, $B_C$, $A_C$ (единица приведения – $RT_C/P_C$).

Введя в рассмотрение выражение вида

$(1+C_C/B_C)^{1/3} = \theta$,

авторы получили для всех параметров УС обобщенные функции от θ (при этом они никак не объяснили появления самого этого параметра):

$$\tilde{N}_C = \frac{\theta^3 - 1}{(1+\theta)^3},\ B_C = \frac{1}{(1+\theta)^3},\ A_C = \left[\frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^2}\right]^3,\ Z_C = \frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^3}. \qquad (1)$$

**Все параметры, в том числе и КФС $Z_C$ оказываются функциями новой переменной θ**. На наш взгляд, это обстоятельство исключительной важности. Во-первых, у авторов появляются основания считать новый фактор управляющим параметром модели. Во-вторых, вставал принципиальный вопрос о физическом смысле самого фактора θ либо о смысле определяющего его отношения двух параметров УС. Однако следов размышления на эту тему в работе нет. Почему? Потому что здесь на сцену выступает научный авторитет. Авторы точно следуют Ван-дер-Ваальсу, а согласно ему, притяжение связано с параметром *a*. (Хотя сам ВдВ задавался вопросом, является ли этот фактор атрибутом материи и если да, то почему? (для *b* – по Ван-дер-Ваальсу, собственному объему «молекул» - это несомненно). При таком подходе на долю новых параметров смысла «не остается». В результате ***общие выражения (1) рассматриваются всего лишь как некий любопытный артефакт.*** И это понятно. Даже если бы вопрос о смысле параметра θ был поставлен, ответа на него не было бы. Все полученные авторами [1] выражения были формальны, и это объясняется отсутствием смысла у третьего, введенного ими эмпирически в УС, коэффициента *c*. Если бы «проблема третьего параметра» была решена 40 лет назад, имелся шанс уже тогда связать эти УС вдв-типа с корректными моделями молекулярного уровня, получить ответы на ряд принципиальных вопросов, имеющихся даже к самым известным уравнениям, и значительно продвинуться в этой области исследования. Именно эти возможности и были упущены.

Однако, как оказалось, решение ряда когнитивных проблем, связанных именно со смыслом параметров - не только нового *c*, но и двух первых – *a,b,* становится возможным при системном подходе к малопараметрическим УС. В этом случае, изменив форму УС (т.е. термодинамическую модель свойств вещества), авторы должны учесть (или объяснить) изменения в молекулярной модели, (т.е. сделать то, чего обычно не делают, ссылаясь при этом на авторитет Ван-дер-Ваальса, апеллируя к его оригинальной модели). Это и многое другое удается в рамках самой простой молекулярной модели взаимодействующих точечных центров, для которой открываются новые возможности (см. наши работы на сайте csmos.ru).

1. E.Usdin, I.C.McAuliffe // Chem. Eng. science. 1976. 31. 11. P. 1077.

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕГО 18-МОЛИБДОДИФОСФАТА АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Петрушина Г.А.[1], Денисенко Т.А.[2], Мех Ю.В.[2], Вишникин А.Б.[2]*

[1]Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет,
[2]Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара,
petrushyna.h.o@dsau.dp.ua

Известно, что катионы некоторых металлов, таких как $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Ru^{3+}$, $Bi^{3+}$, некоторые лантаноиды могут входить в структуру гетерополианиона (ГПА), замещая М в одной $MO_6$ единице (М – Mo, W). Металлозамещенные ГПА могут принимать участие в обратимых окислительно-восстановительных реакциях, при этом изменяется степень окисления Mo(VI), W(VI), структура комплекса не нарушается и в большинстве случаев повышается скорость реакций восстановления. Редокс потенциал металлозамещеного ГПА изменяется и зависит от характера иона заместителя, его электроноакцепторных свойств, заряда ГПА, размеров и электроотрицательности его центрального атома, от растворителя и pH раствора.

Механизм ускорения восстановления металлозамещенных ГПА недостаточно изучен. Ионы $Bi^{3+}$, $Sb^{3+}$, $As^{3+}$ легко изменяют степень окисления с 3+ до 5+, поэтому можно предположить возможность переноса электронов восстановителей с их участием к Mo(VI) или W(VI), ускоряя восстановление. Также возможно образование интермедиатов – слабых комплексных соединений между металлом-заместителем и молекулой восстановителя, которые исполняют функцию транспортировки молекул.

Одним из преимуществ использования комплекса 18-молибдодифосфат-аниона (18-МДФА) с $Bi^{3+}$ в качестве аналитического реагента, помимо повышения скорости реакции, является положение максимума основной полосы поглощения его двух- и четырехэлектронных восстановленных форм при одной длине волны – 690-710 нм, характерной и для металлозамещенных ГПА структуры Кеггина. Кроме этого, положение $\lambda_{max}$ восстановленных форм ГПА в присутствии ионов висмута не зависит от pH, в отличии от 18-МДФА, для которого наблюдается гипсохромный сдвиг основной полосы поглощения восстановленной формы вследствие протонизации. Это расширяет интервал определяемых концентраций, улучшает воспроизводимость результатов, упрощает методики определения восстановителей.

Скорость восстановления аскорбиновой кислотой (АК) 18-молибдодифосфат-аниона в присутствии ионов $Bi^{3+}$ зависит от кислотности (рис. 1). При концентрации $H^+$ менее 0,03 моль/л наблюдается помутнение растворов вследствие гидролиза висмут-ионов. При содержании $H^+$ от 0,03 до 0,05 моль/л восстановление завершается за 1-2

мин. С дальнейшим увеличением кислотности скорость восстановления аскорбиновой кислотой уменьшается.

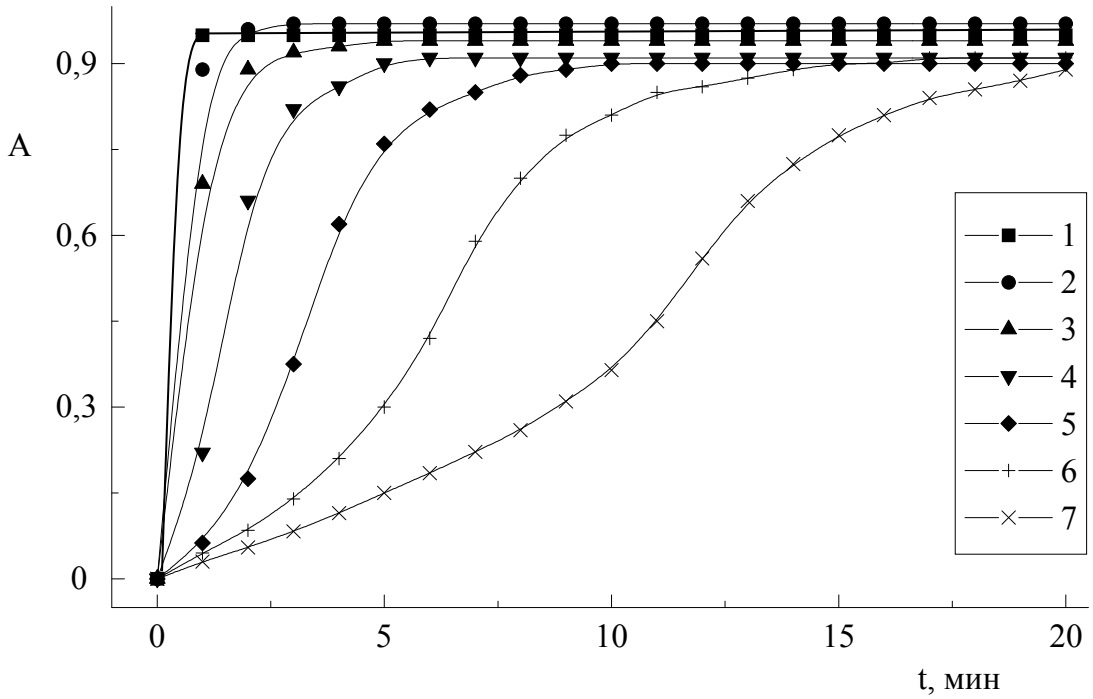



Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора 18-МДФА в присутствии ионов $Bi^{3+}$, восстановленного АК, от времени восстановления при различных концентрациях $H^+$. С(18-МФК) = $10^{-4}$ моль/л, С($Bi^{3+}$) = С(АК) = $2\cdot10^{-4}$ моль/л, С($H^+$) = 0,032 (1), 0,048 (2), 0,064 (3), 0,08 (4), 0,096 (5), 0,112 (6), 0,128 (7) моль/л; λ = 690 нм, *l* = 0,5 см.

Зависимость скорости восстановления висмутзамещенного 18-МДФА от кислотности объясняется тем, что образование висмутзамещенного 18-МДФА происходит в кислой среде. Присоединение $Bi^{3+}$ к ГПА приводит к увеличению заряда иона:

$$P_2Mo_{18}O_{62}^{6-} + Bi^{3+} = P_2Mo_{17}BiO_{62}^{9-},$$

который компенсируется протонизацией аниона:

$$P_2Mo_{17}BiO_{62}^{9-} + 3H^+ = H_3P_2Mo_{17}BiO_{62}^{6-}.$$

При восстановлении образованного комплекса до двух- и четырехэлектронных продуктов (гетерополисиней – ГПС) заряд аниона также увеличивается, что приводит к протонизации продуктов восстановления:

$$H_3P_2BiMo_{17}O_{62}^{6-} + 2\bar{e} + 2H^+ = H_5P_2BiMo_{15}^{VI}Mo_2^{V}O_{62}^{6-},$$

$$H_5P_2BiMo_{15}^{VI}Mo_2^{V}O_{62}^{6-} + 2\bar{e} + 2H^+ = H_7P_2BiMo_{13}^{VI}Mo_4^{V}O_{62}^{6-}.$$

Избыток протонов приводит к последовательному уменьшению оптической плотности и скорости восстановления вследствие уменьшения разности ред-окс потенциалов систем как 18-МДФА/ГПС, так и АК/ДГАК (ДГАК – дегидроаскорбиновая кислота).

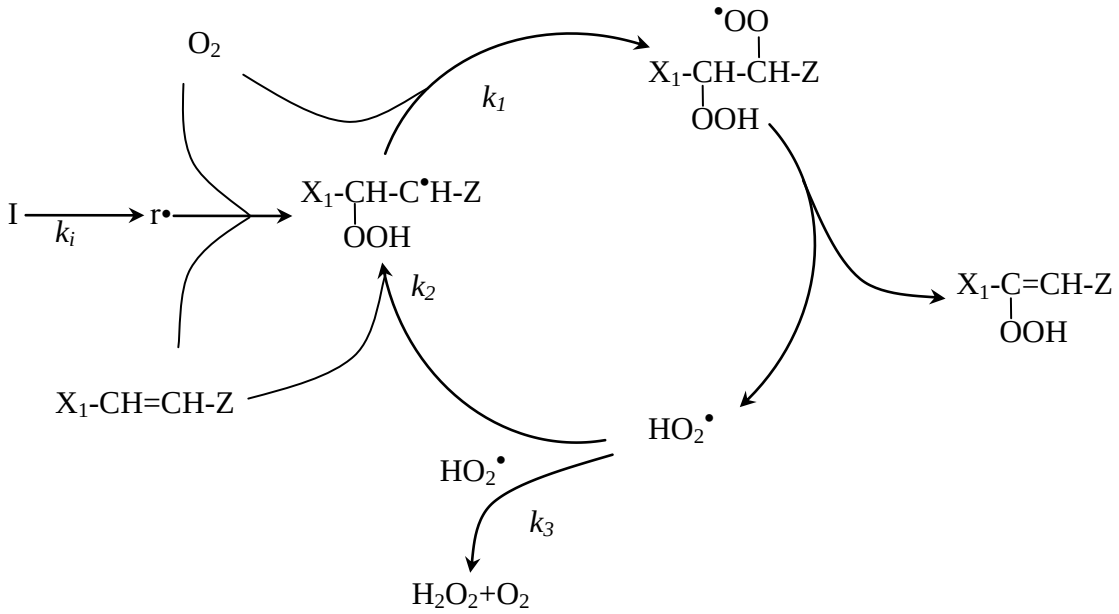
# КИНЕТИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ СРЕДЫ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ К π-СВЯЗЯМ 1,2-ДИФЕНИЛЭТИЛЕНА И 1,4-ДИФЕНИЛБУТАДИЕНА-1,3

*Плисс Р.Е., Словьев М.Е., Русаков А.И., Плисс Е.М.*

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
romanp@uniyar.ac.ru

Гидропероксидные радикалы являются носителями цепей жидкофазного окисления непредельных соединений разных классов: в зависимости от строения субстрата продолжение цепей происходит или по реакции присоединения, или путем отрыва атома водорода, либо эти маршруты являются параллельными [1]. Наряду с жидкофазными реакциями, возможность образования $HO_2^{\bullet}$ рассматривается и в микрогетерогенных системах, в частности, при окислении метиллинолеата в мицеллах [2]. Последнее обстоятельство чрезвычайно существенно, поскольку известно, что реакционная способность пероксирадикалов в заметной степени зависит от полярности растворителя [1, 3].

Одним из перспективных объектов для изучения этого влияния являются 1,2-замещенные этилена ($X_1CH{=}CHX_2$) и 1,4-замещенные бутадиена (**(**$X_1CH{=}CH{-}CH{=}CHX_2$), где $X_1$, $X_2$ = –H, –R, –COOR, $-C_6H_5$, –CN и т. п. (в последнем случае фрагмент $-CH{=}CHX_2$ можно рассматривать как полярный заместитель Z при двойной связи). Нетривиальный механизм окисления этих соединений подробно изучен недавно [4]:




В настоящей работе исследована роль эффекта неспецифической сольватации в реакции присоединения гидропероксидных радикалов к π-связям транс-1,2-дифенилэтилена (ДФЭ) и транс,транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 (ДФЭ) в среде растворителей разной полярности.

Для этого комбинацией кинетических методов получен массив констант скоростей присоединения к π-связи $HO_2^{\bullet}$ ($k_2$) и их диспропорционирования ($2k_3$) при окислении этих соединений и произведена оценка влияния полярности среды на каждую измеренную константу скорости с помощью уравнения Кирквуда-Онзагера. Полученные значения $2k_3$ показали, что они в неводных средах практически одинаковы и не зависят от диэлектрической проницаемости среды. В то же время, наличие прямолинейной зависимости lg $k_2$ от параметра Кирквуда не является достаточным условием утверждения, что сольватация обеспечивается только за счет электростатических взаимодействий. Недостатком данного подхода является то, что уравнение Кирквуда практически пригодно лишь в качестве корреляционного соотношения, поскольку в его основу положено утверждение, что реагенты и переходный комплекс находятся в виде сферических частиц, что почти никогда не выполняется.

С теоретических позиций реакционная способность гидропероксидного радикала в настоящее время изучена практически только для реакции отрыва атома водорода от α-токоферола в растворах – как прототип процессов, являющихся частью действия биологических антиоксидантов [5]. Квантово-химический расчет реакции присоединения HO2• к π-связи методом SMD [6] позволил сделать вывод, что влияние полярности среды при неспецифической сольватации на скорость рассматриваемой реакции будет зависеть от того, насколько различаются энергии сольватации переходного состояния (ПС) по отношению к энергии сольватации исходного реакционного комплекса (ИРК). При большей величине энергии сольватации ПС по сравнению с энергией сольватации ИРК скорость реакции с увеличением полярности растворителя должна возрастать, в противном случае – снижаться. Сравнение энергий сольватации различных продуктов реакции присоединения показывает, что их соотношение с ростом полярности среды должно изменяться в направлении относительного увеличения доли углеродного радикала гидропероксида и оксида по сравнению с пероксильным радикалом.

*1.Denisov, E.; Afanas'ev, I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, CRC Press, 2005;*
*2.Tikhonov I.V., Pliss E.M., Borodin L.I., Sen' V. D. Rus. Chem. Bulletin. 2015. V. 64. P. 2869;*
*3.Pratt, D.; Tallman, K.; Porter N. Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. P. 4584;*
*4.Pliss E., Machtin V., Grobov A., Pliss R., Sirik A. Int J Chem Kinet. 2017. V. 49. P. 173.*
*5. Litwinienko G., Ingold, K. Acc. Chem. Res. 2007. V.40 P. 222.*
*6. Marenich A., Cramer C., Truhlar D. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 6378.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 14-23-00018.*

# ЭНТАЛЬПИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

*Погибко В.М., Приседский В.В.*, Сидак И.Л.*
ГУ «НИИ «Реактивэлектрон» (Донецк)
*Донецкий национальный технический университет
prisedskyvadim@mail.ru

Известно, что снижение размера частиц порошка сегнетоэлектрика в нанодиапазоне приводит к снижению температуры Кюри и подавлению сегнетоэлектрического состояния. Сложнее и многообразнее наноразмерные эффекты в керамике, компактированной из нанопорошка[1]. В такой керамике создается многоуровневая зернистая микроструктура: наноразмерные кристаллиты, разделенные малоугловыми границами и генетически связанные с частицами нанопорошка, находятся внутри сросшихся более крупных зерен. разделенных большеугловыми границами. Развитая граничная поверхность нанокристаллитов связана со значительной дополнительной энергией, способствующей переходу в сегнетосостояние и повышению температуры Кюри $\Delta T_c$. Так по данным работы [2] для нанокристаллита размером 20 нм, $\Delta T_c$ = 20K. Малоугловая граница представляет собой дислокационную стенку, что позволяет рассчитать связанную с этим дополнительную энергию по результатам теории дислокаций [3].

Среднее расстояние между дислокациями $l$ зависит от угла рассогласования решеток на границе кристаллитов:

$$l = b/[2/\sin(\theta/2)],$$

где $b$ – вектор Бюргерса дислокации.

Сила, действующая на противоположные дислокационные стенки – границы кристаллитов экспоненциально спадает с расстоянием $x$ между ними:

$$F = (Cl/x)\exp(-x/l),$$

где параметр $C$ зависит в свою очередь от модуля Юнга $\bar{E}$, коэффициента Пуассона μ и вектора Бюргерса $b$:

$$C = \frac{\bar{E}}{2\pi}\left(\frac{1}{1-\mu}b^2\right).$$

Давление, действующее на дислокационную ячейку границы кристаллита равно $P = F/l^2$. В зависимости от заряда дислокаций давление $P$ может быть как положительным (сжимающим) при различных зарядах, так и отрицательным (растягивающим) при одинаковых зарядах. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе из кубической симметрии в тетрагональную, параметр кубической решетки $a_k$ увеличивается по направлению параметра $c_t$ тетрагональной решетки (растяжение) и уменьшается по направлению $a_t$ (сжатие), рис.2. Таким образом,

напряжения в кристаллите должны приводить к облегчению фазового перехода, т. е. должно наблюдаться увеличение температуры Кюри.

Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса: $\frac{dT}{dP} = \frac{T_f \Delta V_m}{\Delta H_f}$ следует, что для наноструктурной сегнетокерамики следует ожидать изменения температуры Кюри на величину:

$$\Delta T_c = T_c P \Delta V_m / (\Delta H_f - \Delta H_x),$$

где $\Delta H_f$ – энтальпия фазового перехода, а $\Delta H_x$ – энтальпия напряженного состояния.

Приведенные уравнения позволяют рассчитывать напряжения (рис.) и энтальпию напряженного состояния наноструктурной сегнетокерамики.

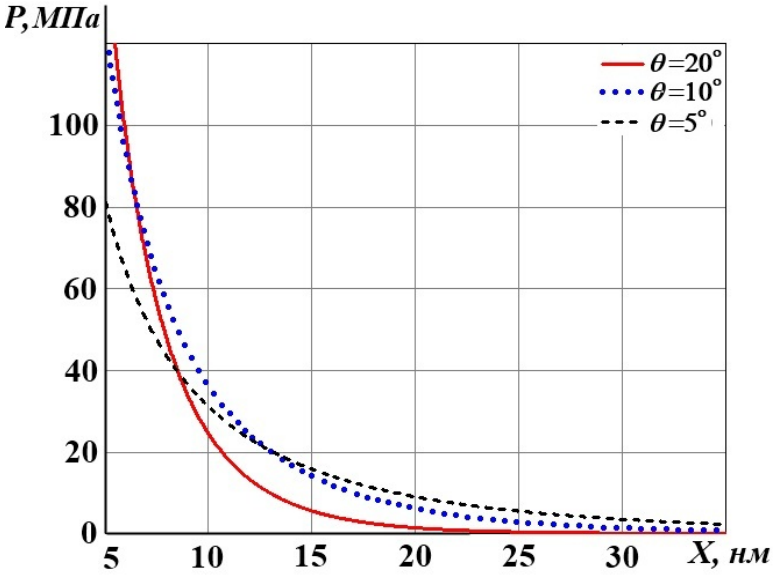



Рис. Зависимость напряжений *P* от размера кристаллитов для разных углов рассогласования θ.

Для титаната бария с размером нанокристаллитов 20 нм и углом их рассогласования 10° и с дислокациями с вектором Бюргерса 8 Å энтальпия напряженного состояния составляет 196 Дж/моль, что близко к энтальпии сегнетоэлектрического фазового перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prisedskii V.V. Production and Properties of Nanostructured Metal-Oxide Lead Zirconate–Titanate Piezoceramics /V.V. Prisedsky, V.M. Pogibko, V.S. Polishchuk //Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 52 [9-10] 505-513 (2014).
2. Deng X. Phase transitions in nano-crystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering / X. Deng, X. Wang, H. Wen, et al. // J. Am. Ceram. Sos., 89 [3] 10059-1064 (2006).
3. Харт Дж. Теория дислокаций / Дж. Харт, И. Лоте. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.

# DERIVED EXPRESSIONS FOR THE ENTHALPIES OF POLYNUCLEAR COMPLEX FORMATION REACTIONS IN HETEROGENEOUS MULTICOMPONENT SYSTEMS

*Povar Igor, Spinu Oxana*
Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova
ipovar@yahoo.ca

We will examine the most general case of global chemical processes in the system "$MA_{(S)}$ - *saturated aqueous solution - complexing agent*". The potential chemical processes can be described by the following equations:

$$MA_{(S)} = M + S\,(K_S, \Delta H_S^0) \tag{1}$$

$$M + mH + nL + jA = M_i H_m L_n A_j\,(\beta_{imnj}, \Delta H_{imnj}^0) \tag{2}$$

$$L + pH = H_p L\,(\beta_p, \Delta H_p^0) \tag{3}$$

$$A + qH = H_q L\,(\beta_q, \Delta H_q^0) \tag{4}$$

The calculation of the thermodynamic functions of the process (1), under the occurring simultaneous side reactions (2)-(4), may be reduced to the calculation of the thermodynamic functions of a global reaction:

$$MA_{(S)} + \frac{n}{i} H_p L = \frac{1}{i} M_i H_m L_n A_j + \left(1 - \frac{j}{i}\right) H_q A + \left[\frac{np}{i} + \left(\frac{j}{i} - 1\right) q - \frac{m}{i}\right] H \tag{5}$$

By the index *i*, *m*, *n*, *j*, and *k* will be denoted all the quantities, which refer to equations (2)-(4) or species, respectively. The partial molar fractions of these species are formulated as shown below:

$$f_{imnj} = \frac{i\beta_{imnj}[M]^{i-1}[H]^m[L]^n[A]^j}{1 + \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} i\beta_{imnj}[M]^{i-1}[H]^m[L]^n[A]^j} \tag{6}$$

$$f_q = \frac{\beta_q [H]^q}{1 + \sum_{q=1} \beta_q [H]^q} \tag{7}$$

$$f_p = \frac{\beta_p [H]^p}{1 + \sum_{p=1} \beta_p [H]^p} \tag{8}$$

If the metal ion, anion and ligand are represented by an arbitrary number of chemical species, the equation (5) should be generalized:

$$\begin{aligned} MA_{(S)} &+ \sum_{p=0} f_p H_p L \left( \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} \frac{n}{i} f_{imnj} \right) = \\ &= \sum_{i=1}\sum_{m=0}\sum_{n=0}\sum_{j=0} \frac{1}{i} f_{imnj} M_i H_m L_n A_j + \sum_{q=0} f_q H_q A \left( 1 - \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} \frac{j}{i} f_{imnj} \right) + \\ &+ \left[ \left( \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} \frac{n}{j} f_{imnj} \right) \left( \sum_{p=1} p f_p \right) - \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} \frac{m}{i} f_{imnj} \right] H - \\ &- \left[ \left( 1 - \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} \frac{j}{i} f_{imnj} \right) \left( \sum_{q=1} q f_q \right) \right] H_2O \end{aligned} \tag{9}$$

It is easy to observe that under the condition $f_{imnj} = f_p = f_q = 1$ the equation (9) takes the form (5).

Earlier we have shown [5-7] that the total change of Gibbs energy cannot be presented as a sum of contributions of separate reactions:

$$\Delta G_S = -RT \ln K_S \alpha_M \alpha_A + RT \ln C_M^0 C_A^0 \qquad (10)$$

where the coefficient of secondary reactions of metal ion $\alpha_M$ has the form:

$$\alpha_M = 1 + \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} i\beta_{mnj}[M]^{i-1}[H]^m[L]^n[A]^j \qquad (11)$$

We note here that the evidence of polynuclear complexes leads to the fact that the coefficient of secondary reactions of the metal ion $\alpha_M$ is a function of the equilibrium concentrations of the metal ion *M*, anion *A* and ligand *L*, which can be calculated from the mass balance conditions and, therefore, is a function of temperature. This is important for differentiating the change in Gibbs energy $\Delta G_r$ as a function of temperature. For the global enthalpy variation the following expression has been obtained:

$$\Delta H_r = \Delta H_S^0 + \Phi \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} f_{imnj}\Delta H_{imnj}^0 - F\sum_{p=1} f_p \Delta H_p^0 - (\varphi - 1)\sum_{q=1} f_q \Delta H_q^0 , \qquad (12)$$

where

$$\Phi = \frac{1}{\sum_{i=1}\sum_{m=0}\sum_{n=0}\sum_{j=0} if_{imnj}} \qquad F = \frac{\sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} nf_{imnj}}{\sum_{i=1}\sum_{m=0}\sum_{n=0}\sum_{j=0} if_{imnj}} \qquad \varphi = \frac{\sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} jf_{imnj}}{\sum_{i=1}\sum_{m=0}\sum_{n=0}\sum_{j=0} if_{imnj}} \qquad (13\text{-}15)$$

The appearance of the functions (13)-(15) is determined by the need to relate the global thermal effect to 1 mole of metal ion. This way of reporting the global thermal effect to 1 mol of the metal ion is essentially new. When calculating the global thermal effect of the generalized reaction in accordance with the Hess law, the way of reference of global thermal effect will be different. At the same time, in this paper the physical meaning of functions (13) - (15) has been formulated and proved that following identities are valid:

$$\Phi = \left(\frac{\partial \ln[M]}{\partial \ln C_M}\right)_{[H],[L],[A]} \qquad F = \left(\frac{\partial \ln[M]}{\partial \ln[L]}\right)_{C_M,[H],[A]} \qquad \varphi = \left(\frac{\partial \ln[M]}{\partial \ln[A]}\right)_{C_M,[H],[L]} \qquad (16\text{-}18)$$

It should be mentioned, the derivatives (16)-(18) serve as differential criteria in experimental determination of the composition of polynuclear complexes in solution. From the analysis it follows that the evidence of polynuclear complex formation leads to some peculiarities in the heterogeneous system behavior. Firstly, the thermodynamic functions depend on the metal ion concentration $[M]$, which can be determined from the mass balance equation:

$$C_M = [M] + \sum_{i=1}\sum_{m=1}\sum_{n=1}\sum_{j=1} i\beta_{imnj}[M]^i[H]^{-m}[L]^n[A]^J = [M]\alpha_M$$

Here $C_M$ is the total metal ion concentration. Secondly, the functional dependence of the enthalpy is proving to be fundamentally different. This fact is due to the appearance in the expression for enthalpy (12) of the concentration functions (13)-(15). These functions are designed to the normative multipliers, taking into account the fact that the global enthalpy is to be reported to one mol of the metal ion.

# АНАЛИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ О-ТЕРФЕНИЛА

*Покинтелица А.Е., Покинтелица Е.А, Щебетовская Н.В.*

ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

lnk013@gmail.com

Учитывая, что величина переохлаждения – основа для теоретических расчетов различных кинетических и термодинамических параметров кристаллизации, а от того или иного типа кристаллизации зависит структура и свойства твердой фазы, в работе методами циклического термического анализа (ЦТА) установлены и проанализированы закономерности кристаллизации о-терфенила.

Объектом исследования являлся о-терфенил марки ЧДА. Масса образцов составляла от 0.01 г до 1.50 г, средняя скорость нагревания и охлаждения образцов лежала в пределах 0.03 - 0.08 К/с. Все образцы термографировали в пределах температур от 290 до 340 К, таким образом охватывалась область температур на ~ 10 градусов выше температуры плавления ($T_L$=329.3 К) и на ~ 40 градусов ниже $T_L$. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t 325 через интерфейс RS-232 на ПК.

На рис. приведены термоциклы нагревания - охлаждения образца массой 0.15 г. Установлен скачкообразный переход от квазиравновесной кристаллизации без переохлаждения (рис., цикл III) к неравновесно-взрывной кристаллизации со значительным переохлаждением $\Delta T^{-}$ (рис., циклы I, II, IV).

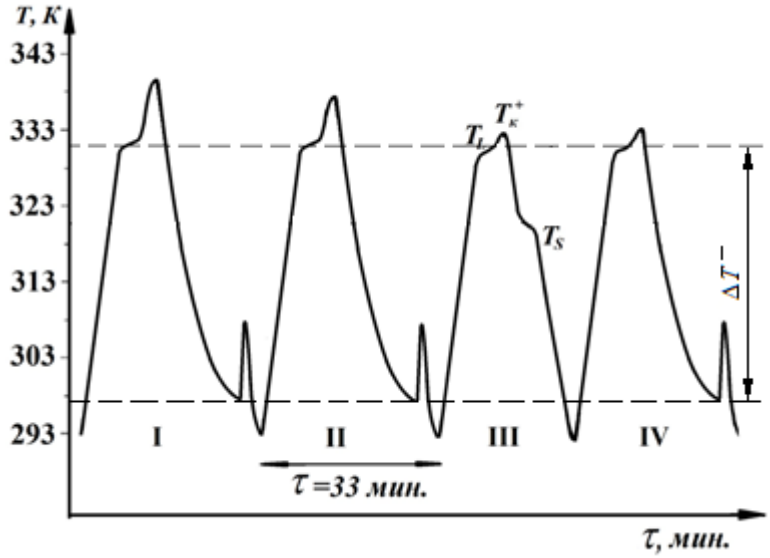



Рис. Термограммы плавления и кристаллизации *о*-терфенила массой 0.15 г.

Величина переохлаждения при этом составила 32 градуса. Определена критическая температура перегрева жидкой фазы, относительно температуры плавления. Установлено, что величина переохлаждения не зависела ни от массы, ни от количества непрерывных циклов нагревания - охлаждения на одном образце (до 20 циклов), ни от смены образцов одинаковой массы, ни от скорости охлаждения.

Полученные переохлаждения были использованы для расчета целого спектра кинетических и термодинамических параметров равновесной и неравновесной кристаллизации: доля зародышей α, образовавшихся во всем расплаве массой $m$ за время $\tau_1$; доля $\beta$ твердой фазы, закристаллизовавшейся в некотором объеме $V_x$ образца массой $m_x$ за время $\tau_x$; энтальпии зародышеобразования, коагуляции, изотермической докристаллизации оставшейся части расплава при равновесной и неравновесной кристаллизации о-терфенила и др.

Результаты работы трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации, учитывающей анизотропию связей в кристаллах, строение молекул и структурных перестроек молекул в жидком состоянии.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ $Cu(NO_3)_2$

*Правда А. А., Ларин В. И.*

НИИ химии Харьковского национального университета
имени В. Н. Каразина
aopravda @karazin.ua

Способность нитрат-ионов легко восстанавливаться на катоде позволяет расширить пределы допустимых плотностей тока при электроосаждении металлов из нитратных электролитов, что делает перспективным раствор $Cu(NO_3)_2$ для разработки на его основе электролита меднения. Однако водные растворы нитратов пока не нашли столь широкого практического применения, как сульфатные, цианидные и другие электролиты. Объясняется это тем, что при их электролизе металлы выделяются в виде рыхлых, крупнокристаллических конгломератов, плохо связанных между собой и с поверхностью катода. Тем не менее, учитывая высокую растворимость нитратов, их доступность, а также возможность применения высоких плотностей тока без использования специальных приёмов интенсификации процесса (нагрева, протока, ультразвука и др.) представляется перспективным их использование для электроосаждения металлов в гальванотехнике и гидроэлектрометаллургии. Цель данного исследования – выяснение механизма протекания электродных процессов в кислых растворах $Cu(NO_3)_2$ и установление причин низкого качества медных покрытий, полученных из этих растворов.

Электровосстановление меди в водных растворах нитрата является весьма сложным процессом. Это наглядно демонстрируют вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода в растворах $Cu(NO_3)_2$ с добавками различных количеств $HNO_3$ (рис. 1).

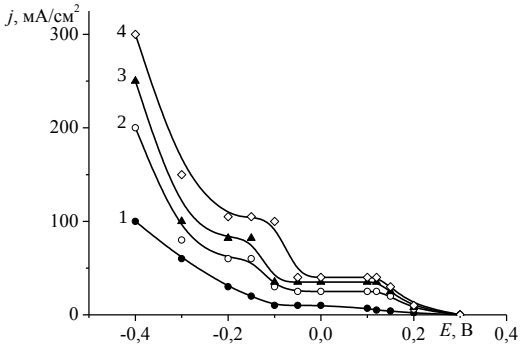



Рис. 1. Вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода в растворах (моль/дм$^3$) 0, 125 $Cu(NO_3)_2$ + 1 $KNO_3$ с добавками $HNO_3$: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,25

Особенностью катодного выделения меди является наличие двух площадок предельного тока в присутствии азотной кислоты. Первая

площадка, соответствует восстановлению ионов одновалентной меди $Cu^+$, которые обнаруживаются в растворе после электролиза. Вторая площадка предельного тока связана с восстановлением нитрат-ионов, поскольку на кривых без добавления азотной кислоты эта площадка отсутствует (рис. 1, кривая 1). Дальнейшее увеличение тока на поляризационной кривой связано с выделением водорода.

Прямолинейный характер зависимостей катодной поляризации медного электрода в растворах $Cu(NO_3)_2$ с добавками $HNO_3$ в координатах концентрационной кинетики на первом участке подъема тока, зависимость величины предельного тока от концентрации меди и перемешивания, а также рассчитанная величина энергии активации электроосаждения меди из нитратного раствора (12±2 кДж/моль) позволяют высказать предположение о диффузионной природе поляризации и предельной плотности тока процесса.

Протекание побочных реакций приводит к появлению в растворе после электролиза нитрит- и аммоний-ионов. Нами установлено, что с увеличением кислотности раствора и продолжительности электролиза, концентрация нитрит-ионов возрастает (рис. 2, кривая 2). Их содержание в растворе на 1–2 порядка выше, чем аммоний-ионов. Этот факт свидетельствует о преимущественном восстановлении ионов $NO_3^-$ до ионов $NO_2^-$ в данных условиях электролиза.

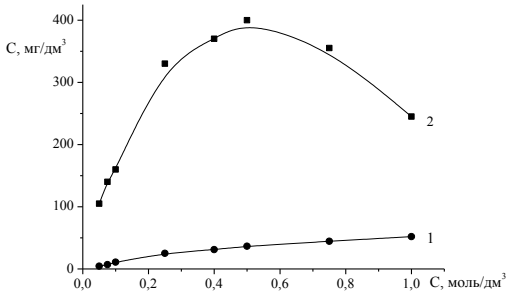



Рис. 2. Влияние концентрации $HNO_3$ в растворе 0,125 моль/дм$^3$ $Cu(NO_3)_2$ + $x$ $HNO_3$ + $H_2O$ на количество ионов $NO_2^-$ (2) и $NH_4^+$ (1)

Обнаружено, что электроосажденная из растворов $Cu(NO_3)_2$ + $HNO_3$ медь содержит включения ионов $NO_3^-$, $NO_2^-$ и $NH_4^+$. Их наличие также является одной из причин низкого качества медных покрытий из нитратного раствора. Доля включений растёт с увеличением продолжительности электролиза, содержание $NH_4^+$ в осадках меди выше, чем содержание $NO_2^-$.

Очевидно, протекание вышеперечисленных процессов в кислых растворах $Cu(NO_3)_2$ приводит к выделению меди в окисленной форме с налетом мелкодисперсного порошка меди и плохой отражающей способностью.

# ПРИРОДА ГОЛОВНОЙ ГРУППЫ, ГИДРОФОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ – МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ РАСЩЕПЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА

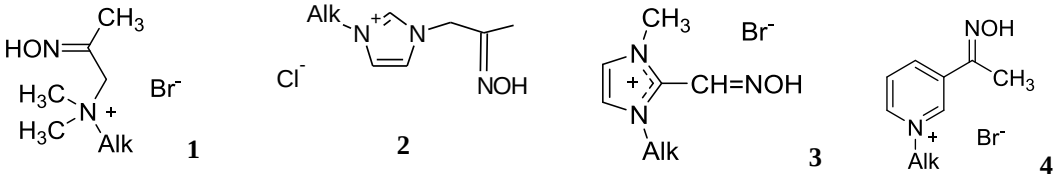
*Прокопьева Т.М.[1], Капитанов И.В.[2], Белоусова И.А.[2], Сердюк А.А.[2], Разумова Н.Г.[1], Михайлов В.А.[1]*

[1]Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк.

[2]Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

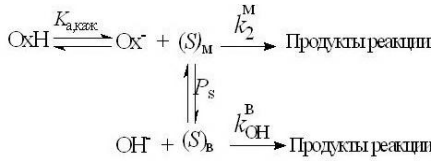
v_mikhailov@yahoo.com

Организованные наноразмерные системы (ОНС) на основе функционализированных ПАВ – уникальные среды и реагенты, позволяющие регулировать скорости и направления химических реакций. Функционализированные ПАВ, в состав которых входят фрагменты α-нуклеофилов –гидроксаматная, амидоксиматная и оксиматная группировки – обеспечивают как аномально высокие скорости переноса ацильной группы, так и эффективную солюбилизацию труднорастворимых в воде субстратов. Среди перечисленных классов функционализированных детергентов (ФД) для конструирования супернуклеофильных систем наиболее привлекательными являются ПАВ, содержащие оксимную группу. Сравнительный анализ факторов, контролирующих величины мицеллярных эффектов функционализированных ПАВ **1–4** в мицеллах и сомицеллах ФД/ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид) в реакциях расщепления модельного аналога экотоксикантов – 4-нитрофенилдиэтилфосфоната **5**, позволил установить следующее:




Alk = $C_{12}H_{25}$ – **1а, 2а, 3а, 4а**; $C_{14}H_{29}$ – **1б, 2б, 3б, 4б;** $C_{16}H_{33}$ – **1в, 2в, 3в, 4в.**

1. Основные закономерности расщепления эфира **5** в мицеллярных и сомицеллярных системах остаются неизменными, а наблюдаемая константа скорости реакции ($k_{набл.}$, $c^{-1}$) возрастает как с увеличением pH среды (реакционноспособная форма оксимат-ион $Ox^-$) так и концентрации ПАВ.




2. Варьирование длины алкильного заместителя при постоянной доле ФД практически не оказывает влияния на кажущиеся константы кислотной

ионизации. В то же время уменьшение доли функционального детергента в сомицеллах ФД/ЦТАБ приводит или к небольшому падению величин $K_{а,каж.}$ для имидазол- и пиридинсодержащих детергентов **2–4** ($\Delta pK_{а,каж.}$0.3–0.5), или таковые остаются практически неизменными в случае тетраалкиламмониевых ПАВ **1а-в**.

3. Закономерное увеличение скорости реакции расщепления **5** с ростом длины алкильного «хвоста» имеет место для **2-4** (рис.1) и не является столь очевидным для ОНС на основе детергентов **1** (рис.2), что, в основном, согласуется с характером изменения значений констант связывания субстрата при варьировании природы ПАВ.

4. Нуклеофильность оксиматного фрагмента слабо зависит от длины алкильного заместителя в детергентах **1-4**. Этот факт, по-видимому, свидетельствует об однотипном изменении свойств среды той области мицелл и сомицелл, где протекает химическая реакция.

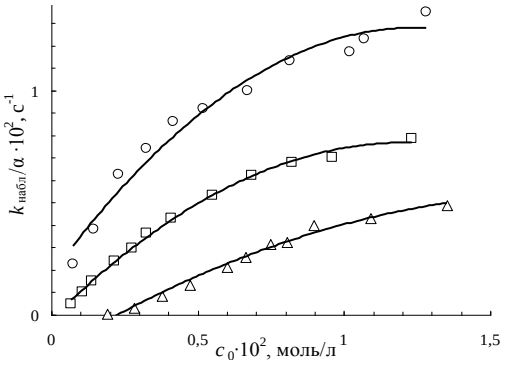



Рис.1. Зависимость величин $k_{набл.}/\alpha$, с$^{-1}$ для реакции расщепления субстрата **5** от концентрации ПАВ в мицеллах **2** ($\alpha$ – доля оксимат-иона): **2а** – Δ, **2б** – □, **2в** – о, $\chi$ 1.0; вода, 25°С.

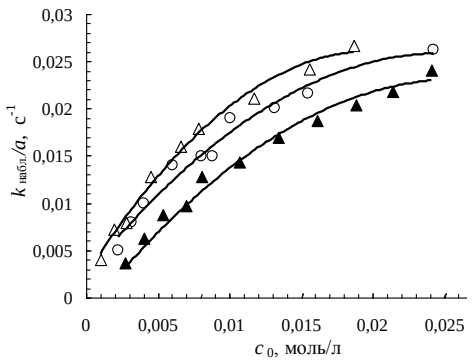



Рис.2. Зависимость величин $k_{набл.}/\alpha$, с$^{-1}$ для реакции расщепления субстрата **5** от суммарной концентрации ПАВ в сомицеллах **1**/ЦТАБ ($\alpha$ – доля оксимат-иона): **Iа**/ ЦТАБ – ▲, **I б**/ЦТАБ – Δ, **I в**/ЦТАБ – о, $\chi$ 0.125; вода, 25°С.

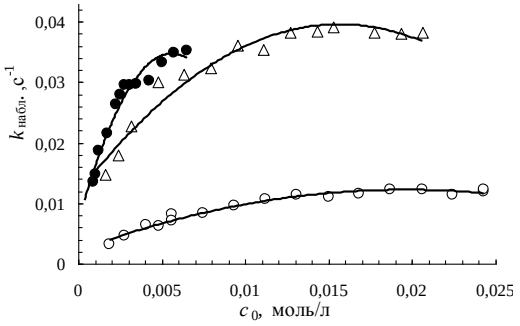



Рис. 3. Зависимость величин $k_{набл.}$, с$^{-1}$ от суммарной концентрации ПАВ для реакции расщепления субстрата **5** в сомицеллах **Iв**/ЦТАБ, **2в**/ЦТАБ, **3в**/ЦТАБ и **4в**/ЦТАБ; pH > ($pK_{а,каж.}$+1), **Iв**/ЦТАБ – о, **2в**/ЦТАБ – Δ, и **4в**/ЦТАБ – •; $\chi$ 0.125; вода, 25°С.

И, наконец, максимальное увеличение скорости реакции расщепления эфира **5** отмечается для ОНС на основе ПАВ **2-4**, минимальное (рис.3) – для тетраалкиламмониевых **1**. При этом определяющий вклад в изменение $k_{набл.}$, с$^{-1}$ вносит концентрирование субстрата в мицеллах и сомицеллах. Установленные закономерности «структура ПАВ–мицеллярные эффекты» служат основой дизайна новых супернуклеофильных систем.

# КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В ТИТАНАТЕ БАРИЯ

*Приседский В.В.*

Донецкий национальный технический университет

prisedskyvadim@mail.ru

Для точечной дефектности известного сегнетоэлектрика – титаната бария (ТБ) характерно образование кислородных вакансий по реакции:

$$\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{x} \rightarrow V_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 .$$

При температурах выше 800 ºС и не слишком низких парциальных давлениях кислорода $p(\mathrm{O}_2)$ ионизированные вакансии кислорода могут компенсироваться также вакансиями бария:

$$[V_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}] = [V_{\mathrm{Ba}}''] + \frac{1}{2}[e'] .$$

И в том, и в другом случае точечного разупорядочения концентрация электронов пропорциональна или общей концентрации кислородных вакансий, либо их избытку относительно концентрации бариевых вакансий. Это позволяет отслеживать кинетику изменения концентраций кислородных вакансий непосредственно по изменению электронной проводимости.

Изучали изотермические изменения электропроводности σ в ТБ, при релаксации к новому равновесию в результате резкого изменения содержания кислорода в газовой среде при 800 – 1200 ºС. Смену газовой среды производили переключением газового потока воздуха на аргон (азот) или смеси $CO/CO_2$ = 10 на смесь $CO/CO_2$ = 0,10 и наоборот.

Кинетические кривые имеют экспоненциальный вид. Их анализ позволяет выделить лимитирующую стадию переходного процесса и найти кинетические параметры. Пусть начальная концентрация рассматриваемого дефекта есть $c_0$, а конечная, после установления нового равновесия – $c_\infty$. Однако в переходной период концентрация зависит и от времени, и от координаты рассматриваемой точки образца: $c = f(x,t)$. Если скорость релаксации определяется диффузией через объем образца, стандартное решение одномерной задачи диффузии в тонкую пластину толщиной $l$ (измерения проводили на образцах в виде пластин с размерами порядка 15 х 5 х 1 мм$^3$) имеет вид:

$$\frac{c - c_0}{c_\infty - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\pi(2n-1)} \sin\left[(2n-1)\frac{\pi x}{l}\right] \exp\left\{-\left[(2n-1)^2 \pi^2 \frac{\tilde{D}t}{l^2}\right]\right\} .$$

где $x$ – координата в направлении толщины пластины, $0 \leq x \leq l$; $\tilde{D}$ – химический коэффициент диффузии дефектов в поле градиента химического потенциала, создаваемого при скачкообразном изменении активности кислорода.

Для регулярного процесса, спустя достаточно малое время после начала релаксации, при Fo = $(Dt/l^2) > 0{,}3$, ряд быстро сходится и ошибка не превышает 1%, если отбросить все его члены, кроме первого:

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left( -\pi^2 \frac{\tilde{D}t}{l^2} \right).$$

В условиях переходного процесса, измеряемая величина является среднеинтегральной по толщине:. Интегрируя обе части по координате, находим: $\frac{\bar{\sigma} - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left( -\pi^2 \frac{\tilde{D}t}{l^2} \right)$ и после логарифмирования и других преобразований: $\lg \frac{\bar{\sigma} - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = -0{,}0912 - 4{,}286 \frac{\tilde{D}}{l^2} t$

Экспериментальные кинетические зависимости электропроводности линейны в полулогарфмических координатах $\lg \frac{\bar{\sigma} - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$ – $t$. Это обстоятельство, а также наблюдаемая квадратичная зависимость от толщины образца показывают, что кинетика релаксации дефектов лимитируется скоростью диффузии через объем образца. Коэффициенты диффузии $\tilde{D}$, рассчитанные из наклона линейных графиков, представлены на рис. как температурные зависимости в аррениусов-ских координатах.

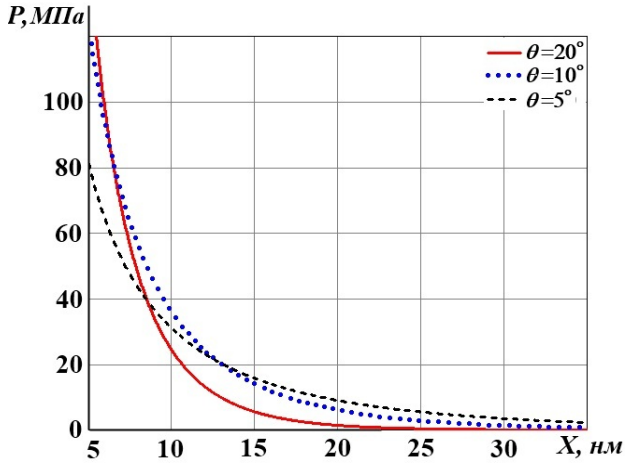



**Рис. Зависимость напряжений *P* от размера кристаллитов для разных углов рассогласования θ.**

На рис. приведены также значения коэффициентов самодиффузии вакансий бария $D_{V(Ba)}$ (кривая 2), найденные методом радиоактивных меток.

Как видно, величины $D_{V(Ba)}$ на несколько порядков величины меньше, чем $\tilde{D}$. Таким образом, скорость релаксации точечных дефектов в титанате бария определяется диффузией кислородных вакансий через геометрический объем образца.

# ТЕРМИЧЕСКОЕ И РЕАГЕНТНОЕ ВСПУЧИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА

*Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю., Макух Т.А., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.*

Государственное учреждение "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк

elenaraksha411@gmail.com, berestnevayuv@mail.ru

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исследованы морфологии поверхности и элементный состав образцов нитрата графита, интеркалированных этилформиатом и уксусной кислотой и высушенных до постоянной массы при различных температурах – 20, 40 и 105 °С.

Микрофотографии соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ), приведенные на рис. 1, выявили подвспученную слоистую структуру у всех образцов ССНГ. Это свидетельствует о том, что при высушивании данных образцов наблюдается так называемое реагентное вспучивание.

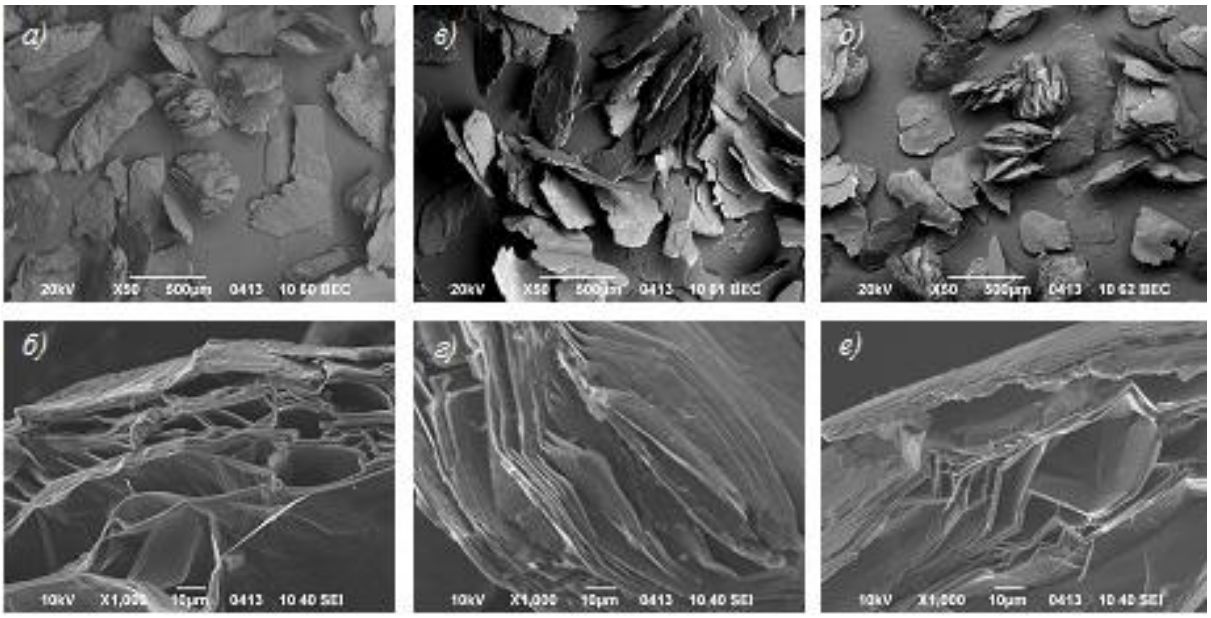



Рис. 1. СЭМ-микрофотографии образцов нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, высушенных при 20 (*а*, *б*), 40 (*в*, *г*) и 105 °С (*д, е*)

В зависимости от температуры высушивания меняется соотношение О : С, которое составляет 0,26; 0,18 и 0,12 для образцов, высушенных при 20, 40 и 105 °С, соответственно. Следует отметить, что при хранении указанных образцов ССНГ на воздухе при комнатной температуре в течение 100 суток отношение О : С не изменяется.

Данные по способности нитрата графита, его бинарных и тройных соединений соинтеркалирования к расширению при термоударе и их стабильность приведены в табл. 1. Отметим, что коэффициенты вспучивания ($K_V$) полученных тройных соединений соинтеркалирования превышают значения $K_V$ для каждого из соответствующих бинарных интеркалатов.

Таблица 1. Способность к термическому расширению и стабильность нитрата графита и его соединений соинтеркалирования

| Интеркалант | $K_V$, см$^3$·г$^{-1}$ | | | $K_{st}$* |
|---|---|---|---|---|
| | $T$, °C | | | |
| | 20 | 40 | 105 | |
| Нитрат графита | 249 | 230 | 11 | 0,04 |
| Уксусная кислота | 354 | 310 | 72 | 0,20 |
| Этилформиат | 318 | 290 | 48 | 0,15 |
| Этилформиат + уксусная кислота | 378 | 321 | 97 | 0,26 |

$^*K_{st} = \frac{K_V^{105}}{K_V^{20}}$

Как видно из табл. 1, режим высушивания образцов нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, оказывает влияние на величину коэффициента вспучивания: повышение температуры высушивания приводит к снижению величины коэффициента вспучивания.

Существенное понижение коэффициента вспучивания интеркалатов при повышении температуры их высушивания, очевидно, обусловлено потерей интеркаланта при сушке, а, следовательно, снижением количества газов, выделяющихся при термическом разложении соединений.

Хотя стабильность всех полученных соединений относительно невысока, данные табл. 1 свидетельствуют о дополнительной стабилизации ССНГ при внедрении третьего соинтеркаланта. Так, показатель стабильности $K_{st}$ для бинарных соединений с этилформиатом и уксусной кислотой составляет 0,15 и 0,20, соответственно, тогда как для тройного ССНГ – 0,26.

# МОДЕЛЬ ПРОГРЕВА КАПЛИ ВОДЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ШЛАКОВОГО ПОЛЯ

*Ревякина Д.С., Синицын Н.Н.*

Череповецкий Государственный Университет

d.revyakina@yandex.ru

Для оценки температуры капли воды в системе охлаждения шлакового поля необходимо разработать математическую модель тепломассообмена капли воды при орошении поверхности расплавленного шлака. При этом необходимо учитывать так же и испарение воды.

Для сферической изотропной частицы (капли) процессы прогрева с изменением агрегатного состояния воды можно описать следующими уравнениями $(Bi > 0{,}1)$: [1]

на стадии прогрева до температуры поверхности 100°С:

$$c\rho\frac{\partial T(r,\tau)}{\partial\tau}=\frac{\partial}{\partial r}\left[\lambda\frac{\partial T(r,\tau)}{\partial r}\right]+\frac{2\lambda}{r}\cdot\frac{\partial T(r,\tau)}{\partial r}\text{ при } 0<r\le r_0;$$

на стадии испарения:

$$c\rho\frac{\partial T(r,\tau)}{\partial\tau}=\frac{\partial}{\partial r}\left[\lambda\frac{\partial T(r,\tau)}{\partial r}\right]+\frac{2\lambda}{r}\cdot\frac{\partial T(r,\tau)}{\partial r}\text{ при } 0\le r\le\xi=R,$$

где $T(r,\tau)$ - текущая температура; $r$ - текущая координата; $\xi$ - текущая координата фронта испарения; $\lambda=\lambda(T)$ - коэффициент теплопроводности капли; $r_n$ - теплота парообразования; $q_{пов}$ - плотность теплового потока на поверхности капли; $c=c(T)$ - теплоемкость капли; $R$ - текущий размер капли; $r_0$ - начальный размер капли.

Начальное уравнение: $T(r,0)=T_0$ ,где $T_0$ - начальная температура капли.

В качестве граничных принимаем условия, учитывающие лучистый и конвективный теплообмен капли с потоком газа:

при прогреве капли:

$$\lambda\frac{\partial T(R,\tau)}{\partial r}=q_{пов}\ ;$$

при $r=0$ $\frac{\partial T(R,\tau)}{\partial r}=0$ ;

$$q_{пов}=\alpha_к\left[T_0-T(R,\tau)\right]+\sigma_0\alpha_ф\varepsilon\left[T_г\right]^4-\sigma_0\varepsilon\left[T(R,\tau)\right]^4;$$

при испарении капли:

$$\lambda\frac{\partial T(R,\tau)}{\partial r}=\rho r_n\frac{d\xi}{d\tau}+q_{пов}$$

при $0<r=R\le\xi;$

$$T(\xi,\tau)=T_{исп}=const=100^oC;$$

$q_{пов}=\alpha_к\left[T_г-T(R,\tau)\right]+\sigma_0 a_ф\varepsilon\left[T_г\right]^4-\sigma_0\varepsilon\left[T(R,\tau)\right]^4+c_{рп}\left[T_г-T(R,\tau)\right]G_n/F;$ где $\alpha_к$ - коэффициент теплоотдачи конвекцией; $T_г$ - температура потока, обтекающего частицу (каплю); $a_ф$ - степень черноты газового потока; $\sigma_0$ - коэффициент Стефана-Больцмана; $\varepsilon$ - степень черноты воды; $T(R,\tau)$ - температура поверхности капли; $c_{рп}$ - изобарная теплоемкость пара; $G_n$ -

плотность потока пара с поверхности капли; $F$ - площадь поверхности капли.

Для определения траекторий движения частиц численно решалась система уравнений теплового и материального баланса на стадии прогрева и кипения и уравнений движения.

При расчете диапазон начальных скоростей частиц и газа задается исходя из условия диспергирования материала.

Угол вылета капель варьируется в пределах от $0^o$ до $180^o$, скорость вылета капель варьируется в пределах от 1 м/с до 70 м/с, начальный диаметр капель принимается от 0,00005м до 0,001м.

Результатом расчета по программе является совокупность данных, которые затем могут быть использованы для построения траекторий движения капель распыленной жидкости в потоке газа.

Проведенное тестирование программы показывает хорошие совпадения результатов расчета при количестве узлов расчетной сетки N=128.

Таким образом, математическая модель описывает процессы теплообмена капли воды при ее движении в газовом потоке с учетом фазовых переходов. Математическая модель теплообмена капли учитывает ее прогрев с учетом градиента температур, а также испарение капли при ее движении в газовом потоке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Синицын, Н.Н.* Исследование теплообмена капли воды в высокотемпературном потоке газа системы газоочистки кислородного конвертера [Текст] / *Н.Н.Синицын, Л.А.Полеводова.* // Вузовская наука – региону: материалы IVВсероссийской науч.-техн. конф. – Вологда: ВоГТУ, февраль, - 2006 – С.121-124.

# ВЗАЄМНА РОЗЧИННІСТЬ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

*Романовська Т.І.*

Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна
rombiotan@mail.ru

Органічні розчинники застосовують для екстрагування ліпідів з ліпідовмісного матеріалу. Застосування бінарних систем розчинників виправдано у тому разі, якщо екстраговані ліпіди проявляють дифільну природу. Зазвичай комбінують використання гідрофільних (етанол, ацетон) та гідрофобних (гексан, петролейний ефір, хлороформ, діетиловий ефір) розчинників у бінарних розчинах розчинників. У такому комбінуванні важливо знати декілька характеристик таких систем: чи можливо розділити такі системи дистиляцією і за яких умов, чи мають місце міжмолекулярні взаємодії розчинників, чи можливе концентрування ліпідів у одному з розчинників за умов їхнього розділення, і найголовніше – які умови розділення розчинників.

Підбір системи розчинників здійснили за критерієм обов'язкової присутності у системі розчинників з полярними та неполярними властивостями. Фізичні властивості розчинників приведено у табл.

Таблиця. Фізичні властивості розчинників [1]

| Розчинник | $T_{кип.}$, °C | $\varepsilon$ | $\mu$, Кл·м | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| Вода | 100,0 | 78,30 | 5,9 | 1,3330 |
| Етанол | 78,3 | 24,55 | 5,8 | 1,3614 |
| Ацетон | 56,1 | 20,56 | 9,0 | 1,3587 |
| *н*-Гексан | 68,7 | 1,88 | 0,0 | 1,3749 |

Метою наших досліджень стало вивчення дистиляції бінарних модельних сумішей ацетон-гексан та етанол-гексан та ліпідовмісних систем у бінарних сумішах розчинниківу умовах нормального тиску. Готували суміші модельних бінарних розчинників та ліпідовмісну місцелу у суміші розчинників.

Експериментальні дослідження, проведені за умов нормального тиску, засвідчили утворення азеотропних сумішей у названих системах. Це зафіксовано неможливістю повного розділення розчинників на однокомпонентні дистиляти. Також неможливо провести розшарування місцели у процесі відстоювання бінарних систем зотриманням розчину ліпідів у монокомпонентному розчиннику. Подальші дослідження спрямовано на визначення способів розділення вказаних бінарних сумішей розчинників.

Література

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: Пер. с англ.– М.: Мир, 1991.– 763 с.

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ АЛКАНСУЛЬФИНОВЫХ КИСЛОТ

*Русакова Н.П.*[1], *Туровцев В.В.*[1,2], *Орлов Ю.Д.*[1]
[1]Тверской государственный университет
[2]Тверской государственный медицинский университет
Rusakova.NP@tversu.ru

Значительное количество молекул и радикалов серы, играющих важнейшую роль в биохимических процессах, малоизучены в связи с высокой химической активностью. Определение свойств таких соединений основано на феноменологических моделях - «структура-активность» (QSAR) и «структура-свойство» (QSPR). В корреляциях QSAR и QSPR не всегда уделяется внимание учету невалентных внутримолекулярных взаимодействий (например, индуктивному эффекту - *I*-эффекту), влияющих на свойства групп (*R*) [1]. Поэтому неопределенность в переносимости *R* является основным источником погрешности QSAR и QSPR.

Выделение переносимых фрагментов в соединениях возможно путем анализа ″эффективного″ заряда группы ($q(R)$), возникающего под влиянием окружения. Сравнение $q(R)$ позволяет провести шкалирование электроотрицательностей групп ($\chi(R)$) [2]. В серосодержащих молекулах с длиной цепи более шести углеродных атомов данные по *I*-эффекту и $q(R)$ позволяют провести точное фрагментирование структуры. Цель работы: определить в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) [3] переносимые фрагменты в радикалах алкансульфиновых кислот $n$-$C_nH_{2n+1}$-O-S-O$^{\bullet}$, где $n \leq 9$, и составить шкалу $\chi(R)$.

Равновесная геометрия $n$-$C_nH_{2n+1}$-O-S-O$^{\bullet}$, где $n \leq 9$, получена методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с помощью GAUSSIAN 03 [4]. Заряды «топологических» атомов вычислены пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е. в программе AIMALL [4] и разнесены по $q(R)$. Погрешность расчёта $q(R)$ составила не более 0.001 а.е. (1 а.е. заряда = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Распределение $q(R)$ в радикалах $n$-Alk-(O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$, где $n \leq 9$, представлено в табл.1.

Сравнение $q(R)$ в рассмотренных гомологах позволило выделить переносимые (или «стандартные») *R*, у которых $q(R)$ изменяется в пределах расчётной погрешности. Так, $q(CH_3)$ = -0,013 а.е., а $q$(O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$ = -0,605 а.е. (табл. 1). «Стандартная» $CH_2$ появляется при $n \geq 6$, изменение $q(CH_2)$ четырех $CH_2$ от (O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$ показывают дальность распространения *I*-эффекта фрагмента (O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$.

Сравнение зарядов групп по всем членам ряда позволило определить шкалу $\chi(R)$ для каждого радикала, и на основании индивидуальных неравенств $\chi(R)$ найдено:

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(\text{-O-S}^{II}\text{-O})^{\bullet}.$$

*Таблица 1.:*

*Заряд групп q(R) в радикалах n-Alk-(O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$, в а.е.*

| n | $CH_3$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | (O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,573 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | -0,573 |
| 1 | 0,079 | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,517 | -0,595 |
| 2 | 0,012 | – | – | – | – | – | – | – | 0,079 | 0,513 | -0,605 |
| 3 | 0,006 | 0,023 | – | – | – | – | – | – | 0,063 | 0,512 | -0,604 |
| 4 | -0,006 | 0,029 | – | – | – | – | – | 0,008 | 0,063 | 0,512 | -0,605 |
| 5 | -0,009 | 0,018 | – | – | – | – | 0,014 | 0,007 | 0,063 | 0,511 | -0,605 |
| 6 | -0,011 | 0,018 | – | – | – | 0,003 | 0,013 | 0,008 | 0,063 | 0,511 | -0,605 |
| 7 | -0,012 | 0,016 | – | – | 0,003 | 0,003 | 0,013 | 0,007 | 0,063 | 0,511 | -0,605 |
| 8 | -0,014 | 0,016 | – | 0,001 | 0,003 | 0,003 | 0,013 | 0,007 | 0,063 | 0,511 | -0,605 |
| 9 | -0,014 | 0,016 | 0,000 | 0,000 | 0,003 | 0,003 | 0,013 | 0,007 | 0,063 | 0,511 | -0,605 |

Делокализация неспаренного электрона в $(SO_2)^{\bullet}$ показана в табл. 2. Оказалось, что $n$-$C_nH_{2n+1}$-O-S-O$^{\bullet}$ с точки зрения распределения электронной плотности отвечает структура $R$-(-O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$. Свободная валентность локализована на атоме серы с величиной спиновой плотности $\sigma(S^{II})$ = 0,57, остальная часть неспаренного электрона делокализована по бассейнам атомов фрагмента OSO. Это позволило отнести группе (O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$ такое понятие как радикальный центр соединения.

*Таблица 2.:*

*Спиновая плотность σ(R) в радикалах n-Alk-(O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$. Порядок атомов в трех правых столбцах отвечает их положению во фрагменте -(O-S$^{II}$-O)$^{\bullet}$*

| $n$ | $CH_3$ | $CH_2$ | $CH_2$ | (O-S-O)$^{\bullet}$ | O | S | O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,01 | – | – | 0,99 | 0,10 | 0,58 | 0,31 |
| 1 | 0,00 | – | 0,01 | 0,99 | 0,08 | 0,57 | 0,33 |
| 2 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,99 | 0,10 | 0,57 | 0,32 |

Литература:

[1] Русакова, Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. - 2015. - Т. 56. - № 1. - с. 29-33.

[2]Русакова, Н. П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84, вып. 9. - с. 1578-1580.

[3] Бейдер Р., Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001, 528 с.

[4] Gaussian 03, M.J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[5] AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2011 (http://aim.tkgristmill.com.

# СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Ni-$TiO_2$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Савчук А.А., Скнар И.В., Скнар Ю.Е.*
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
zhigalova1028@gmail.com

В последние годы существенным образом возрос интерес к синтезу композиционных покрытий с размером зерен, как металлической матрицы, так и дисперсных частиц, менее 100 нм. Как правило, такие покрытия применяются в аэрокосмической, оборонной, автомобильной, ядерной и энергетической отраслях промышленности из-за исключительных физико-химических и механических свойств. Особый интерес представляют композиты на основе никеля с диоксидом титана. Им присущи такие ценные свойства, как фотокаталитическая активность, высокие значения микротвердости и коррозионная стойкость. Поэтому целесообразным является изучение закономерностей электроосаждения таких покрытий и исследование их свойств.

В таблице представлены состав электролита и условия синтеза композитов. Метансульфонат никеля получали из карбоната никеля и метансульфоновой кислоты. В качестве дисперсной фазы использовали нанопорошок диоксида титана P 25 (Degussa), представляющего собой смесь анатаза и рутила (80:20) со средним диаметром частиц 30 нм. Электроосаждение проводили при постоянном перемешивании электролита с использованием магнитной мешалки.

Табл. Состав электролита осаждения

| Состав электролита | Показатель | Условия |
|---|---|---|
| $Ni(CH_3SO_3)_2$ | 1моль/л | pH3, T=333K, плотность тока, А/дм$^2$: 2, 3, 5, 7. |
| $H_3BO_3$ | 0,7моль/л | |
| NaCl | 0,3моль/л | |
| $TiO_2$ | 2 г/л, 4 г/л, 7 г/л, 10 г/л | |

Микротвердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора ПМТ-3 при нагрузке P=100 г. Фотокаталитическую активность покрытий Ni-$TiO_2$ оценивали по изменению степени фоторазрушения красителя метилового оранжевого в водном растворе под действием ультрафиолетового излучения. Исследования проводили с использованием лампы EXO TERRA Repti Glo10, диапазон излучения которой составляет 280-315 нм. Изменение концентрации красителя определяли фотоколориметрическим методом с использованием фотоколориметра КФК-2-УХЛ 4.2 при длине волны 490 нм.

При увеличении концентрации дисперсной фазы в электролите наблюдается увеличение содержания $TiO_2$ в композитах. При увеличении плотности тока электроосаждения имеет место обратный эффект. Наличие $TiO_2$ в металлической матрице значительно влияет на свойства композиционных покрытий. Увеличение содержания диоксида титана в покрытиях повышает микротвердости осадков. При увеличении плотности тока значения микротвердости несколько уменьшаются, что связано с уменьшением содержания $TiO_2$ в покрытиях.

Фотодеструкция метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения в условиях эксперимента протекает с незначительной скоростью. При помещении в исследуемый раствор композита Ni-$TiO_2$ наблюдается существенное ускорение превращения красителя в продукты деструкции, что связано с фотокаталитической активностью диоксида титана. Осадки с большим содержанием $TiO_2$ обеспечивают более полную деструкцию метилового оранжевого в сравнении с покрытиями, в состав которых входит малое количество диоксида титана.

Таким образом, включение частиц $TiO_2$ в никелевую матрицу способствует увеличению микротвердости покрытий, а, следовательно, и повышению их износостойкости. При увеличении содержания диоксида титана в осадках возрастает фотокаталитическая активность покрытий, изученная на модельных растворах метилового оранжевого.

# ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ, НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ СВИННОЙ ЛИПАЗЫ

*Савина А.А.[1], Соловьева Д.О.[1,2], Зайцев С.Ю.[1], Олейников В.А.[2]*

[1]ФГБОУ ВО МГАВМиБ - МВА им. К.И. Скрябина

[2]ИБХ РАН

KiraBlackFire@mail.ru

Работа посвящена влиянию нано- и микрочастиц, а так же биополимеров на каталитическую активность свиной панкреатической липазы (СПЛ) [1,2] .

Во-первых, иммобилизация липазы (ММ ~ 50 000, фирма Sigma) проводилась на полистирольные коммерческие микрочастицы (ПС) разного диаметра (250, 500 и 1000 нм) и латекс, содержащий на поверхности частиц карбоксильные группы. Метод подробнее описан в статье [3]. Во-вторых, исследовано влияние комплексообразования на каталитическую активность СПЛ с поликатионом ε-поли-L-полилизином (ПЛ, ММ>70 000). Активность липаз была измерена с помощью метода потенциометрического титрования. В качестве субстрата был использован 0,05 М раствор триацилглицерола (2,18 мл триацетина растворяли в 50 мл 0,05 М раствора NaCl и 50 мл 0,05 М раствора $CaCl_2$). В качестве титранта использовался 0,01Н NaOH. Липазу растворяли в той же смеси растворов солей, что и триацетин.

В случае с полистирольными и отрицательнозаряженным латексом липазу инкубировали с носителем не менее 30 минут. При комплексообразовании полилизин в разных концентрациях добавлялся к субстрату одновременно с ферментом. При использовании в качестве носителя микросфер размером 200 и 520 нм наблюдалось частичное ингибирование активности фермента на 25% и 22% соответственно. Без значительного изменения остается активность в случае микросфер размером 1 мкм. Отрицательнозаряженный латекс так же снижает активность фермента на 16%.

В случае комплексообразования липазы с полилизином (СПЛ-ПЛ) использовались разные массовые соотношения фермент:поликатион (100:1, 50:1, 25:1, 15:1, 10:1, 1:1, 1:5). В большей части наблюдалось снижение активности липазы. При соотношении СПЛ-ПЛ = 100:1, 50:1, 25:1 наблюдалось одинаковое снижение активности на 35-36%, а соотношение 15:1 на активность фермента не влияло. Однако соотношение СПЛ-ПЛ = 10:1 увеличивало активность на 17%, а 5:1 - на 9%. Дальнейшее увеличение концентрации СПЛ-ПЛ до 1:1 и 5:1 показывало постепенное снижение каталитической активности на 8% и 22% соответственно.

Дополнительно было исследовано влияние всех полимеров на стабильность СПЛ при хранении в растворенном виде при +4С°.

Полученные данные в виде процента остаточной активности фермента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Данные по влиянию полимеров на стабильность СПЛ при хранении в растворенном виде при +4С°.

| Неделя хранения | Остаточная активность, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | СПЛ | ПС 200 нм | ПС 520 нм | ПС 1000 нм | СПЛ* | 1Л-** | 2Л- | СПЛ | ПЛ |
| 2 | 80 | 64 | 86 | 66 | 51 | 48 | 49 | | |
| 7 | 31 | 12 | 13 | 12 | 26 | 20 | 23 | 36 | 18 |

*Перед каждым типом полимерного носителя представлены данные одновременно поставленной растворенной липазы.

**1Л- - липаза, иммобилизованная на латекс с карбоксильными группами с массовом соотношении фермент:носитель 10:1, 2Л- в соотношении 100:1.

Из таблицы видно, что ни одно форма носителя, не увеличивает существенно «время жизни» фермента.

В целом, иммобилизация СПЛ практически на все виды латексов приводит к снижению активности, а в случае формирования комплексов с положительно заряженным поликатионом активность зависит от соотношения фермент:поликатион. Применять вышеперечисленные носители как стабилизаторы для длительного хранения не целесообразно.

Таким образом, показано разнонаправленное влияние нано- и микрочастиц, а так же биополимеров на каталитическую активность свиной панкреатической липазы. Это важно для регулирования ее активности в заданном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-29-0119офи_м.

Список литературы:

1. Зайцев С.Ю., Еремеев Н.Л. Нанопрепараты липолитических ферментов // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. – 2015. - №4. – С.45-56.
2. Зайцев С.Ю., Еремеев Н.Л. Перспективные биотехнологические применения липолитических нанопрепаратов // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. – 2015. - №4. – С.50-59.
3. Савина А. А., Салахуддин А., Зайцев С.Ю. Изменение активности липазы из поджелудочной железы свиньи в комплексе с полистирольными микросферами разного диаметра // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. - 2015. - №12. – С.63-67.

# НАНОПРОФИЛИРОВАНИЕ РЕЗИСТНОЙ МАСКИ ПРИ СОЗДАНИИ Т-ОБРАЗНОГО ЗАТВОРА СВЧ ПТШ

*Савченко Л.А., Петров М.Н.*
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого
nomad314@ya.ru

Данная работа посвящена оптимизации технологических процессов изготовления СВЧ ПТШ. Для улучшения основных параметров СВЧ транзисторов, таких как граничная частота (частота отсечки) $f_T$ и коэффициент шума $K_Ш$, необходимо уменьшать длину канала путем сокращения длины затвора транзистора.

Цель работы заключается в получении сложного профиля в 3-х слойной резистной маске с помощью электронно-лучевой литографии для изготовления Т-образных затворов СВЧ ПТШ с длиной затвора $L_g$ = 250 нм, общей высотой затвора порядка 0.95 мкм и размером «шляпки» затвора $L_c$ = 1 мкм (рис. 1).

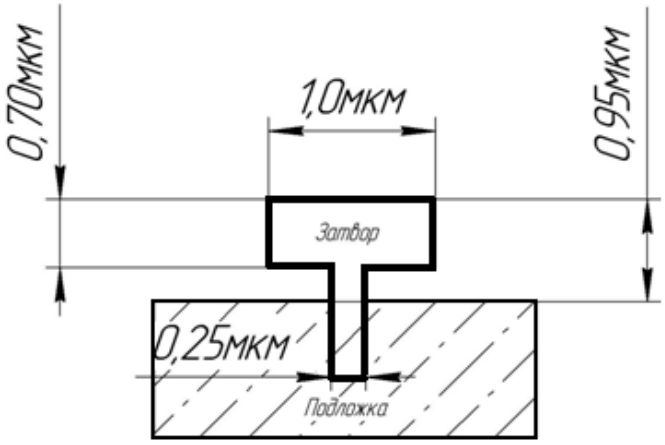



Рисунок 1 – Схематическое изображение Т-образного затвора СВЧ ПТШ

Для достижения поставленной цели при отработке процессов литографии была использована система электроно-резистов на кремниевой пластине, основными компонентами которых были *полиметилметакрилат* и *полиметилглутаримид*: ПММА950/ПМГИ/ПММА950, с толщинами слоев ~250/1000/250 нм, соответственно (рис. 2). В ней были получены скрытые изображения для требуемой формы затвора (рис. 3).

Проявление скрытого изображения производилось в растворе МИБК:ИПС в соотношении 1:3, для верхнего слоя ПММА950 время проявления составляло от 4,5 минуты, для нижнего слоя ПММА950 от 1,5 минуты. Средний слой системы проявлялся в 1% растворе КОН (ПМГИ

легко проявляется в щелочах, что обеспечивает селективность проявления) за 2 минуты.

Рисунок 2 – Схематическое расположение слоев системы резистов

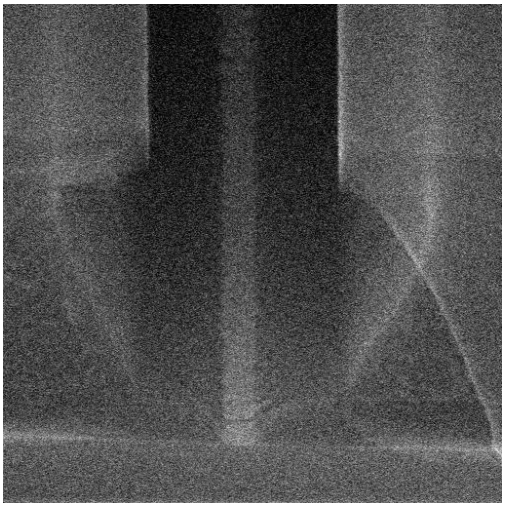


Рисунок 3 – Проявленный профиль в системе электроно-резистов

В результате проведенных экспериментов была достигнута оптимальная конфигурация профиля в резистной маске, позволившая реализовать длину затвора 250 нм при дозе экспонирования порядка 550 мкКл/ см$^2$.

# СОВМЕЩЕННОЕ ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ С РЕАКЦИЕЙ СИНТЕЗА ЭТИЛПРОПИОНАТА ПРИ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Садаева А.А, Тойкка М.А.*

Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт Химии

sadaeva.anna@yandex.ru

Реакционно-массообменные процессы занимают значимое место в разработке энерго- и ресурсосберегающих экологически чистых технологий, например, реакционная ректификация: совмещение стадий химической реакции и разделения позволяет достичь существенного повышения степени конверсии реагентов, снижения энергетических затрат и экологических рисков. Для решения подобных вопросов необходимы знания о фазовом и химическом равновесии.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию фазового и химического равновесия в расслаивающейся реакционной системе. В качестве объекта исследования выбрана система с реакцией синтеза-гидролиза промышленно важного эфира - этилпропионата (пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода). Исследования проводились при политермических условиях, при температурах 20, 30 и 40 °С.

Для изучения растворимости в расслаивающейся системе был применен изотермический метод титрования. Объединение полученных результатов о растворимости в четверной системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода и тройных подсистемах позволило получить полное представление о поверхности расслаивания в концентрационном тетраэдре.

Химическое равновесие было изучено двумя различными методами: классическим газохроматографическим методом и относительно новым для этой темы – методом ядерного магнитного резонанса. На основе полученных экспериментальных данных были построены поверхности химического равновесия в концентрационном тетраэдре.

Впервые было обнаружено и изучено пересечение бинодальной поверхности и поверхности химического равновесия для системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода. Были построены пересечения этих поверхностей при 20, 30 и 40°С в трансформированных концентрационных переменных состава.

*Выражаем благодарность Ресурсному Центру СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» за возможность проведения эксперимента.*

# ЯВЛЕНИЕ ИЗОПАРАМЕТРИЧНОСТИ В РЕАКЦИЯХ *транс*-2,3-бис(3-БРОМ-5-НИТРОФЕНИЛ)ОКСИРАНА С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*Садовая И.В., Шпанько И.В.*

Донецкий национальный университет

sadovaya@bk.ru

Исследовано совместное влияние структурных факторов (заместители Y) и температуры T на скорость реакций *транс*-2,3-бис(3-бром-5-нитрофенил)оксирана с аренсульфоновыми кислотами $YC_6H_4SO_3H$ (Y = 4-$OCH_3$, 4-$CH_3$, H, 4-Cl) при 265, 281 и 298 K в смеси диоксана с 1,2-дихлорэтаном (объемное соотношение 7:3):

$$3\text{-Br-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH(O)CHC}_6\text{H}_3\text{-5-NO}_2'\text{-3-Br}' + \text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \rightarrow$$

$$\rightarrow 3\text{-Br-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH(OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Y)CH(OH)C}_6\text{H}_3\text{-5-NO}_2'\text{-3-Br}' \qquad (1)$$

Реакцию проводили при значительном избытке аренсульфоновых кислот HA (0.112 – 0.754 моль/л) относительно начальных концентраций *транс*-2,3-бис(3-бром-5-нитрофенил)оксирана S (0.005 – 0.009 моль/л). В этих условиях выполняется первый порядок по S и второй по HA, так что скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[\text{S}]/dt = k_1[\text{S}] = k_3[\text{S}]\,[\text{HA}]_0^2 \qquad (2)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка $k_1$ сохраняли постоянство значений по ходу процесса. Константы скорости третьего порядка $k_3$ (л$^2$·моль$^{-2}$·с$^{-1}$) определяли из соотношения $k_1 = k_3[\text{HA}]_0^2$. Их значения обрабатывали по уравнениям Гаммета и Эйринга.

Коэффициент чувствительности $\rho_Y^T$ в уравнении Гаммета и угловой наклон $B_T^Y$ в уравнении Эйринга линейно зависят соответственно от температуры [$\rho_Y^T$ ($T$, K) = 0.10 ± 0.05 (265), 0.50 ± 0.04 (281), 1.01 ± 0.09 (298)] и заместителей Y в кислотах [$B_T^Y$ (Y) = -3.88 ± 0.04 (4-$OCH_3$), -4.10 ± 0.05 (4-$CH_3$), -4.58 ± 0.04 (H), -4.92 ± 0.07 (4-Cl)]. Это указывает на взаимодействие (неаддитивность) совместных эффектов структуры кислоты и температуры в реакции (1). Отражением такого взаимодействия является кинетический компенсационный эффект в изменении энтальпии $\Delta H_Y^{\neq}$ и энтропии $\Delta S_Y^{\neq}$ активации при варьировании заместителей Y согласно уравнению (3), угловой коэффициент которого оценивает изокинетическую температуру $T^{ИП}$ = 266 K.

$$\Delta H_Y^{\neq} = (93.2 \pm 0.3)10^3 + (266 \pm 6)\Delta S_Y^{\neq}, \quad (3)$$
$$s = 381,\ r = 0.999,\ n = 4.$$

На основании данных многофакторного кинетического эксперимента рассчитана полилинейная регрессия (4), учитывающая совместное влияние структуры кислоты и температуры на скорость реакции (1).

$$\lg k_3 = (11.7 \pm 0.1) + (8.4 \pm 0.7)\sigma_Y + (-4.61 \pm 0.04)10^3/T + (-2.2 \pm 0.2)\sigma_Y 10^3/T,$$
$$R = 0.999,\ s = 0.021,\ F = 5062,\ n = 12. \quad (4)$$

Благодаря статистически значимому коэффициенту при перекрестном члене регрессия (4) проявляет изопараметрические свойства. Ее атрибутом являются изопараметрические точки (ИПТ) по температуре $T^{ИП}$ = 262 K и по константе заместителя Y в аренсульфоновой кислоте $\sigma_Y^{ИП}$ = -2.1. Эти ИПТ отвечают минимуму реакционной способности системы ($\lg k_3^{ИП}$ = -5.90). Экспериментальное достижение ИПТ $\sigma_Y^{ИП}$, в которой скорость процесса не должна зависеть от температуры и $B_T^Y = 0$ не представляется возможным из-за дефицита нереально сильных электронодонорных заместителей Y. Что касается ИПТ $T^{ИП}$ = 262 K, в которой скорость процесса не должна зависеть от изменения заместителей Y и $\rho_Y^T = 0$, то мы почти достигли этой точки при проведении реакции (1) при температуре 265 K очень близкой к изопараметрической, где $\rho_Y^T = 0.10 \pm 0.05$.

# ОПТИМИЗАЦИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ FE–Y

*Саенко И.С.[1,2], Удовский А.Л.[1], Фабричная О.Б. [2]*

[1] ФГБУН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия

[2] Технический университет Фрайбергская горная академия, Фрайберг, Германия

saenko.ivan.serg@gmail.com

Высоколегированные ферритные стали имеют широкую область применения и высокую технологическую ценность. Внедрение дисперсных частиц оксида иттрия в ОЦК–матрицу железо–хромовой стали значительно улучшает механические свойства данной стали и препятствует увеличению размеров зерен матрицы при работе сплава в интервале высоких температур, равных 0,5-0,6 от температуры плавления. Разработка композитных материалов требует знания термодинамических свойств. Поэтому, целью настоящей работы является получение термодинамических параметров системы Fe–Y, позволяющих наиболее полно описать термодинамические данные и фазовые равновесия системы, на основе эмпирических и теоретических данных. В работе проведен критический обзор литературы, и собраны все опубликованные экспериментальные и расчетные данные по системе Fe–Y. Основываясь на собранной информации, методом CalPhaD (Calculation Phase Diargram) проведена оптимизация параметров, описывающих энергии Гиббса в системе Fe–Y. Полученное термодинамическое описание позволило экстраполировать на области фазовой диаграммы, где экспериментальные данные отсутствуют.

Энергии Гиббса -го элемента ($i = Fe, Y$), относительно энтальпии его стандартного состояния $\emptyset$ при температуре $298{,}15\,K$ была взята согласно полиному (1): $GHSER_i = {}^{\circ}G_i^{\emptyset}(T) - {}^{\circ}H_i^{\emptyset}(298.15K) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot lnT + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + \cdots$ (1)

где $H_i^{SER}(298{,}15\,K)$ – молярная энтальпия -го элемента в стандартном состоянии (для железа ОЦК, для иттрия ГПУ).

Описания чистых компонентов взяты из открытой базы SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), которая представлена в работе [1]. Энергии Гиббса интерметаллических соединений типа $A_aB_b$ (где a и b – стехиометрические коэффициенты) получены согласно правила Коппа – Неймана (о аддитивности теплоемкости соединений) в виде Ур. (2):

$$G_{A_aB_b} - a \cdot {}^{\circ}H_A^{\emptyset}(298.15K) - b \cdot {}^{\circ}H_B^{\emptyset}(298.15K) = a \cdot GHSER_A + b \cdot GHSER_B + \alpha + \beta \cdot T, \quad (2)$$

где $\alpha$ и $\beta$ – параметры, оптимизируемые на основе косвенных экспериментальных данных, описывающие отклонение от правила Коппа – Неймана. Для описания термодинамики твердых растворов (ОЦК, ГЦК,

ГПУ) выбрали модель замещения с одной подрешеткой типа (A, B), где равнозначно могут находиться оба компонента. Для нестехиометричных соединений была выбрана модель с двумя подрешетками $(A,B)_a(B,A)_b$. Выбор данной модели обусловлен кристаллографическими особенностями интерметаллидов. Для описания жидкости была использована модель субрегулярных растворов с двумя параметрами.

Сопоставление полученного термодинамического описания с опубликованными в литературе с соответствующими экспериментальными данными проводилось с использованием обобщенного метода «$\chi^2$».

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{k} \left[\frac{\alpha_{i.cal.} - \alpha_{i.exp.}}{\delta\alpha_{i.exp.}}\right]^2 \cdot (N - p - 1)^{-1} ,$$

где: $\alpha_{i.exp.}$ – экспериментальное значение с погрешностью $\delta\alpha_{i.exp.}$; $\alpha_{i.cal.}$ – расчетное значение термодинамического описания для узла $i$; p – число независимых оптимизируемых параметров; N – общее число экспериментальных значений. Следует отметить, что увеличение числа оптимизируемых параметров и усложнение используемых моделей для описания температурной зависимости энергии Гиббса не всегда приводят к лучшему результату сходимости между экспериментальными данными и результатами расчетов. Критерий сходимости «$\chi^2$» позволяет сравнить сходимость термодинамических описаний системы, учитывая число используемых параметров модели. Более того, вычисление минимума функции цели в виде критерия согласования «$\chi^2$» дает возможность найти наиболее верное термодинамическое описание системы в виде минимума выпуклой поверхности в (N-p)-мерном пространстве в координатах: значение функции невязки (нормируемой в расчете на узел и на одну степень свободы) сходимость – число степеней свободы количество оптимизируемых параметров. В настоящей работе критерий «$\chi^2$» был использован для сравнения полученного термодинамического описания системы с получениями ранее авторами работы [2]. Расчет критерия «$\chi^2$» показал, что использованная модель в данной работе, демонстрирует лучший результат по сопоставлению расчетных и экспериментальных данных.

Литература:

[1] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, 1991, vol.15, pp. 317-425.

[2] S. Kardellass, C. Servant, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, M. Ait Amar, L. Bouirden, A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system, Journal of Alloys and Compounds, 2014, vol.583, pp. 598-606.

# УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПОКСИДНО-КРЕМНЕЗЁМНЫХ КОМПОЗИТОВ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ

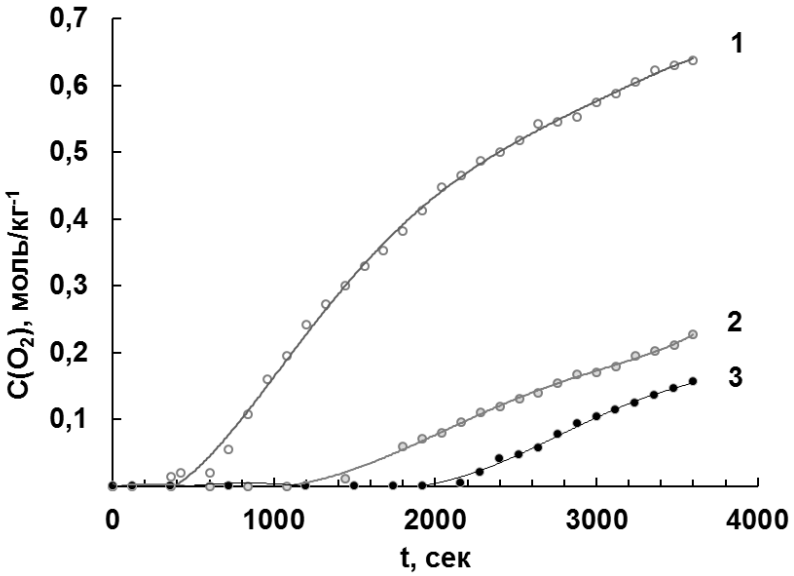
*Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М.*

Донецкий национальный университет
sayfutdinovam@list.ru

Органо-неорганические композиционные материалы в последние десятилетия приобрели большое значение, поскольку они сочетают в себе свойства органических полимеров (ударная вязкость, низкая плотность) со свойствами неорганических материалов (высокая термическая стабильность и оптические характеристики). Эпоксидные смолы, которые являются одним из основных классов термореактивных связующих, представляют интерес для получения покрытий на металлах и конструкционных промышленных материалов [1]. В качестве наполнителя полимерных матриц, в том числе эпоксидных, часто используют диоксид кремния.

Целью данного исследования было получение эпоксидно-кремнезёмных композитов аминного отверждения и изучение их устойчивости к термоокислительной деградации. В качестве исходных соединений использовали эпоксидную смолу EPONEX 1510, аминный отвердитель ANCAMINE 2579 и тетраэтоксисилан. Количество кремнезёмного наполнителя в пересчете на $SiO_2$ варьировали в диапазоне 5 – 25 масс. %.

Газоволюмометрическим методом изучена устойчивость полученных пленочных образцов композитов к высокотемпературному (180 $^{o}$C) окислению кислородом.




Содержание $SiO_2$: 1 – 0; 2 – 5; 3 –25 масс. %

Рисунок 1. Кинетические кривые поглощения кислорода плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов аминного отверждения.

Из рисунка 1 видно, что при использовании кремнезёмного наполнителя меняется вид кинетических кривых поглощения кислорода: появляется период индукции, после завершения которого скорость окисления снижается. Продолжительность периода индукции окисления увеличивается с повышением содержания наполнителя и составила 18 – 38 минут.

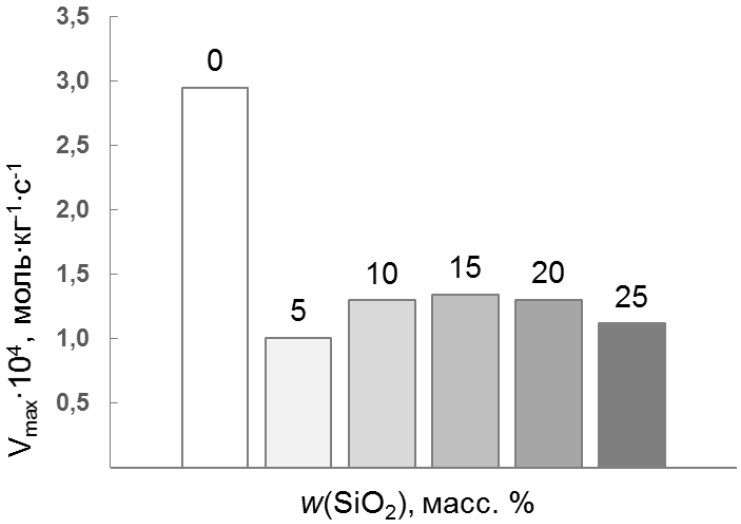



Рисунок 2. Максимальная скорость поглощения кислорода ($V_{max}$) плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов аминного отверждения

Все композиты оказались более устойчивыми к окислительному процессу по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером аминного отверждения: максимальная скорость поглощения кислорода композитами ($V_{max}$) в 2 – 3 раза ниже $V_{max}$ полимера. Как наиболее устойчивая к термическому окислению проявила себя система, содержащая 5 масс. % диоксида кремния.

Появление периода индукции окисления и снижение скорости поглощения кислорода при использовании диоксида кремния свидетельствуют о способности такого наполнителя ингибировать процесс окисления.

Таким образом, полученные эпоксидно-кремнезёмные композиты продемонстрировали хорошую устойчивость к внешним факторам воздействия, что дает предпосылки к дальнейшему изучению защитных свойств таких систем.

1. Tiwari, A. Nanomechanical Analysis of Hybrid Silicones and Hybrid Epoxy Coatings – A Brief Review [Text] / A. Tiwari // Chemical Engineering and Science, 2012. – № 2. – P. 34-44.

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЕ БУТАНОЛА-1 В МАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД

*Сафаров А.Р., Алиев А.М., Алиева Х.А.*

Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева,
Баку, Азербайджан
agil_s@mail.ru

В Институте Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева впервые изучено парофазное окисление бутилового спирта на металлцеолитном катализаторе CuPdCaA. Осуществлен подбор активного состава катализатора и изучены кинетические закономерности протекания реакции. Результаты экспериментального исследования по подбору активного катализатора для реакции парофазного окисления бутилового спирта показали, что металлцеолитный катализатор CuPdCaA с содержанием катионов $Pd^{2+}$ и $Cu^{2+}$ соответственно 1 и 3% от веса цеолита CaA проявляет относительно высокую активность в указанной реакции. Наилучшие результаты были получены при следующих условиях: температура – $190^0$C; конверсия бутанола – 49.7%; селективность – 99.6% при объемной скорости – 1500 $ч^{-1}$ и мольном соотношении спирт:кислород:гелий – 1:0.49:4.6. Предложена стадийная схема механизма протекания реакции и разработана кинетическая модель процесса.

На основе экспериментальных данных и анализа литературных материалов была предложена следующая стехиометрическая схема:

$$C_4H_9OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_4H_8O + H_2O$$

$$2C_4H_8O + O_2 \rightarrow 2C_3H_7COOH$$

$$C_4H_8O + 5\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$$

и гипотеза о механизме протекания реакций: окисление бутилового спирта в масляный альдегид протекает как на медных, так и на палладиевых центрах при взаимодействии адсорбированных молекул бутилового спирта и адсорбированных молекул кислорода. Масляная кислота образуется в основном на палладиевых центрах при взаимодействии адсорбированных молекул кислорода и адсорбированных молекул масляного альдегида. Взаимодействие прочно адсорбированных молекул кислорода с адсорбированными молекулами масляного альдегида приводит к образованию диоксида углерода. Этой схеме механизма соответствует следующая кинетическая модель:

В целях разработки математической модели данного процесса уравнение кинетики было дополнено уравнением теплового баланса и уравнением гидродинамики, учитывающей потерю напора:

$$
\begin{cases}
\dfrac{N_1^0}{\rho_{cat}\cdot\dfrac{\pi D^2}{4}}\dfrac{dA_1}{dl}=\dfrac{k_1K_1P_{C_4H_9OH}\sqrt{K_2P_{O_2}}}{\left(1+K_1P_{C_4H_9OH}+\sqrt{K_2P_{O_2}}\right)^2}\\
\dfrac{N_1^0}{\rho_{cat}\cdot\dfrac{\pi D^2}{4}}\dfrac{dA_2}{dl}=\dfrac{k_2K_3P_{C_4H_8O}\sqrt{K_2P_{O_2}}}{\left(1+K_3P_{C_4H_8O}+\sqrt{K_2P_{O_2}}\right)^2}\\
\dfrac{N_1^0}{\rho_{cat}\cdot\dfrac{\pi D^2}{4}}\dfrac{dA_3}{dl}=\dfrac{k_3K_3P_{C_4H_8O}K_4P_{O_2}}{\left(1+K_3P_{C_4H_8O}+K_4P_{O_2}\right)^2}\\
\dfrac{4}{\rho_{cat}\pi D^2}\dfrac{dT}{dl}=-\dfrac{\sum\limits_{j=1}^{3}r_j\Delta H_{Rj}}{\sum\limits_{i=1}^{7}n_iC_{pi}}-\dfrac{\alpha\left(T-T_x\right)}{\sum\limits_{i=1}^{7}n_iC_{pi}}\\
\dfrac{dP}{dl}=-\left(\dfrac{150}{Re}+1.75\right)\cdot\dfrac{\rho_{газ}u_0^2\left(1-\varepsilon\right)}{d_pg\varepsilon^3}\cdot 0.987\cdot 10^{-5}
\end{cases}
$$

Здесь $A_i\left(i=\overline{1,3}\right)$ – выходы масляного альдегида, масляной кислоты и диоксида углерода; $C_{pi}$ – значения теплоемкостей компонентов процесса; $\Delta H_{Rj}$ – значение теплового эффекта j-ой реакции; $k_1-k_3$– константы скоростей; $K_1-K_4$– константы адсорбционного равновесия; $P_{C_4H_9OH}$, $P_{C_4H_8O}$, $P_{O_2}$ – парциальные давления компонентов; $\alpha$ – коэффициент теплопередачи; $T_x$ – температура окружающей среды; $T$– температура газовой смеси; $n_i$ – мольная скорость $i$-го компонента; $N_1^0$ – число молей бутанола-1 в сырье; Re – критерий Рейнольдса; D – диаметр реактора; $\rho_{газ}$ – плотность газа; g – ускорение свободного падения; $u_0$ – линейная скорость; $d_p$ – эквивалентный диаметр частиц; $\varepsilon$ – порозность; $\mu$ – вязкость газа; *l* – длина реактора.

Исследование по модели показало, что положительный тепловой эффект реакции вследствие экзотермичности протекающего процесса сказывается на незначительном увеличение температуры процесса (10-15$^0$С). Перепад давления также не слишком высок (0.1-0.2 атм). Поэтому для ведения данного процесса можно рекомендовать использование адиабатического реактора.

# ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ

*Сафонов В.М.[1], Мялкин И.В[1], Моров Д.В.[2], Корзун Е.Л.[3], Смирнова Н.Н.[4]*
[1]Выксунский филиал НИТУ «МИСиС», [2]АО «ВМЗ»,
[3]АО «РУСПОЛИМЕТ», [4]ННГУ им. Н.И. Лобачевского
i.v.myalkin@gmail.com

Дуговая сталеплавильная печь (ДСП) является самым мощным и высокопроизводительным агрегатом для производства стали. Как правило в ДСП загружают металлическую шихту, основной частью которой является стальной лом различного химического состава, крупности и загрязненности[1]. Естественно, что данное обстоятельство привело к тому, что в электросталеплавильных цехах для получения определенного химического состава и температуры расплава на выпуске из печи задают «шаблонный» энергетический режим нагрева и окисления. Целью настоящего исследования стала промышленная проверка возможности достаточно глубокого обезуглероживания металла на конечной стадии плавки стали в дуговой сталеплавильной печи для получения содержания углерода в металле перед выпуском ниже 0,05% масс.с параллельным снижением окисленности путем перемешивания расплава инертным газом. На первом этапе работы исследовали степень отклонения от равновесия системы «шлак-металл» в дуговой сталеплавильной печи после окончания продувки кислородом и перед выпуском. Оценку равновесного состава металла и шлака проводили с помощью программного комплекса «GIBBS», который предназначен для расчета состояния расплава и газовой фазы в плавильных металлургических агрегатах. Основой комплекса является термодинамический блок расчетов, работа которого основана на реализации метода Гиббса –описание химических процессов в любых системах без предварительного их представления в виде стехиометрических реакций. Этот метод исходит из аксиомы, согласно которой в условиях равновесия состояние любой материальной системы полностью характеризуется уравнением состояния:

$$f\left(S,V,m_1,m_2,...m_k\right)=0\,, \qquad (0.1)$$

где $S$ - энтропия,$V$ – объем и $m_j$ - массы химических элементов от 1 до $k$ – го (общая масса $M$ заменена массами $k$ компонентов). Входящие в выражение. $k+2$ величин представляют собой полный набор независимых переменных, достаточный для описания всех свойств системы [3]. В частности, свободная энергия системы металл- шлак-газ ($G$) является некоторой функцией этих переменных:

$$G=G(T,P,m_1,m_2,\ldots,m_k)\,. \qquad (0.2)$$

Это выражение называется уравнением состояния. Конкретный вид уравнений состояния определятся в теории растворов. Для описания трёхфазной системы металл-шлак-газ необходимо знать три уравнения состояния:

$$G = G_{мет} + G_{шл} + G_{газ}, \qquad (0.3)$$

$$G_{мет} = G_{мет}(T, P, m_{[1]}, m_{[2]}, \ldots, m_{[k]}), \qquad (0.4)$$

$$G_{шл} = G_{шл}(T, P, m_{(1)}, m_{(2)}, \ldots, m_{(k)}), \qquad (0.5)$$

$$G_{газ} = G_{газ}(T, P, m_{\{1\}}, m_{\{2\}}, \ldots, m_{\{k\}}). \qquad (0.6)$$

Записав $2k$ условий равновесия в интенсивных переменных:

$$\mu_{[i]} = \mu_{(i)} = \mu_{\{i\}}, \qquad (0.7)$$

и $k$ уравнений материального баланса: $m_i = m_{[i]} + m_{(i)} + m_{\{i\}}$, (0.8)

получим $3k$ уравнения, позволяющих по заданной массе шихтовых материалов и их составе вычислить все $3k$ неизвестные массы, компонентов в фазах, определив, таким образом, массы образовавшихся продуктов плавки и их состав.

В качестве примера ниже приведены данные промышленной плавки в ДСП.

| Система «шлак-металл» | Состав металла, % | | | Масса металла, т | Состав шлака, % | | | Масса шлака, т | Т, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | O | | CaO | FeO | MnO | | |
| Проба 1 | 0,061 | 0,053 | 0,176 | 162,3 | 27,71 | 35,59 | 6,25 | 8,0 | 1976 |
| Расчет | 0,018 | 0,058 | 0,143 | 162,4 | 28,69 | 32,75 | 6,30 | 7,7 | 1947 |
| Проба 2 | 0,027 | 0,048 | 0,125 | 162,5 | 28,57 | 36,58 | 5,35 | | 1947 |

В таблице приведены некоторые параметры системы после окончания продувки кислородом (проба 1); расчетное состояние системы «шлак – металл» при переходе в равновесие из состояния после окончания продувки кислородом и после перемешивания ванны инертным газом в течение 6 минут (проба 2). В ходе исследований установлено, что после окончания продувки кислородом существует достаточно высокая степень удаления системы «шлак – металл» от равновесия. Так, содержание углерода и кислорода в металле (проба 1) отличается от расчетного равновесного на 70 и 19 % соответственно. На втором этапе работы исследовали принципиальную возможность смещения системы «шлак – металл» в сторону приближения к равновесию за счет перемешивания инертным газом в ванне ДСП. Установлено, что перемешивание ванны инертным газом в течение 6 минут (без каких-либо внешних воздействий) позволило снизить окисленность и концентрацию углерода в металле до заданной. Таким образом установлена принципиальная возможность достаточно глубокого обезуглероживания металла в дуговой сталеплавильной печи с параллельным снижением окисленности путем перемешивания расплава инертным газом.

# КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ МЕЖДУ ШЛАКОМ И МЕТАЛЛОМ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ

*Сафонов В.М.,[1] Мялкин И.В. [1], Смирнов А.Н.,[2]*
*Прошуренко Д.М.,[2] Писмарев К.Е.,[3] Смирнова Н.Н.[4]*
[1]Выксунский филиал НИТУ «МИСиС»,
[2]Донецкий нацианальный технологический университет,
[3]ОАО «Алчевский металлургический комбинат»,
[4]ННГУ им. Н.И. Лобачевского
i.v.myalkin@gmail.com

Исследование направлено на уточнение коэффициентов распределения серы между шлаком и металлом при окисления алюминия в стали в условиях перемешивания ванны расплава при обработке в агрегате ковш-печь (АКП).

Равновесный коэффициент распределения серы между металлом и шлаком можно рассчитать по выражению (1):

$$\lg\frac{(S)}{[a_S]} = \frac{21920 - 54640\Lambda}{T} + 43{,}6\Lambda - 23{,}9 - \lg[a_O] \quad (1)$$

где $[a_S]$ - активность серы в металле; $[a_O]$ - активность кислорода в металле; $\Lambda$ - оптическая основность шлака; $T$ - температура, К.

Из выражения (1) очевидно, что коэффициент распределения серы будет существенно зависеть от $[a_o]$.

Результаты расчета коэффициентов распределения серы приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты термодинамической оценки расчетных и фактических коэффициентов распределения серы между шлаком и металлом

| Проба | Оптическая основность шлака | Фактическое значение (S)/[$a_s$], [1] | Расчетное значение | |
|---|---|---|---|---|
| | | | [O] $_{равн}$% (с Al в стали) | (S)/[$a_s$] |
| АКП | 0,7662 | 64 | 0,00074 | 243 |

Удовлетворительный результат при расчете равновесного коэффициента распределения серы между шлаком и металлом можно получить с применением фактической величины концентрации кислорода в стали на межфазной границе «шлак-металл» либо с применением расчетной величины равновесной концентрации кислорода с алюминием, содержание которого определено на межфазной границе. Результаты такого расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2. Фактический и расчетный коэффициент распределения серы

| Вариант расчета | Температура стали, $^0C$ | Содержание алюминия в стали, % | Содержание кислорода, % | Оптическая основность шлака | Расчетная активность серы в стали, % | Фактическая концентрация серы в стали, % | Расчетный коэффициент распределения | Фактический коэффициент распределения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| А | 1569 | 0,005 | 0,00058 | 0,7749 | 0,0090 | 0,009 | 129 | 55 |
| Б | 1569 | 0,002 | 0,00106 | 0,7749 | 0,0079 | 0,008 | 68 | 62 |
| С | 1569 | 0,002 | 0,00130 | 0,7749 | 0,0090 | 0,009 | 56 | 56 |

Близкие значения расчетного и фактического коэффициента распределения серы подтверждают положение о том, что капли металла способны ускорять перенос кислорода к межфазной поверхности «шлак-металл».

1. Сафонов В.М., Смирнов А.Н., Писмарев К.Е., Проскуренко Д.В. К вопросу о десульфурации стали в агрегате ковш-печь и камерном вакууматоре // Электрометаллургия, №11, 2009, с.14-32

# ОЦЕНКА КРИТЕРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ИНТЕРВАЛОВ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ В ФОРМУЛЕ РУСАНОВА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

*Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Новожилова Д.А.*

Тверской государственный университет
nsdobnyakov@mail.ru

Учет размерных зависимостей термодинамических характеристик не снимает проблему границ применимости термодинамики, но, несомненно, сдвигает их в сторону гораздо меньших характерных размеров. Характерное число молекул (атомов) $N_{ch}$, отвечающее границе применимости термодинамики, будет определяться как величиной флуктуации рассматриваемой величины [1], так и степенью стабильности частиц [2]. Как будет отмечено далее, в предложенном нами ранее критерии стабильности наночастиц [2] фигурирует параметр $K$, который является коэффициентом пропорциональности в линейной формуле Русанова [3]

$$\sigma = Kr, \tag{1}$$

которая связывает поверхностные натяжение частицы $\sigma$ с ее радиусом $r$.

Один из способов оценки параметра $K$ отвечает использованию представленного в [4, 5] соотношения для скорости испарения наночастиц $dr/dt$ ($t$ – время испарения):

$$K = \left(\frac{k_B T}{2V_r}\right)\ln\left(\frac{(2\pi k_B T m)^{1/2}}{\alpha P V_r}\left[\frac{dr}{dt}\right]\right), \tag{2}$$

где $\alpha$ – коэффициент испарения ($\alpha = 1$ для жидкости и $\alpha \in (0.2;1.0)$ для твердого тела.), $m$ – масса атома, $k_B$ – постоянная Больцмана, $P$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью испарения при температуре $T, V_r$ – атомный объем в микрочастице, который в дальнейшем полагается равным атомному объему в массивном образце. Альтернативный способ оценки параметра $K$ отвечает использованию представленного в [6, 7] соотношения для скорости усадки вакансионных пор $dr/dt$, из которого следует расчетная формула

$$K = \left(\frac{k_B T}{2V_r}\right)\ln\left(1 - \frac{r}{D}\left[\frac{dr}{dt}\right]\right). \tag{3}$$

Здесь $D$ – коэффициент самодиффузии.

Как было отмечено нами ранее [2] важнейшей проблемой непосредственно связанной с проблемной размерной зависимости поверхностного натяжения является проблема термодинамической устойчивости наночастиц. Полученные результаты свидетельствуют о том,

что ключевым фактором в определении диапазона размеров, в котором исследуемые наночастицы могут быть стабильными является определение коэффициента пропорциональности в формуле Русанова и его сравнение с некоторым характерным значением $K_{ch}$, отвечающим пределу стабильности и определяемым формулой

$$K \le K_{ch} = 3/(12\nu - 2)\beta^{-1}, \qquad (4)$$

где $\beta$ – изотермическая сжимаемость, $\nu = 2{,}67$ – безразмерная постоянная. В Таблице представлены результаты сравнения интервалов значений параметра $K$ для наночастиц серебра и алюминия, а также нанокапель свинца с характерными значениями $K_{ch}$, определенным по формуле (4). Значения изотермической сжимаемости взяты из работы [8]. В соответствии с Таблицей, для твердых и жидких наночастиц металлов $K << K_{ch}$, т.е. условие стабильности выполняется.

Таблица. Сравнение доверительного интервала значений параметра $K$, найденного в данной работе оценкой характерного значения $K_{ch}$

| Вещество | Интервал значений параметра $K$, $10^{10}$мДж/м$^3$ | $\beta \cdot 10^{11}, Па^{-1}$ | $K_{ch}$, $10^{10}$мДж/м$^3$ |
|---|---|---|---|
| $Al$ (тв.) | 2,2-160,8 | 1,268 | 789 |
| $Ag$ (тв.) | 10,9-148,6 | 0,903 | 1107 |
| $Pb$ (ж.) | 2,3-22,2 | 2,880 | 347 |

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00310), а также Министерства образования и науки РФ (проект № 3.5506.2017/БЧ).*

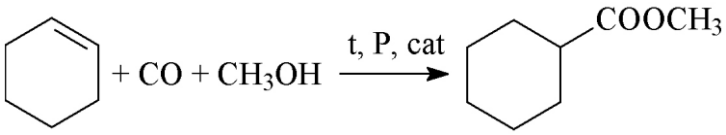
1. Samsonov V.M., Demenkov D.E., Karacharov V. I., Bembel' A.G. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2011. Vol. 75. № 8. P. 1073-1077.
2. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. // Surface Science. 2003. Vol. 532-535. P. 526-530.
3. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. 181 с.
4. Sambles J.R. // Proceedings of The Royal Society A. 1971. Vol. 324. P. 339-351.
5. Sambles J.R., Skinner L.M., Lisgarten N.D. // Proceedings of The Royal Society A. 1970. Vol. 318. P. 507-522.
6. Westmacott K.H., Smallman R.E., Dobson P.S. // Metals Science Journal. 1968. Vol. 2. № 1. P. 177-181.
7. Edington J.W., Smallman R.E. // Philosophical Magazine. 1965. Vol. 11. I. 114. P. 1109-1123.
8. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА

*Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.*

Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого
piligrim.tula.ru@gmail.com

Гидрокарбалкоксилирование алкенов спиртами и CO позволяет получать сложные эфиры одностадийным синтезом. Наиболее активными гомогенными катализаторами этих реакций являются соединения палладия, промотированные свободными органофосфинами и сильными протонными кислотами. Однако эти катализаторы мало устойчивы и при нагревании в присутствии спиртов или «водяного газа» восстанавливаются до нульвалентной формы. При недостаточном количестве промотирующих добавок образуется палладиевая чернь, что негативно сказывается на скорости гидрокарбалкоксилирования. В этой связи продолжается поиск активных и простых по составу гомогенных каталитических систем. В этом плане наибольший интерес представляют металлы платиновой группы. Данное исследование посвящено изучение каталитической активности ацетилацетоната рутения (III). Выбор данной формы катализатора обусловлен его хорошей растворимостью в органических растворителях. В качестве промотирующих добавок использовались $PPh_3$ и моногидрат п-толуолсульфокислоты (TsOH), известные как наиболее эффективные промоторы палладиевых катализаторов. В качестве объекта исследования выбрана реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена, не осложняющаяся образованием изомерных продуктов:




Кинетические исследования проводили в стеклянном реакторе, помещаемом в стальной автоклав из диамагнитной стали. Было проведено три серии однофакторных экспериментов с варьированием концентрации $Ru(acac)_3$, $PPh_3$ и TsOH при постоянстве температуры (378 К), давления CO ($2{,}000 \cdot 10^6$ Па) и концентраций циклогексена и метанола. Все компоненты каталитической системы хорошо растворялись в реакционной массе, образуя прозрачный раствор. В ходе экспериментов отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Расчеты по результатам проводили методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовался о-ксилол, вводимый в реакционную массу до начала опыта. Как и в случае палладийкатализируемого гидрокарбометоксилирования циклогексена, побочных продуктов в реакционной массе обнаружено не было. По тангенсам углов наклона

начальных участков кинетических кривых накопления продукта рассчитывались начальные скорости реакции.

Установлено, что зависимость скорости реакции с увеличением концентрации $Ru(acac)_3$ проходит через максимум, в то время как величина TOF (рассчитанная как отношение начальной скорости к концентрации $Ru(acac)_3$) снижается. Зависимость скорости реакции от концентрации TsOH имела S-образный характер с имитацией параболической зависимости в области низких концентраций TsOH, зависимость скорости от концентрации трифенилфосфина – линейный.

Представленные результаты согласуются с полученными ранее данными по палладий-катализируемому гидрокарбометоксилированию циклогексена в части влияния моногидрата TsOH. Ускоряющее действие TsOH на скорость реакции свидетельствует в пользу гидридного механизма гидрокарбометоксилирования, поскольку сильные протонные кислоты являются наиболее активными агентами в образовании гидридных комплексов переходных металлов. Нелинейное повышение скорости реакции (напоминающее параболическую зависимость), по-видимому как и в случае Pd-катализируемого гидрокарбалкоксилирования, связано с участием не только TsOH, но и воды в образовании гидридных комплексов (единственным источником воды в описанных опытах был моногидрат TsOH). Снижение скорости реакции в области высоких концентраций $TsOH{\cdot}H_2O$, вероятно, обусловлено образованием малоактивных в органической среде аквакомплексов. Экстремальная зависимость скорости реакции от концентрации $Ru(acac)_3$, по-видимому, обусловлена действием двух факторов – увеличением концентрации каталитических рутениевых частиц и снижением степени диссоциации хелатных комплексов $Ru(acac)_3$ при увеличении его концентрации (следует еще раз отметить, что в серии опытов по влиянию концентрации $Ru(acac)_3$ TsOH вносилась в реакционную массу в постоянной концентрации). Следствием действия последнего фактора является снижение концентрации каталитически активных комплексов Ru и в первую очередь гидридных, играющих ключевую роль в гидридном механизме гидрокарбалкоксилирования. По-видимому, следствием высокой стабильности хелатного комплекса $Ru(acac)_3$ является и установленная зависимость скорость реакции от концентрации $PPh_3$. Ранее для Pd-катализируемых реакций гидрокарбалкоксилирования циклогексена нами были получены экстремальные зависимости скорости от концентрации $PPh_3$. Нисходящие ветви этих зависимостей объяснялись прогрессированием реакций образования комплексов с избыточным количеством молекул $PPh_3$, препятствующих внедрению молекул реагентов в координационную сферу Pd. Вследствие повышенной стабильности $Ru(acac)_3$ в области высоких концентраций $PPh_3$, по-видимому, этого не происходит.

В результате проведенных исследований сделан вывод о возможности использования $Ru(acac)_3$ как катализатора гидрокарбалкоксилирования.

# ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ МЕТОДАМИ

*Селезнев Б.И.*[1], *Федоров Д.Г.* [2],

[1] Новгородский Государственный Университет им. Ярослава Мудрого

[2]ОАО «ОКБ-Планета», г. Великий Новгород

fedorovdg@mail.ru

Одной из важных технологических операций, используемых при изготовлении нано- и микроэлектронных приборов является формирование диэлектрических пленок. Диэлектрические пленки являются основным конструктивным элементом тонкопленочных конденсаторов, используются в качестве пассивирующих слоев на поверхности полупроводника, маскирующих слоев при вжигании омических контактов или ионной имплантации, защитных диэлектрических покрытий при формировании ионно-легированных слоев, при формировании субмикронной длины затвора. Практический интерес представляет анализ влияния различных технологических факторов, в том числе фотонного отжига [1], на структуру диэлектрических пленок, полученных низкотемпературными методами. В настоящей работе анализ структуры пленок $SiO_2$ проводился методами ИК-спектроскопии пропускания и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). В качестве образца МНПВО использовался германий.

Пленки $SiO_{2пх}$ формировались методом плазмохимического осаждения в индуктивно-связанной плазме на установке Sentech SI 500 D при температуре 200 $^0$C. Процесс осаждения пленок производился при вакууме не хуже $5\cdot10^{-2}$ мм рт. ст.

При формировании пленок $SiO_{2сил}$ окислением моносилана кислородом на установке «Оксин» в качестве прекурсоров использовались моносилан и кислород, газоносителем является аргон. Расходы газов при росте пленок $SiO_2$ составили 130 *sccm* моносилана, 126 *sccm* кислорода и 13 *sccm* аргона. Процесс проводился при температурах 250-350 $^0$C. Показатель преломления пленок $SiO_2$, выращенных при 350 $^0$C, составил 1.44-1.45.

Спектры ИК-пропускания пленок $SiO_2$, полученных различными методами, представлены на рисунке 1. В качестве эталонных использовались пленки $SiO_2$, полученные термическим окислением кремния в хлорсодержащей среде (T=1050°C). Толщины слоев $SiO_2$ во всех трех случаях составили величину ≈0,4 мкм.

Из анализа основной полосы пропускания в области 1060 -1090 см$^{-1}$, связанной с валентными колебаниями связей Si-O, следует, что пленки, полученные плазмохимическим методом, являются более качественными по сравнению с пленками, полученными окислением моносилана кислородом (полуширина полосы, положение минимума пропускания, интенсивность полосы).

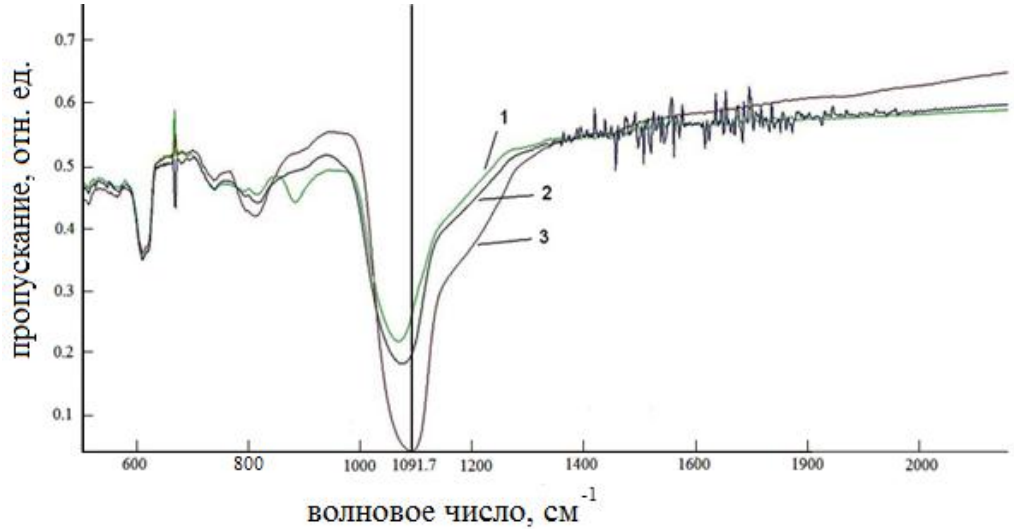



Рис. 1. Спектры пропускания диэлектрических пленок $SiO_2$ на кремниевой подложке, полученных различными методами: *1*– $SiO_{2сил}$; *2* – $SiO_{2пх}$; *3* – $SiO_{2терм}$

По данным ИК-спектроскопии МНПВО непосредственно после нанесения пленок $SiO_{2\ сил}$ в спектрах МНПВО наблюдается интенсивная полоса отражения в области ~ 3500 см$^{-1}$, характерная для адсорбированных молекул и гидроксилов в оксиде. Существование в пленке $SiO_{2\ сил}$ воды подтверждается наличием в спектре полосы отражения в области 1640 см$^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями молекулярно адсорбированной воды. Плечо в области 940 см$^{-1}$, появляющееся в спектрах МНПВО после выдержки образцов Ge-$SiO_{2\ сил}$ на воздухе, обусловлено деформационными колебаниями групп Si-OH. Большая интенсивность полосы отражения в области OH-спектра указывает на высокую степень пористости пленок. В пленках $SiO_{2сил}$ наряду с пористостью высока степень деформации связи Si – O.

Как следует из рисунка 1, в спектрах ИК-пропускания пленок $SiO_{2сил}$ наблюдается полоса пропускания в области 883 см$^{-1}$, обусловленная дефицитом по кислороду ($Si_2O_3$). При использовании фотонного отжига появляется возможность управления структурой пленок $SiO_2$, в том числе устранением дефицита по кислороду. Для импульсной оптической обработки использовалась установка высокотемпературного фотонного отжига As-One. Отжиг проводился при температуре 500 $^{O}$C в течение 10 минут. После отжига в спектрах ИК-пропускания исчезает полоса пропускания в области 883 см$^{-1}$, обусловленная дефицитом по кислороду. Фотонный отжиг пленок $SiO_{2сил}$ приводит также к уменьшению деформаций связей Si – O.

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

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO НА ЗАРОДЫШЕВЫХ СЛОЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ SILAR

*Семенова А.А., Лашкова Н.А., Максимов А.И., Мошников В.А.*

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

anastassiyan@mail.ru

Для обеспечения питания маломощных схем в настоящее время разрабатываются пьезоэлектрические наногенераторы – устройства, преобразующие рассеянную механическую энергию в импульсы электрического тока [1]. Такие устройства относятся к источникам возобновляемой энергии.

В качестве активной части ПЭНГ выступают пьезоэлектрики – диэлектрические и широкозонные полупроводниковые материалы с отсутствием в их кристаллической структуре центра симметрии. Преимущественно используются неорганические материалы, поскольку в органических быстрее происходит температурная и механическая деградация материала.

Одним из материалов, представляющих наибольший интерес для формирования активной части пьезоэлектрических наногенераторов, является оксид цинка ZnO – широкозонный пьезополупроводник *n*-типа электропроводности ($E_g$ = 3.36 эВ) [2]. Преимуществами использования данного материала являются экологическая безопасность, термическая стабильность, а также возможность использования на высоких и сверхвысоких частотах.

Активной частью таких ПЭНГ являются одномерные структуры ZnO. Для улучшения адгезионных свойств наностержней, а также их преимущественной ориентации перпендикулярно подложке используются зародышевые слои.

В данной работе в качестве зародышевого слоя использовались тонкие пленки ZnO, полученные методом SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), заключающемся в последовательном погружении подложки в соответствующие растворы: протекание процессов адсорбции и химической реакции в исходном растворе (шаг 1), протекание реакции в водной среде и удаление избыточных продуктов реакций (шаг 2).

Прекурсорами для первой стадии синтеза выступал раствор $ZnSO_4$ и NaOH при различной концентрации ионов $Zn^{2+}$. Синтез проводился при температуре 90°C с количеством циклов 3-20 раз.

Реакции, протекающие на поверхности подложки в процессе синтеза, можно записать в виде:

$$ZnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2SO_{4\,(V)} \qquad (1)$$

$$Na_2ZnO_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2NaOH \qquad (2)$$

В процессе реакции в исходном растворе (реакция 1) образуется водорастворимый цинкат натрия, который в водной среде (реакция 2) разлагается с образованием поликристаллов ZnO.

Также для проведения синтеза использовался раствор, содержащий цинк-аминный комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ с различной концентрацией прекурсоров. Температура, используемая в процессе синтеза, составляет 93°C, количество циклов составляло 3-20.

В процессе синтеза происходит разложение цинк-аминного комплекса в водной среде с последующим образованием гидроксида цинка (реакция 3):

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^{+} + OH^{-} \qquad (3)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2 \qquad (4)$$

При повышенных температурах в воздушной атмосфере происходит переход с образованием твердой фазы оксида цинка (реакция 5):

$$Zn(OH)_{2\,(S)} + O_{2\,(V)} \rightarrow ZnO_{\,(S)} + H_2O + O_{2\,(V)} \qquad (5)$$

На полученных зародышевых слоях проводилось формирование наностержней ZnO методом гидротермального синтеза (ГТС) [3]. Гидротермальный метод основан на растворении в воде и водных растворах при высоких температурах и давлениях веществ, практически нерастворимых в обычных условиях.

В данной работе источником катионов цинка служил шестиводный нитрат цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Для создания буферного раствора и обеспечения возможности проведения ГТС при относительно низких температурах (менее 100°C) использовался раствор гексаметилентетрамина (HMTA) с концентрацией 25 мМ. Для управления морфологией наностержней были использованы такие поверхностно-активные вещества (ПАВ), как полиэтиленимин PEI ($(C_2H_4NH)_n$), цистеин ($C_3H_7NO_2S$), поливинилпирролидон PVP ($(C_6H_9NO)_n$), олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$). Синтез проводился в термостате при T=85°C в течение 60 мин.

Исследование морфологических особенностей полученных образцов проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ TESCAN MIRA LMU). Электрофизические свойства наноструктурированных покрытий исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ NTEGRA Therma NT-MDT).

Литература:

1. Wang X. 2012 Nano Energy 1 13

2. Klingshirn C. F., Meyer B. K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. 2010 Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Applications (Berlin: Springer). p. 374.

3. Лашкова Н.А., Максимов А.И., Рябко А.А. и др. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов // ФТП. 2015. Т.50 (9). с.1276 – 1282.

# АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА В РЕАКЦИИ СО СТАБИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

*Сигаева А.К., Одарюк И.Д.*

Донецкий национальный университет

annasigaeva14@gmail.com

В последнее время производные тиазола привлекают внимание исследователей не только как объект изучения химических свойств, реакционной способности, но также в качестве перспективных веществ для получения биологически активных препаратов и лекарственных средств. Изучение соединений данной группы показало, что производные тиазола обладают разносторонним действием на организм человека. Варьируя заместителями, связанными с тиазольным циклом, можно получить соединения, проявляющие различные виды биологической активности. До сих пор антиоксидантные свойства соединений тиазольного ряда остаются малоизученными. Поэтому определение антиоксидантной активности производных тиазола, разработка методов и подходов, позволяющих устанавливать данный параметр, представляют широкий интерес для разработки новых лекарственных препаратов и является перспективным направлением исследований.

В работе исследован антирадикальный эффект дигидроксифенилтиазолов и выполнено сравнение его с их структурным аналогом пирокатехином в реакции ингибированного окисления 2,2′-азино-бис-(3-этилбензтиазолин)-6-сульфоновой кислоты (ABTS). Объекты исследования: четыре производных 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола и пирокатехин.

Используемый в работе подход, основан на ингибировании накопления катион-радикала ABTS при окислении последнего персульфатом калия в присутствии антиоксиданта. Если в реакционной системе нет ингибитора, то катион-радикал сразу накапливается, что фиксировали по увеличению оптической плотности при 417 нм. При введении в реакционную смесь дигидроксифенилтиазола или пирокатехина происходит быстрое восстановление катион-радикала до исходного ABTS. То есть, пока в реакционной смеси присутствует ингибитор ABTS не расходуется, вследствие чего на кинетических кривых накопления катион-радикала появляются периоды индукции (τ). Их длительность зависит от концентрации антиоксиданта, начальных концентраций ABTS и $K_2S_2O_8$.

Из периода индукции можно рассчитать стехиометрический коэффициент ингибирования ($f$), который характеризует число радикалов $ABTS^{\bullet+}$, расходующихся на одну молекулу ингибитора, а значит его можно использовать в качестве параметра антиоксидантной способности. Коэффициент $f$ можно рассчитать по формуле:

$$\tau = \frac{f \cdot [InH]}{V},$$

если зависимость периода индукции (τ) от концентрации ингибитора ([InH]) линейна. Действительно для изученных антиоксидантов наблюдаются линейные зависимости между количеством введенного антиоксиданта и периодом индукции (рисунок 1).

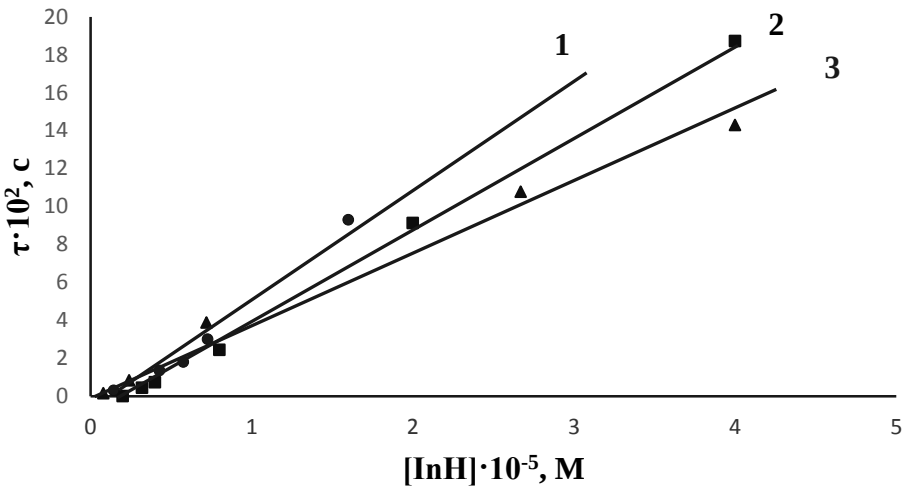



Рис. 1. Зависимость периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта в реакции окисления ABTS персульфатом калия. Фосфатный буфер, pH=7.4, T=298K; 1 - соединение III, 2 - соединение IV, 3 - соединение II.

Значения стехиометрических коэффициентов ингибирования для дигидроксифенилтиазолов отличаются несильно и находятся в пределах 1,9-2,8, а для пирокатехина величина $f$ составляет 1,6.

Учитывая, что ранее для этих соединений была обнаружена антиоксидантная активность в реакции железоиндуцированного окисления Твин-80, антимикробный эффект, относительно низкая токсичность, они являются перспективными соединениями при использовании в качестве медицинских препаратов.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ АЦИДОЛИЗА ЭПИХЛОРГИДРИНА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИМЕТИЛАНИЛИНОВ

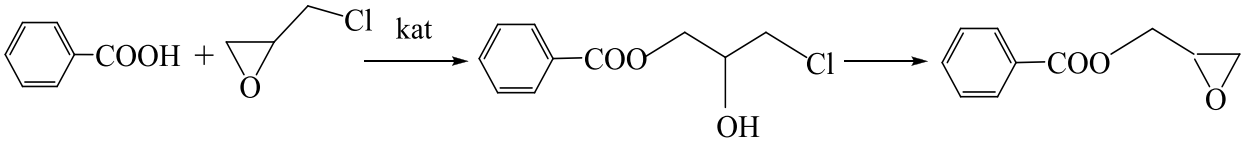
*Синельникова М.А., Швед Е.Н., Оврамко Н.А.*

Донецкий национальный университет

Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса

maryna_synel@mail.ru

Особое значение в химии оксиранов имеют реакции нуклеофильного раскрытия эпоксидного цикла протонодонорными нуклеофилами, в частности, карбоновими кислотами, которые рассматриваются как модельные при изучении биологически активных систем и сложных процессов отверждения эпоксидных смол. Одними из эффективных катализаторов реакции ацидолиза эпихлоргидрина являются третичные амины:




Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой в присутствии жирноароматических третичных аминов.

В качестве катализатора реакции выбрана серия замещенных N,N-диметиланилинов, значение $pK_a$ которых меняется в широком диапазоне ($R\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2$, где $R$ – $H$, 4-$CH_3$, 4-$OCH_3$, 4-$Br$, 4-$NO$, 4-$NO_2$). Кинетика реакции изучена в избытке эпихлоргидрина в интервале температур $40 \div 70^0$C. Процесс контролировали по изменению концентрации бензойной кислоты методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

В результате кинетических исследований реакции определен нулевой порядок реакции по бензойной кислоте, причем в случае катализа низкоосновными N,N-диметиланилинами ($pK_a$<3) нулевой порядок по кислоте устанавливается после 20%-й степени конверсии. Установлено, что порядок реакции по катализатору близок к первому и понижается с уменьшением $pK_a$ аминов. Показано, что реакция чувствительна к изменению заместителя в бензольном ядре N,N-диметиланилина: введение електронодонорних заместителей увеличивает эффективность катализа. Установлено, что каталитический ацидолиз имеет низкую чувствительность к основности N,N-диметиланилинов. На основе полученных кинетических данных предложена схема катализа реакции ацидолиза эпихлоргидрина карбоновими кислотами в присутствии низкоосновных третичных аминов.

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНЗОАТОВ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ В РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

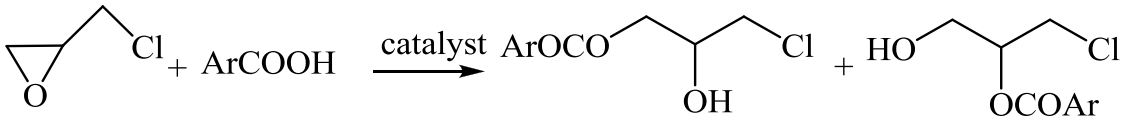
*Синельникова М.А., Швед Е.Н., Степук В А., Мищенко К.А.*

Донецкий национальный университет

Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса

maryna_synel@mail.ru

Реакция оксиранов с гидроксилсодержащими реагентами применяется в синтезе лекарственных препаратов, эпоксидных смол и материалов на их основе, которые обладают высокими эксплуатационными свойствами и применяются в медицине, электронике. Эффективными катализаторами реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла являются третичные амины, галогениды тетраалкиламмония:




(1)

В литературе представлено несколько концепций механизмов реакции (1), катализируемой органическими основаниями. Одной из гипотез объяснения каталитического действия аминов и галогенидов тетраалкиламмония является образование в ходе процесса промежуточной соли – карбоксилата тетраалкиламмония.

Целью данной работы является изучение каталитической активности бензоатов тетраалкиламмония в реакции раскрытия оксиранового цикла нуклеофильными реагентами. В качестве нуклеофильных реагентов выбрана серия бензойных кислот (R = 2-$CH_3$, 3-$CH_3$, 2-*Cl*, 2-*Br*, *H*, 2-$NO_2$, 3-$NO_2$) с эпихлоргидрином в присутствии предварительно синтезированных из этих же кислот бензоатов тетраэтиламмония. Кинетика реакции (1) изучена в избытке эпихлоргидрина в интервале температур $30 \div 60^0$C. Процесс контролировали по изменению концентрации кислотного реагента методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

Установлено, что реакция (1) при катализе бензоатами тетраэтиламмония имеет нулевой порядок по бензойным кислотам и первый по катализатору, что согласуется с данными, полученными при катализе галогенидами тетраэтиламмония. Реакция имеет низкую чувствительность к природе аниона в бензоатах. Каталитическая активность галогенидов и бензоатов сопоставима, что подтверждает справедливость гипотезы о промежуточном образовании в ходе реакции бензоатов тетраалкиламмония как истинных катализаторов реакции. Рассчитаны активационные параметры реакции (1). Показано, что данная реакционная серия характеризуется аддитивностью эффектов перекрестно варьируемых структурных и температурных факторов.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ ДВИЖЕНИЯ КАПЛИ ВОДЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ШЛАКОВОГО ПОЛЯ

*Синицын Н.Н., Прокопьева Д.С.*

Череповецкий Государственный Университет

sinitsyn@chsu.ru , 1109dasha.pro94@mail.ru

При проектировании сложной оросительной системы возникает задача размещения распылителей таким образом, чтобы добиться максимальной эффективности их работы. При необходимости обеспечения равномерного орошения какой-либо поверхности, максимальная равномерность будет достигаться при выполнении следующих условий: вся заданная поверхность смачивается жидкостью, т.е. перекрывается факелами; взаимное наложение факелов на уровне орошаемой поверхности минимально; количество жидкости, выпадающее на орошаемую поверхность минимально.

Эти условия соответствуют минимальному значению коэффициента избыточного орошения $\xi$, представляющего отношение суммарной площади факелов всех распылителей $S_ф$ к площади орошаемой поверхности $S_{ор}$ [1]:

$$\xi = \frac{S_{\text{ф}}}{S_{\text{ор}}}.$$

Для орошения площадей больших размеров, независимо от формы площади, возможны два простых способа расстановки распылителей: в узлах прямоугольной сетки со сторонами $a = 2r_{\text{ф}}cos\varphi$ ; $b = 2r_{\text{ф}}sin\varphi$ и в вершинах равнобедренных треугольников с основанием $d = 2r_{\text{ф}}sin\varphi$ и высотой $h = 2r_{\text{ф}}cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$ (рис.1 [1]).

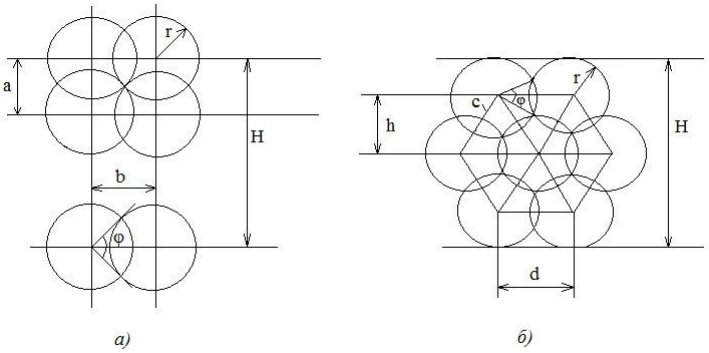



Рис.1 Расчетные схемы размещения распылителей для образования совокупного факела. а) прямоугольная расстановка; б) шахматная расстановка.

На каплю, движущуюся в газовом потоке, действует сила аэродинамического сопротивления $\overrightarrow{P_c}$ и сила тяжести $\overrightarrow{P_{\text{в}}}$:

$$\overrightarrow{P_{\text{с}}} = \frac{1}{2}c_m f \rho_{\text{г}}(\overrightarrow{W} - \overrightarrow{V})|\overrightarrow{W} - \overrightarrow{V}|;$$

$$\overrightarrow{P_в} = \vec{g}m\,,$$

где $c_m$ - коэффициент аэродинамического сопротивления капли; $f = \frac{\pi\delta^2}{4}$ - площадь миделева сечения частицы (капли); $\rho_г$ - плотность газового потока; $\vec{V}, \overrightarrow{W}$ - соответственно скорости движения капли и газового потока; $\vec{g}$ - вектор ускорения свободного падения (рис.2).

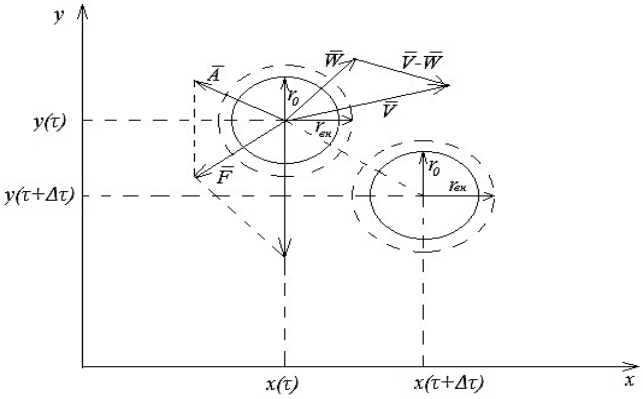



Рис.2 Схема к расчету траектории движения капли воды в газовом потоке.

$r_0$ - радиус капли; $\overrightarrow{W}, \vec{V}$ - ректоры скоростей газа и капли; $\vec{A}, \vec{P}, \vec{F}$ - силы аэродинамического сопротивления, тяжести и инерции соответственно; $\tau$ - время; $r_{пл}$ - внешний радиус приведенной пленки.

Движение одиночной капли воды в проекциях в двухмерной системе координат задается уравнениями:

$$\begin{cases} m\frac{dV_x}{d\tau} = \frac{c_m f \rho_г}{2}(W_x - V_x)\sqrt{(W_x - V_x)^2 + (W_x - V_x)^2} \\ m\frac{dV_y}{d\tau} = \frac{c_m f \rho_г}{2}\left(W_y - V_y\right)\sqrt{\left(W_y - V_y\right)^2 + \left(W_y - V_y\right)^2} - mg \end{cases} \quad (1)$$

где $V_x$, $V_y$ - проекции скорости движения капли; $W_x$, $W_y$ - проекции скорости движения газового потока; $c_m = f(Re)$ - коэффициент аэродинамического сопротивления капли, определяемый в зависимости от значения критерий Рейнольдса.

Траектории капель воды в потоке газа позволяют спрогнозировать площадь орошения поверхности в зависимости от влияния скорости ветра на промышленной установке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пажи Д.Г., Галустов В.С.* Основы техники распыливания жидкостей. – М.: Химия, 1984. 254с.

2. *Полеводова Л.А.* Расчет траекторий движения капли воды с учетом фазовых переходов в системе газоочистки кислородного конвертера. / *Н.Н.Синицын, Л.А.Полеводова.* // Вестник Воронежского государственного технического университета. – Воронеж, ВГТУ-2007.-т.3-№6-С.160-164.

# РАДИКАЛЬНЫЙ ЦЕНТР И СПИНОВАЯ ПЛОТНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

*Ситников В.Н.* [1], *Чернова Е.М.* [1], *Орлов Ю.Д.* [1], *Туровцев В.В.* [1,2]

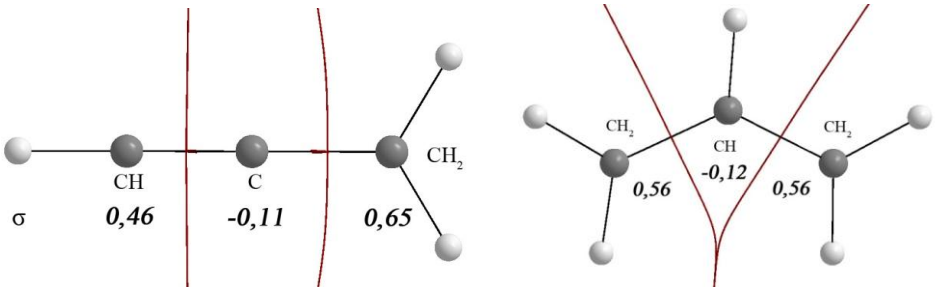
[1]Тверской государственный университет

[2]Тверской государственный медицинский университет

Chernova_elena_m@mail.ru

Многие природные и технологические процессы представляют собой цепные реакции, промежуточными продуктами которых являются свободные радикалы ($R^{\bullet}$). Выход и вид конечных продуктов таких реакций сильно зависят от структуры реакционного центра $R^{\bullet}$. Как правило, в радикалах реакционный центр совпадает с радикальным центром – фрагментом с высокой долей локализации плотности неспаренного электрона (спиновая плотность). Квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM) позволяет изучить все электронные свойства радикального центра.

Спиновая плотность делокализована по всему радикальному центру. В особом виде это характерно для фрагментов, включающих кратные связи. Разрыв связи примыкающей к кратной, приводит к существенному перераспределению электронной плотности в возникающих фрагментах и к изменению всех интегральных электронных параметров.




**а** **б**

На рисунке представлены распределения спиновой плотности по атомным группам для пропаргила (а) и аллила (б), которые могут быть представлены следующими резонансными и каноническими формами

$$CH{\equiv}C\text{-}C^{\bullet}H_2 \leftrightarrow CH \cong C \simeq CH_2 \leftrightarrow C^{\bullet}H{=}C{=}CH_2), \qquad (а)$$

$$(CH_2{=}CHC^{\bullet}H_2 \leftrightarrow CH_2 \simeq CH \simeq CH_2 \leftrightarrow C^{\bullet}H_2\text{-}CH{=}CH_2) \qquad (б)$$

Из представленных результатов можно сделать вывод о наличии двух реакционных центров, по которым может пойти химическая реакция. Аналогичное рассмотрение произведено для других алифатических сопряженных радикалов.

# СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ L-АРГИНИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*Скворцов И.А., Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Крутов П.Д.*

Ивановский государственный химико-технологический университет

ivanskvortsov@mail.ru

В качестве объекта исследования был выбран L-аргинин – условно незаменимая аминокислота, имеющая два основных центра: амино- и гуанидиновую группу. Аминокислота является одним из ключевых метаболитов в орнитиновом цикле, субстратом NO-синтаз в синтезе оксида азота NO [1], входит в состав кардиологических препаратов и препаратов для больных ВИЧ. Поэтому, для данного модельного соединения имеет место изучение его термодинамических свойств.

В литературе имеется большое количество данных по константам ступенчатой диссоциации L-аргинина, работы выполнены при разных температурах и значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. В связи с этим в нашей работе был проведен критический анализ данных, в частности: пересчитали значения величин $pK_1$, $pK_2$, $pK_3$ на нулевую ионную силу, провели графическую обработку по уравнению:

$$pK^c = pK^o - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} + \delta \cdot I \qquad (1)$$

и приняли наиболее вероятные значения термодинамических констант диссоциации выбранной аминокислоты.

На рис. 1 представлена диаграмма равновесий в водном растворе L-аргинина, построенная на основании расчетов равновесного состава растворов кислоты при различных значениях pH с использованием программы RRSU [2].

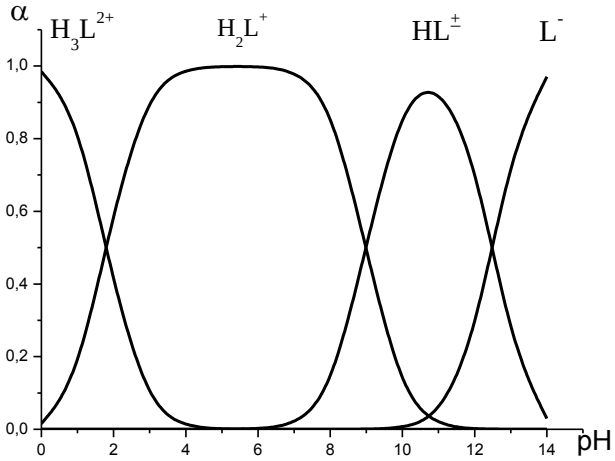



Рис.1 Диаграмма равновесий в водном растворе L-аргинина при T=298,15K и I=0.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования L-аргинина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения в воде и в водных растворах КОН при температуре 298.15 К.

В работе использовали препарат L-аргинина марки «х.ч». Чистоту реактивов определяли потенциометрическим титрованием. Она составляла 99.7-99.9%.

Измерения теплот растворения кристаллического L-аргинина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде и теплоте нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Энтальпии ступенчатой диссоциации были определены ранее в нашей лаборатории.

Расчет стандартных энтальпий образования кристаллической аминокислоты и продуктов ее диссоциации проводился с помощью двух независимых методик. По их результатам было получено наиболее вероятное среднеарифметическое значение.

Значения стандартных энтальпий образования L-аргинина и продуктов его диссоциации в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии данной аминокислоты, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах этого соединения.

1. Andrew, P.J. Enzymatic function of nitric oxide synthases // Cardiovascular Research. – 1999. – V. 43. - №. 3. – P. 521–531. DOI:10.1016/S0008-6363(99)00115-7. PMID 10690324.
2. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. “Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах”. М.: Наука, 1964, с.235.

# 1,5-ВОЛЬТОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПАРЫ Na-CuS

*Слободян Э.П., Могила Т.Н., Полищук Т.Б., Линник Д.С.*

Донецкий национальный университет, г. Донецк

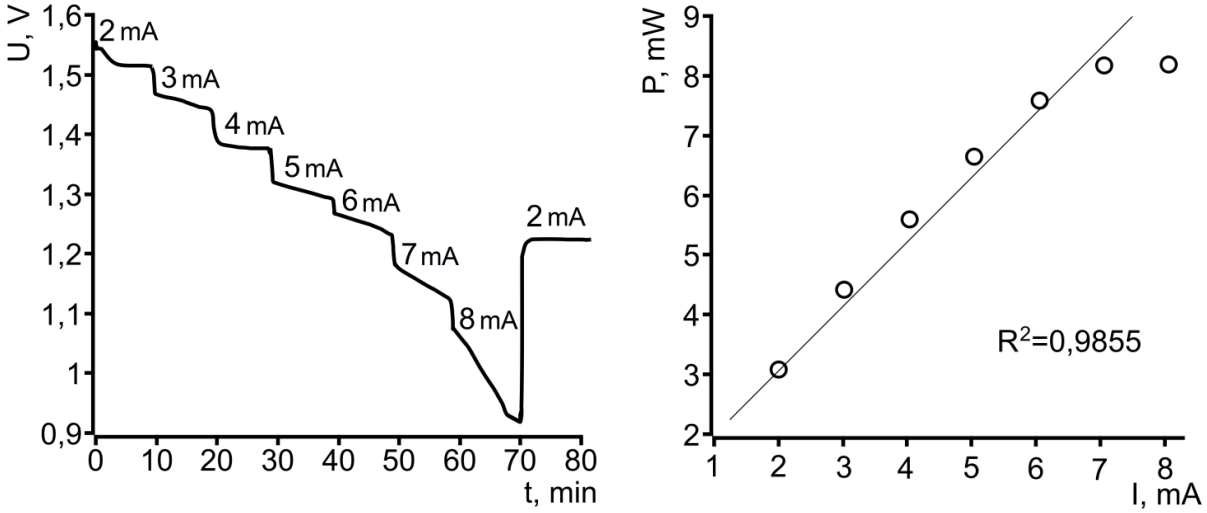
tb_polischuk@mail.ru

Несмотря на быстрые темпы внедрения литиевых первичных источников тока в бытовые устройства, львиную долю рынка занимают менее эффективные щелочные цинк-металлоксидные гальванические элементы. Низкие удельные показатели гальванических элементов с щелочным электролитом связаны не только с высокой молекулярной массы окислителей ($HgO$, $PbO_2$, $Ag_2O$), но и низкой степенью их восстановления ($MnO_2$, $NiOOH$). Замена цинка металлическим литием приводит к увеличению емкости анода с 825 до 3860 mAh/g и глубины восстановления оксидов поливалентных металлов. Однако, увеличивается также и потенциал системы с 1,55 до 3,34 В, что является недопустимым значением для данного класса источников тока. В качестве окислителей применяют оксиды и сульфиды железа, меди, свинца и висмута. Существенным недостатком данных систем является не только высокая стоимость лития и его прекурсоров, но большая разница между значениями напряжений рабочего и холостого хода. Поэтому, актуальным направлением исследований является поиск новых систем с иными анодными материалами, в частности с металлическим натрием. Такая модернизация приводит к незначительному снижению рабочего напряжения, однако существенного снижения удельных энергетических показателей не происходит т.к. емкость натрия составляет 1165 mAh/g или 1130 mAh/cm$^3$ (2080 mAh/cm$^3$ для лития). Не менее важным является стоимость металлического натрия, который дешевле лития более чем в 70 раз.

За период последних пяти лет появился ряд работ, посвященных исследованию натрий-пиритных систем. Если же в системах литий-пирит рабочее напряжение составляло 1,5-1,7 В в зависимости от размера частиц окислителя и нестехиометричности его состава, то в случае замены лития натрием происходит заметное снижение данного показателя до 1,2 В. Рабочее напряжение электрохимической пары натрий – сульфид меди несколько выше и составляет примерно 1,5 В, однако данные системы являются малоизученными. Основное внимание было уделено синтезу не столь наноструктурированным образцам сульфида меди, а составам с нестиохеметрическим соотношением Cu:S из-за высокой проводимости.

Полученный сжиганием в парах серы металлической меди соответствующий сульфид был исследован методом рентгенофазового анализа. Установлено, что образец представляет собой двухфазную систему, состоящую из сульфида меди (II) структуры ковеллина и сульфид

меди (I) структуры дигенита. Последний же обладает большей проводимостью, нежели ковеллин и халькозин ($Cu_2S$). Разрядные характеристики изучали для систем с массой катодного материала 1 г и толщиной слоя 1,5 мм. Повышенная масса окислителя необходима для исключения влияния падения напряжения с увеличением степени восстановления на общее значение падения напряжения с увеличением нагрузки. На рис. 1 (а) представлена кривая падения напряжения, где можно отчетливо увидеть, что крутизна разрядной кривой батареи увеличивается с повышением тока разряда. В тоже время само падение напряжения изменяется линейно в момент увеличения нагрузки и составляет примерно 0,03 – 0,04 В. Интегральная мощность батареи в ходе разряда изменяется линейно с увеличением нагрузки (рис.1 (б)). Данная зависимость говорит о том, что активность катодного и анодного материалов высока и не является лимитирующим процессом скорости электрохимического процесса. Отклонение от линейности данной зависимости происходит лишь при высоких токах и лимитирующим фактором является внутренне сопротивление батареи. Дальнейшее увеличение нагрузки не приводит к увеличению отдаваемой мощности, максимальное значение которой составляет 8,5 mW.




а б

Рис.1 Разрядная характеристика батареи Na-CuS

Разрядные кривые систем характеризуются повышенным начальным напряжением около 2 В, а рабочее напряжение батареи составляет 1,39 В. Потенциальное плато характеризуется диапазоном напряжения от 1,4 до 1,2 В. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что данная электрохимическая пара может применяться в 1,5-вольтовых натриевых источниках тока.

# RAMAN SPECTROSCOPY OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON LAYERS FUNCTIONALIZED WITH SILVER

*Smerdov R.S.* [1], *Spivak Yu.M.* [2]
[1]Saint-Petersburg Mining University
[2]Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”
rs_smerdov@rambler.ru

Porous silicon (PS) and composite nanostructures based on it are of great interest in such areas of science and technology as micro-, nano- and optoelectronics, targeted drug delivery and gas sensors technology [1-3]. Raman spectroscopy was successfully used to characterize both amorphous and microcrystalline silicon [4]. The Raman shift in this case ranges from 521 $cm^{-1}$ to 480 $cm^{-1}$ (transverse optical TO-mode) for crystalline and amorphous silicon, respectively. If the structure of porous silicon (PS) is similar to crystalline (c-Si) or amorphous (a-Si), the corresponding Raman spectra will be close to that for crystalline or amorphous silicon.

Reduction of the spatial translational symmetry according to the Cardona theory leads to the possibility of detecting by the method of Raman spectroscopy modes, which are not observed in a single-crystal material. The Cardona formula allows us to estimate the size of nanocrystallites present in the structure of the material. [4].

This study presents the results of Raman spectroscopy in silver-functionalized PS samples. The mechanisms of the influence of functionalizing silver nanoparticles on the structure and the properties of the por-Si/Ag composite material are considered, original results are presented and interpretation of the por-Si/Ag spectra is proposed. Samples of PS were obtained by electrochemical anodic etching, silver particles were deposited on the surface of PS by cathodic electrochemical deposition from an electrolyte based on a water-alcohol solution of silver nitrate. The technological part of this work was carried out in the UNL "Nanomaterials" (Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI").

According to Cardona, the size of the microcrystalline silicon cluster ($d$, nm) can be approximately estimated by using the corresponding formula [5]. With an increase in the anodization time of the silicon matrix, a Raman peak shift of 521 $cm^{-1}$ is observed toward lower energies. Calculation of the porous silicon clusters dimensions according to the formula [5] leads to the values of 8 nm, 8 nm, 6.2 nm, 6.2 nm and 5.2 nm for the anodizing times of the silicon matrix of por-Si/Ag composite structures being 0.5 min, 1 min, 10 min, 20 min and 40 min respectively. Such a deformation of the crystalline structure of porous silicon, accompanied by a Raman peak shift of 521 $cm^{-1}$ toward low frequencies, is presumably due to the stretching effect due to deposition of silver nanoparticles in Si pores.

According to [6], the Raman spectra of silver nanoparticles and composite materials containing them exhibit low-frequency peaks whose existence is associated with mechanical vibrations of nanoparticles under the impact of visible, near-UV and near-IR radiation. According to Duval [6], the peak with a shift of ω is related to the nanoparticle diameter. Thus the value of the silver nanoparticle diameter turns out to be $d$ = 0.72 nm. The model assumes the existence of spherical and torsional vibration modes.

Precipitation of silver nanoparticles leads to deformation of the crystal lattice of silicon, accompanied by the appearance of Raman peaks uncharacteristic of crystalline silicon, to the formation of silicon nanocrystallites, accompanied by a shift in the peak corresponding to a wave number of 521 $cm^{-1}$ (the calculation of the characteristic dimensions of which was carried out by using the Cardona theory [2]) as a function of the silicon matrix anodization time, to the formation of silver nanoparticles with a diameter of 0.72 nm on the surface of the silicon matrix. Anodizing time gain of PS layers leads to an increase in surface development, thickness of the porous layer, and a slight increase in the pore diameter.

**References**

1. Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions / Yu. M. Spivak, S. V. Mjakin, V. A. Moshnikov et al. // J. of Nanomaterials. – 2016. – V. 2016. – 8 p.
2. Morphological Feature Analysis of the Prospective Combined Gas Sensitive Sensor Elements / S. S. Nalimova, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov, et al. // Smart Nanocomposites. – 2014. – V. 5, N 1. – 5 p.
3. UV-Vis Band-Stop Filter Based on Plasmon Resonance for Fluorescent Microscopic Applications / R.S. Smerdov, V.V Loboda., Yu. M. Spivak, V.A. Moshnikov // St. Petersburg State Polytechnical University Journal Computer Science. Telecommunications and Control Systems. – 2016. – V. 3(247). – P. 13 – 20.
4. Feng, Z., Tsu, R . Porous Silicon / Z. Feng, R. Tsu. – Singapore: World Scientific Publishing, 1994. – 488 p.
5. M. Cardona. Folded, confined, interface, surface, and slab vibrational modes in semiconductor superlattices // Superlattices and Microstructures. – 1989. – V. 5. – N 1. – P. 27 – 42.
6. E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – N 19. – P. 2052 – 2055.

# СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ САРКОЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Смирнова Д.К., Лыткин А.И.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, hcc@isuct.ru

Аминокислоты относятся к биологически активным веществам, которые используют в качестве модельных соединений белков при изучении различных биохимических процессов. Каждая молекула аминокислот обладает боковыми радикалами, различающимися по наличию в их структуре заряженных, полярных или гидрофобных групп. Важную роль в биохимических процессах, протекающих в жидких средах, играют гидрофобные взаимодействия.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран саркозин. Саркозин, также известный как N-метилглицин – это метаболит глицина. Он обладает теми же свойствами, что глицин и D-серин, хотя его воздействие и слабее. Приём саркозина может облегчить симптомы депрессии и шизофрении, а также улучшить мыслительный процесс. Организм усваивает его лучше, чем D-серин, который, тем не менее, тоже можно использовать в борьбе с теми же состояниями

Определены тепловые эффекты растворения кристаллической аминокислоты в воде и в растворах гидроксида калия при 298,15К прямым калориметрическим методом. В работе использовали использовали препарат саркозин марки «х.ч» содержание основного вещества 98,5%.Исследуемое вещество перед взятием навесок высушивали при температуре 110$^{o}$С. Измерения теплот растворения кристаллического саркозина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура-время. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Согласование экспериментально полученных теплот растворения $KCl_{(к)}$ в воде с наиболее надежными литературными данными свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Рассчитаны стандартные энтальпии образования саркозина и продуктов его диссоциации в водном растворе, они являются ключевыми величинами в термохимии саркозина, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в растворах этого соединения; приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополнят банк термохимических данных для аминокислот.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМА (III) С ЭДТА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Соболева Ю. О., Агеенко Е. И., Николайчук П. А.*

ФБГОУ ВО «Челябинский государственный университет»

npa@csu.ru

Реакция взаимодействия хрома с ЭДТА широко используется в аналитической химии для определения как хрома (III), так и хрома (VI) [1]. Механизм этой реакции достаточно сложный, и на скорость реакции оказывают влияние концентрации как исходных веществ, так и продуктов. Реакция может быть использована для постановки лабораторной работы по химической кинетике для студентов химических специальностей [2]. В работе [2] определяется лишь частный порядок реакции по хрому (III) при различных pH. В данной работе методика выполнения эксперимента изменена таким образом, что частные порядки по хрому (III), ЭДТА и водороду определяются одновременно, а также исследовано влияние температуры и катализатора на кинетику реакции. Комплекс хрома (III) с ЭДТА окрашен в ярко-фиолетовый цвет, что позволяет комфортно наблюдать за ходом реакции с помощью фотометрического метода.

Для исследования были приготовлены растворы хрома (III) с концентрациями 0,5, 1, 1,5 и 2 $^{г}/_{л}$ из навески сульфата хрома и растворы ЭДТА с концентрациями 0,05 и 0,1 $^{моль}/_{л}$ из фиксанала. Реакционная смесь готовилась следующим образом: к 25 мл раствора ЭДТА добавлялось на выбор по 0,5 мл воды, 2 М раствора HCl, 3М или 6М раствора NaOH для доведения pH до определённых значений, затем приливалось 5 мл раствора хрома (III). Всего было подготовлено 32 смеси с различными исходными концентрациями реагентов. Реакционная смесь помещалась в кювету с длиной оптического пути 10 мм, и измерялась оптическая плотность раствора при длине волны 540 нм относительно дистиллированной воды с помощью фотоколориметра КФК-2 через каждые 30 секунд в течение двух часов. Кинетические кривые строились по данным зависимостей оптической плотности от времени.

Для каждой из реакционных смесей по угловому коэффициенту начального линейного участка кинетической кривой было определено значение скорости реакции, и записано выражение закона действующих масс [3]. Полученная система и 32 уравнений с 4 неизвестными (частные порядки реакций и константа скорости) была преобразована в систему из 4 нормальных уравнений с помощью метода наименьших квадратов [4] и затем решена по методу Крамера [5]. Получены значения частных порядков: по хрому (III) – 1,015, по ЭДТА – 1,005, по водороду – минус 0,809 и константа скорости $\lg k = -4{,}219$, что хорошо согласуется с данными работы [2] и кинетическим уравнением, соответствующим предложенному механизму реакции. Дополнительно были выбраны 8

реакционных смесей и составлена матрица полного факторного эксперимента [6], полученные сопоставимые значения.

Исследовано влияние температуры на скорость реакции. Реакционная смесь, состоящая из растворов хрома (III) с концентрацией 2 $^{г}/_{л}$, 0,1 $^{моль}/_{л}$ раствора ЭДТА при pH = 4,68 была исследована при температурах 25, 30, 35, 40 и 45 °C. По результатам вычислены температурный коэффициент Вант-Гоффа [7] ($\gamma$ = 3,282), энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса [8] ($E_A$ = 93500 $^{Дж}/_{моль}$, A = 1,363 $\cdot$ $10^{12}$) и параметры в уравнении Эйринга [9] ($\Delta H^{\ddagger}$ = 91000 $^{Дж}/_{моль}$, $\Delta S^{\ddagger}$ = –21,184 $^{Дж}/_{моль\ K}$). Исследовано каталитическое влияние ионов карбоната [10] на скорость реакции. Подтверждена зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.

Кинетический эксперимент хорошо воспроизводим, и может быть легко выполнен студентами. По результатам работы разработаны методические рекомендации к лабораторной работе.

## Список литературы


1. *Hamm, R. E.* Complex Ions of Chromium. IV. The Ethylenediaminetetraacetic Acid Complex with Chromium (III) // Journal of the American Chemical Society, 1953. Vol. 75. No 22. P. 5670 – 5672.
2. *Hedrick, C. E.* Formation of the Chromium-EDTA Complex: An undergraduate kinetics experiment // Journal of Chemical Education, 1965. Vol. 42. No 9. P. 479 – 480.
3. *Guldberg, C; Waage, P.* Studier over Affiniteten. I. Om den chemiske Affinitet // Forhandlinger I Videnskabs-selskabet I Christiania, 1864. P. 35 – 40.
4. *Adrain, R.* Research concerning the probabilities of the errors which happen in making observations, &c // The Analyst; or Mathematical Museum, 1808. Vol. 1. No 4. P. 93 – 109.
5. *Cramer, G.* Introduction à l'Analyse des lignes Courbes algébriques. Geneve, 1750. 680 p.
6. *Fisher, R.* The Arrangement of Field Experiments // Journal of the Ministry of Agriculture of Great Britain, 1926. Vol. 33. P. 503 – 513.
7. *van't Hoff, J. H.* Études de dynamique chimique. Amsterdam: Frederik Müller, 1884. 242 p.
8. *Arrhenius, S.* Über die Dissociationswärme und den Einfluss auf der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. Mit einem Holzschnitt // Zeitschrift für Physikalische Chemie. Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 1889. Vol. 4. No 1. P. 96 – 116.
9. *Eyring, H., Polanyi, M.* Über einfache Gasreaktionen // Zeitschrift für Physikalische Chemie. Abteilung B, Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie, 1931. Vol. 12. No 3. P. 279 – 311.
10. Agger, R. M., Hedrick, C. E. The effect of carbonate on the chromium (III)-EDTA reaction: An example of inorganic catalysis // Journal of Chemical Education, 1966. Vol. 43. No 10. P. 541 – 543.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ И СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Солоненко А.П.*

Омский государственный медицинский университет
annsolonenko@gmail.com

На сегодняшний день для использования в медицинской практике с целью восстановления твердых тканей человека предложено довольно большое число материалов на основе различных веществ. В их числе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_8H_2(PO_4)_6$, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, $Ca_2P_2O_7$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaSiO_3$. Препараты могут включать одно основное биоактивное вещество или совмещать несколько соединений с различными свойствами. С точки зрения повышения биоактивности кальцийфосфатных материалов перспективно формирование их композитов с силикатами кальция (СК), поскольку последние активно участвуют процессах репаративного восстановления и развития костной системы. В этой связи актуально установление условий формирования данных смесей для разработки простых способов их получения.

*Цель работы* - анализ процессов кристаллизации в системах $CaX_2$ - $M_2HPO_4$ / $M_3PO_4$ - $Na_2SiO_3$ - $H_2O$ для определения возможности и условий совместного осаждения фосфатов и силикатов кальция.

Теоретический анализ природы процессов фазообразования выполнен для открытых систем $CaX_2$ - $M_2HPO_4$ / $M_3PO_4$ - $Na_2SiO_3$ - $H_2O$, в которых X = $Cl^-$, $NO_3^-$, $CH_3COO^-$ и M = $NH_4^+$, $K^+$, $Na^+$. Считали, что в изучаемых средах смеси гидроксиапатита (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и СК могут быть получены по реакциям (1) и (2). В расчетах ожидаемая масса твердой фазы составляла 1, 2 и 3 г при содержании ГА в продукте 0 ÷ 100 мас.%, pH = 7.0 ÷ 14.0, t = 25 °C. Для малорастворимых соединений, которые могут образовываться в изучаемых системах, рассчитывали изменение величины энергии Гиббса в процессе их кристаллизации ($\Delta G$) [1].

$$10\ CaX_2 + 6\ M_2HPO_4 + 8\ MOH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\ MX + 6\ H_2O \qquad (1)$$

$$CaX_2 + Na_2SiO_3 \rightarrow CaSiO_3 + 2\ NaX \qquad (2)$$

Согласно расчетным данным в исследуемых системах во всем диапазоне изучаемых условий (исключая граничный состав $CaX_2$ - $Na_2SiO_3$ - $H_2O$, в котором отсутствуют фосфат-ионы) $\Delta G < 0$ для $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ и $CaCO_3$. pH начала образования СК близко в 8.5 единицам и слабо сдвигается в область меньших значений по мере повышения концентрации ионов $SiO_3^{2-}$ в реакционной среде (заданной массовой доли СК в твердой фазе и ожидаемого количества осадка). Осаждение $Ca(OH)_2$ вероятно при pH > 12. Для $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ и $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$ получены отрицательные значения $\Delta G$, однако их образование в изучаемых системах при заданном уровне pH маловероятно ввиду гидролиза солей при pH ≥ 7. Сравнение расчетных значений $\Delta G$

показало, что устойчивость ГА, СК и карбоната кальция (КК) друг относительно друга слабо изменяется при варьировании pH, расчетной массовой доли апатита в твердой фазе и ожидаемого количества осадка (рис.). Процесс кристаллизации ГА характеризуется наибольшими отрицательными значениями энергии Гиббса во всем диапазоне изучаемых условий. Образование СК и КК протекает с меньшей движущей силой, ввиду более высоких значений произведений растворимости данных соединений в сравнении с апатитом. При pH ≥ 12 осаждение $CaCO_3$ и $CaSiO_3$ характеризуется близкими величинами ΔG. Этим объясняется присутствие примеси КК в образцах $CaSiO_3$, полученных в воздушной атмосфере.

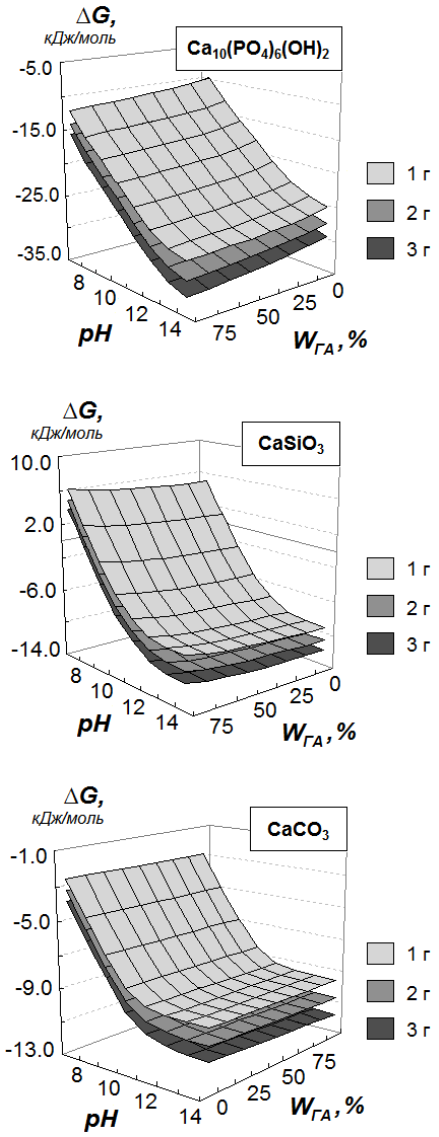



**Рис.** Диаграммы изменения энергии Гиббса кристаллизации солей кальция в системах $CaX_2$ - $M_2HPO_4$ / $M_3PO_4$ - $Na_2SiO_3$ - $H_2O$

По рис. видно, что концентрирование исходных реагентов в системах, необходимое для получения большего количества продукта, приводит к увеличению движущей силы процесса осаждения солей в результате нарастания степени пересыщения систем относительно каждого из соединений. Наибольшее влияние на значения ΔG оказывает кислотность среды (рис.), ввиду присутствия в составе осаждающихся солей анионов слабых многоосновных кислот ($PO_4^{3-}$, $SiO_3^{2-}$ и $CO_3^{2-}$), активная концентрация (доля) которых в растворе напрямую зависит от pH.

Таким образом, показано, что в исследуемых открытых системах $CaX_2$ - $M_2HPO_4$ / $M_3PO_4$ - $Na_2SiO_3$ - $H_2O$ наибольшей термодинамической устойчивостью обладает фаза $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Совместно с ней в диапазоне pH от 8 до 12 могут кристаллизоваться $CaSiO_3$ и $CaCO_3$. ГА, СК и КК являются биоактивными биорезорбируемыми веществами, что позволяет использовать изученную систему для получения полифазных материалов для инженерии костной ткани.

---

1. S. Koutsopoulos, E. Dalas. Journal of crystal growth, 2000, 216, 443-449.

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ СО СПИРТАМИ

*Соттикулов Э.С., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т.*

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

elyor-s88@mail.ru

В настоящее время трудно найти такую отрасль народного хозяйства, где бы элементорганические соединения не использовались. В наше время очень много направлений применяемых кремнийорганических соединений в промышленности.

А также кремнийорганические добавки достаточно широко применяются в промышленности, как в качестве конструкционных материалов, так и в других целях. Добавление в полимер даже малых порций (обычно 3-5 масс.%) силикатных нано пластинок позволяет значительно улучшить барьерные диффундирующие свойства материала, термическую стабильность, устойчивость к тепловому короблению [1].

Большое значение имеют кремнийорганические полимеры в качестве жаростойких антикоррозийных покрытий для металлов, таких как добавок для пластмасс, позволяющих работать при температуре от -60 до +550°С, для изготовления дугостойких и теплостойких пластических масс и слоистых диэлектриков, а также в производстве точного (прецизионного) литья, не требующего механической обработки [3].

Целью настоящего исследования являлся изучение реакции этерификации ортокремниевой кислоты со спиртами, а также изучением влияния природы, соотношения реагентов и других параметров на кинетику этерификации и на процесс взаимодействия ортокремниевой кислоты со спиртами.

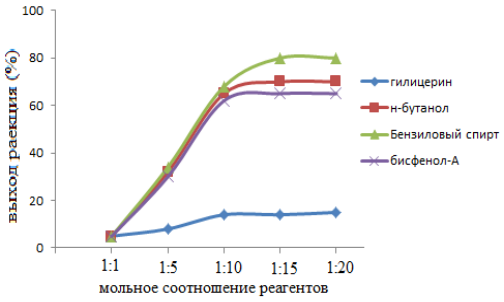
В процессе реакции были получены из кремневой кислоты с *н*-бутанолом – прозрачная жидкая гидрофобная масса, с глицерином – вязкая коричневая жидкость, с бензиловым спиртом – от светло-коричневого до темно-коричневой твердой массы.

Полученные растворы ортокремниевой кислоты с н-бутанолом и с глицерином фильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 4 часа.

На рисунках 1 и 2 показано выход реакций взаимодействия с разными спиртами при разном мольном соотношении и времени.

Из рис.1 видно, что при реакции этерификации ортокремниевой кислоты со спиртами наилучшими мольными соотношениями для всех компонентов является 1:15. Наилучший выход 80% показала реакция взаимодействия ортокремниевой кислоты с бензиловым спиртом.

Из рис.2 видно, что при реакции этерификации ортокремниевой кислоты со спиртами наилучший выход получается после 16 часов прохождения реакции. Также наилучший выход показала реакция взаимодействия ортокремниевой кислоты с бензиловым спиртом.



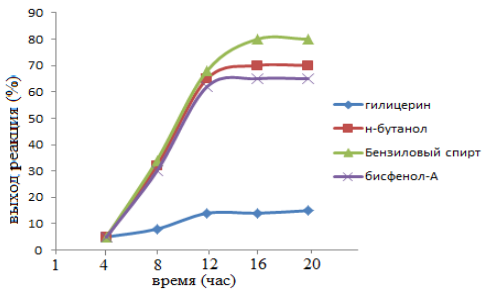




**Рис.1. Влияние мольного соотношения на выход этерификации ортокремниевой кислоты со спиртами**

**Рис.2. Влияние времени на выход продуктов этерификации ортокремниевой кислоты со спиртами**

В настоящей работе получены кремнийорганические соединения, которые выгодно отличаются комплексом ценных свойств, из которых наиболее важными являются высокая термостойкость, стойкость к воздействию ряда химических агентов, масел, топлив и растворителей, высокие диэлектрические свойства и светостойкость.

Полученные кремнийсодержащие олигомеры были применены в качестве модифицирующих добавок к полиолефинам, в т.ч. и для полиэтилена. Так введение органосиликатной добавки в количестве 1% от массы полиэтилена ПЭНП производства Шуртанского газового химического комплекса привело к повышению $T_{пл}$ с $120^0$С до $180^0$С.

**Выводы.**

Получены новые кремнийорганические вещества экологически безопасным и экономически эффективным методом на основе местных сырьевых ресурсов. Из полученной ортокремниевой кислоты были синтезированы кремнийорганические соединения путем этерификации с различными спиртами (н-бутанола, глицерина, бензилового спирта и бисфенол-А). Было найдено наилучшее мольное соотношение кремниевой кислоты к спирту (1:15), и наилучшее время 16 часов проведения реакции.

**Список литературы**.

1. Manitiu, R.J. Bellair, S. Horsch, E. Gulari [et al.]. Supercritical Carbon Dioxide-Processed Dispersed PolystyreneClay Nanocomposites / M. // Macromolecules. (2008), Vol. 41, 21, pp. 8038–8046.

2. К.А. Андрианов, Л.М. Хананашвили. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., 1975.-400 с.

3. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. Силиконы. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение. М., 1960. - 710с.

# ОПТИМИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

*Сохина С.И.* *, Селютин Ю.В.**, Шевченко О.Н.* *

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

** Донбасский центр технологической безопасности

sochina6969@mail.ru

С целью расширения сырьевой базы пленкообразователей полимеризовали стирол-инден-кумароновую фракцию коксохимического производства (полимеризат-П). В качестве пигмента-наполнителя использовали пылеунос ММК (ПО), в качестве ингибирующей добавки - амино-нитро-смолу (АНС), пластификатора - сырую резину (СР).

Для оценки ингибирующего действия добавки катодная (Рк) и анодная (Ра) поляризуемости стали Ст.3 под пленками, сопоставлены с π–электронными зарядами на реакционных центрах, σ–константами заместителей и величинами рКа.

Статистическая обработка данных показала, что кинетическое торможение катодной и анодной реакции (Рк и Ра) удовлетворительно коррелирует с величиной химического сдвига Нв протонов винильной группы для всех исследованных замещенных стиролов

$Рк = (- 0,636 \pm 0,032)\cdot\delta_{Нв} + (4,973 \pm 0,016)$ $n = 31$; $S_o = 0,033$; $R = 0,964$

$Ра = (0,306 \pm 0,018)\cdot\delta_{Нв} + (1,203 \pm 0,094)$ $n = 31$; $S_o = 0,019$; $R = 0,950$

Со смещением химического сдвига Нв в сильное поле поляризуемость на катодных участках увеличивается, а на анодных – уменьшается. Поскольку электроннодонорные заместители повышают электронную плотность на винильной группе стирола, а акцепторные понижают, то не исключена возможность участия винильной группы в адсорбционных процессах и, как следствие, в торможении коррозии. Об этом свидетельствует и факт ингибирования анодного растворения и катодной деполяризации чистым стиролом.

Реакционным центром, благодаря которому может ингибироваться катодный процесс, является аминогруппа с неподеленной парой электронов у атома азота в замещенных аминостиролах. Действительно, наблюдается хорошая корреляция величин Рк с химическим сдвигом протонов $NH_2$ группы:

$Рк = (-0,294 \pm 0,001)\cdot\delta_{NH2} + (2,838 \pm 0,003)$ $n = 9$; $S_o = 0,001$; $R = 0,999$

Изменение химического сдвига протонов $NH_2$ – группы под влиянием электронодонорных заместителей в кольце сопровождается увеличением катодной поляризуемости; электроноакцепторные заместители, наоборот, понижают ее. Торможение анодной реакции растворения железа существенно возрастает при участии в адсорбции сильно электроноакцепторной $NO_2$-группы. Таким образом, выявленные закономерности помогают прогнозировать влияние природы функциональных групп в низкомолекулярных модельных соединениях на

их ингибирующие свойства и на этой основе направленно регулировать антикоррозионные свойства пленкообразующей основы лакокрасочных материалов.

Для оптимизации состава модифицированных противокоррозионных композиций использовался метод полного факторного эксперимента. В качестве функции отклика рассматривался обобщенный коэффициент качества покрытия (Аз), учитывающий относительные оценки степени различных разрушений:

$A_З = 0{,}1a_п + 0{,}1a_р + 0{,}3a_к + 0{,}1a_с + 0{,}03a_б + 0{,}03a_ц + 0{,}01a_г + 0{,}03a_м + 0{,}3a_{рк}$

где: - $a_п$ , $a_р$, $a_к$, $a_с$, $a_б$, $a_{кр}$, $a_г$, $a_м$ - относительные оценки степени разрушения в результате пузырей; растрескивания; коррозии; отслоения; изменения блеска, цвета; грязезадержания; меления; $a_{рк}$ - относительная оценка линейных размеров разрушения.

Анализ проводили в кодированных величинах, которые связаны с приведенными моляльностями компонентов следующими соотношениями:

$x_1 = -1 + X_1/102$; $x_2 = -1 + X_2/242$; $x_3 = -1 + X_3/60{,}5$ (2),

где: $X_1$ – приведенная моляльность аминосмолы; $X_2$ – приведенная моляльность пылеуноса; $X_3$ - приведенная моляльность сырой резины в граммах на 1кг полимеризата П;.

Поверхность отклика во всех рассмотренных случаях представляет собой гиперплоскость, причем коэффициент корреляции возрастает с увеличением времени испытаний. Корреляция значима при сроке испытаний более 29 суток F =3.74 – 85: R = 0,83 –0,94; $s_o$ =0,03 – 0,05.

Для системы 1 (П+АС+ПУ) получены регрессионные уравнения:

$A_з(\tau - 35) = (0{,}676 \pm 0{,}016) + (0{,}043 \pm 0{,}016)x_1 + (0{,}008 \pm 0{,}016)x_2$

$A_з((\tau - 41) = (0{,}575 \pm 0{,}005) + (0{,}065 \pm 0{,}005)x_1 - (0{,}005 \pm 0{,}005)x_2,$

для системы 2 (П+СР+ПУ):

$A_з(\tau - 35) = (0{,}616 \pm 0{,}014) - (0{,}017 \pm 0{,}014)x_2 - (0{,}022 \pm 0{,}014)x_3$

$A_з(\tau - 41) = (0{,}545 \pm 0{,}013) + (0{,}035 \pm 0{,}013)x_2 - (0{,}003 \pm 0{,}013)x_3,$

для системы 3 (П+СР+ПУ+АС):

$A_з(\tau - 35) = (0{,}641 \pm 0{,}019) + (0{,}025 \pm 0{,}019)x_1 - (0{,}013 \pm 0{,}019)x_2 - (0{,}035 \pm 0{,}019)x_3$

$A_з(\tau - 41) = (0{,}585 \pm 0{,}019) + (0{,}041 \pm 0{,}019)x_1 - (0{,}010 \pm 0{,}019)x_2 + (0{,}011 \pm 0{,}019)x_3$

Для прогнозирования времени жизни защитных покрытий использованы все функциональные зависимости программы Curve Expert 1.3. При этом для всех изученных композиций оптимальной оказалась квадратичная зависимость Аз (t). При этом коэффициент корреляции меняется в пределах: R=0,979–0,999; $\mathbf{s_o}$=0,02–0,03. Это дало возможность оценить время отказа покрытия ($\tau_{отк}$), определяемое из условия Аз=0,35.

Приведенные математические модели с достаточной степенью точности описывают изменение защитных свойств покрытий во времени и дают возможность предсказать их время жизни, что позволяет вести целенаправленный поиск новых защитных покрытий с улучшенными антикоррозионными характеристиками.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КИСЛОТНО-СУЛЬФИДНЫХ И КИСЛОТНО-СЕЛЕНИДНЫХ СМЕСЕЙ

*Стецик В. В., Сычева К. В., Цыбулько В. А.*

Донецкий национальный университет

vasylstets@ua.fm

В газовых смесях, в разнообразных искусственных и природных водах есть потребность определять сероводород, селеноводород и их соли. Часто есть потребность определять раздельно халькогениды в разных формах, что значительно усложняет анализ. Для определения указанных халькогенидов предложен ряд способов. Принятые способы определения обычно содержат ряд преобразований, что не способствует экспрессности [1, 2], отсутствует единый подход к определению компонентов смесей халькогеноводородов и их солей. В настоящей работе предложен достаточно экспрессный единый подход к титриметрическому определению сульфид-ионов и катионов водорода в смесях сероводорода и сульфидов, аналогично − в кислотно-селенидных смесях. Подобная работа ранее была проведена для кислотно-фосфатных смесей [3].

Для определения сразу двух компонентов в одной смеси придется дважды регистрировать разные КТТ в одной системе. Можно применить подход, аналогичный [3], но с учетом особенностей рассматриваемой системы. Целесообразно использовать тот факт, что некоторые сульфиды и селениды чрезвычайно плохо растворимы в воде.

Для раздельного определения $H^+$ и $Se^{2-}$ в сложной смеси вначале добавим точно отмеренный избыток стандартного $AgNO_3$ для превращения слабой кислоты на сильную и титруем сильную кислоту щелочью. Как и всегда при титровании сильной кислоты щелочью характеристики кривой титрования отличные. Индекс крутизны равен $\eta \approx 1\cdot10^6$ л$^{-1}$, скачок pH от -0,1% до +0,1% от эквивалентного объема равен 5,6. Значение pH в точке эквивалентности 7,0, выбор индикаторов очень широкий. На рис.1а зафиксирована ситуация, когда эквивалентный объем щелочи превысили на 2%.

После полного выхода из первого скачка регулируем кислотность, добавляем ацетатный буфер (pH=5, $[CH_3COOH]+[CH_3COO^-]$ =1,0 М) и титруем избыток серебра стандартным раствором $K_2Se$. Благодаря чрезвычайно малой растворимости селенида серебра (условное значение ПР′=$5\cdot10^{-52}$) характеристики кривой титрования уникальные. Индекс крутизны равен $\eta \approx 3\cdot10^{10}$ л$^{-1}$, скачок pAg от -0,1% до +0,1% от эквивалентного объема равен 19. Один из вариантов регистрации КТТ на втором этапе − использование сульфидного ионселективного электрода. Этот электрод близок к идеальному специфичному ионселективному

электроду [4, с. 171]. Рабочий диапазон электрода охватывает большую часть скачка и точку эквивалентности.

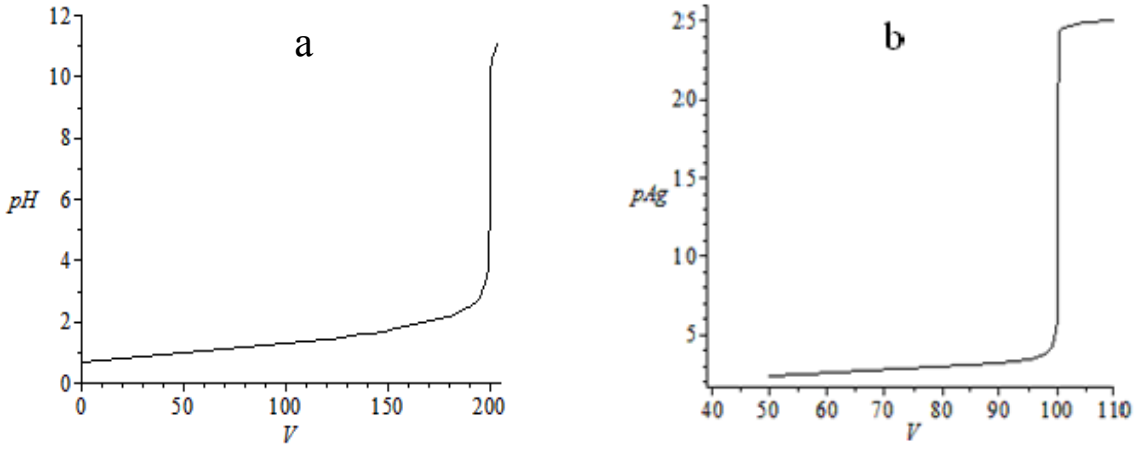



Рис. 1. Кривые последовательного титрования 100 мл (0,1М $H_2Se$ + 0,1М $K_2Se$ + 0,6М $AgNO_3$): a) первый этап: + V мл 0,1М KOH; b) второй этап: + V мл 0,1М $K_2Se$ при pH=5

Определение компонентов кислотно-сульфидной смеси 100 мл (0,1 М NaHS + 0,1 М $Na_2S$ + 0,6 М $AgNO_3$) проводим по аналогии с предыдущей системой, т. е. в два этапа. Характеристики кривых титрования близки к приведенным выше.

Приведенный подход применим к анализу кислотно-сульфидных и кислотно-селенидных смесей в широком диапазоне их состава. Отметим, что на втором этапе титрования для определения избытка катиона (серебра, меди или др.) в обеих системах можно применить и комплексонометрическое титрование, как это сделано в работе [3]. Но с учетом чрезвычайно малой растворимости ряда сульфидов и селенидов использование на втором этапе осадительного титрования более предпочтительно. Высокие характеристики кривых титрования в приведенных примерах позволяют проводить успешные определения и при значительных разбавлениях в смесях указанного типа.

1. ГОСТ 22387.2-97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы.
2. МУ 4927-88. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций селеноводорода в воздухе рабочей зоны. Дата актуализации: 01.02.2017.
3. Стецик В. В. Розрахунок і аналіз кривих титрування кислотно-фосфатних сумішей та вибір оптимальних умов визначення їх складу / В. В. Стецик // Молодий вчений. — 2015. — №12(27), С. 22−27.
4. Корыта И. Ионселективные электроды / И. Корыта, К. Штулик. – М.: Мир, 1989. – 272 с.

# КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ИНИЦИИРОВАННОЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КЕТОПЕРОКСИДАМИ

*Стёпин С.Г.*[1], *Дикусар Е.А.*[2]

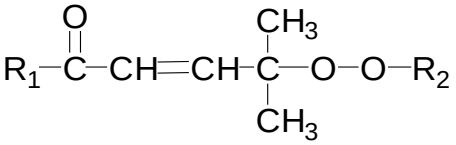
[1] Витебский государственный медицинский университет

[2]Институт физико-органической химии НАН Беларуси

stepins@tut.by, dikusar@ifoch.bas-net.by

Дилатометрическим методом исследована кинетика полимеризации метилметакрилата инициированного непредельными кетогидропероксидами, из перацетатами и перпропионатами.

Кетогидропероксиды (I-III) синтезированы окислением соответствующих кетонов молекулярным кислородом, перацетаты (IV-VI) и перпропионаты (VII-IX) - ацилированием гидропероксидов (I-III) хлорангидридами соответствующих кислот в присутствии пиридина.



где, $R_1$ = n-$C_6H_5$-$C_6H_4$- (I,IV,VII); $R_1$= β-нафтил (II,V,VIII); $R_1$ =n-$C_2H_5O$-$C_6H_4$- (III,VI,IX); $R_2$= H (I-III); $R_2$= $COCH_3$ (IV-VI); $R_2$= $COC_2H_5$ (VII-IX)

Кинетику полимеризации исследовали в дилатометрах оригинальной конструкции при 70-90°C, концентрация пероксидов 0,01 моль/л. Кинетические кривые на начальных стадиях процесса полимеризации описываются линейной зависимостью, что позволяет использовать для расчета констант скоростей инициирования полимеризации известное уравнение.

$v_п= k_p/k_o^{1/2}\cdot[M]\cdot k_и^{1/2}\cdot[I]^{1/2}$

где, $k_и$, $k_o$, $k_p$ – константы скорости инициирования, обрыва и роста цепей, соответственно; $v_п$ –скорость полимеризации, [M] - концентрация мономера, [I] - концентрация пероксида.

Значения констант скоростей инициирования полимеризации ($c^{-1}$) для пероксидов I-IX приведены ниже.

$k_I=1.41\cdot10^8\exp(-97950\pm770/RT)$; $k_{II}=2.78\cdot10^9\exp(-98690\pm1330/RT)$;

$k_{III}=9.84\cdot10^{10}\exp(-112000\pm3900/RT)$;

$k_{IV}=1.29\cdot10^9\exp(-95300\pm500/RT)$; $k_V=8.51\cdot10^9\exp(-100200\pm3300/RT)$;

$k_{VI}=1.48\cdot10^{13}\exp(-123100\pm500/RT)$;

$k_{VII}=6.93\cdot10^{10}\exp(-106300\pm3700/RT)$;$k_{VIII}=3.25\cdot10^{11}\exp(-112100\pm2600/RT)$;

$k_{IX}=4.12\cdot10^8\exp(-91000\pm2700/RT)$.

Инициирующая активность гидропероксидов несколько возрастает в ряду I-III. Перпропионаты VII-IX и перацетаты IV-VI значительно превосходят по инициирующей активности соответствующие гидропероксиды.

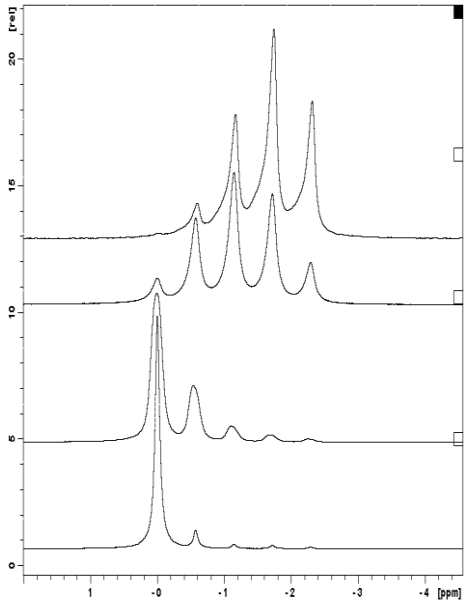
# КИНЕТИКА ЗАМЕЩЕНИЯ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА $^{16}O/^{18}O$ В $MnO_4^-$

*Тарасов В.П., Киракосян Г.А.*

Институт общей и неорганической химии РАН
tarasov@igic.ras.ru

При малой разнице в энергиях химической связи центрального иона с лигандами взаимное перераспределение лигандов или их обмен определяется главным образом изменением энтропии, что приводит к результату статистического перераспределения. Минимальную разность в энергиях связи металл-лиганд следует ожидать для изотопно замещенных соединений, к которым, в частности, относятся и оксидные соединения с $T_d$ симметрией, например, тетраоксоанионы $MO_4^{n-}$. Все четыре связи металл-кислород М-О в таких комплексах являются эквивалентными. Перманганат-анион $MnO_4^-$ является типичным примером, спектр ЯМР $^{55}Mn$ которого в воде, обогащенной по изотопу $^{18}O$, содержит все пять возможных изотопомеров состава $Mn^{16}O_{4-n}{}^{18}O_n^-$ (n = 0 - 4). Характерной особенностью изотопного кислородного замещения в перманганат анионе является медленная кинетика. В настоящей работе мы сообщаем результаты изучения методом ЯМР $^{55}Mn$ изменения во времени распределения изотопов $^{16}O/^{18}O$ в перманганат-анионе, растворенного в изотопно обогащенной по $^{18}O$ воде. Исследованные растворы были получены путем растворения перманганата калия $KMnO_4$ с естественным содержанием изотопов ( $^{55}Mn$: 100%, $^{16}O$: 99.76%, $^{17}O$: 0.037%, $^{18}O$: 0.204%) в воде $H_2{}^{18}O$ с обогащением по $^{18}O$ до 71%. Вода с таким содержанием кислорода-18 была получена путем восстановления и очистки после цикла циклотронного облучения при синтезе 2-[$^{18}F$]фторо-2-деокси-D-глюкозы ($^{18}$ФДГ). Концентрация соли составляла 0.25М. . В спектрах ЯМР $^{55}Mn$ регистрируются пять очень узких сигналов с различной интенсивностью, обусловленных всеми возможными изотопомерами состава $^{55}Mn\ ^{16}O_{4-n}{}^{18}O_n^-$ (n = 0, 1, 2, 3, 4). Сразу после растворения в растворе наблюдается наиболее интенсивный узкий сигнал от изотопомера состава $Mn^{16}O_4^-$ (n = 0) и значительно менее интенсивные четыре узких сигнала от остальных изотопомеров состава n = 1 - 4 как показано на рис. Изменение интенсивности сигналов изотопомеров во времени обусловлено статистическими процессами распределения изотопов кислорода $^{16}O$ и $^{18}O$ в координационной сфере перманганат аниона. Эти временные процессы распределения в системе перманганат-вода описываются дифференциальным уравнением 1-ого порядка $dN/dt = -N/\tau$,

где N(t)- содержание изотопомера в момент времени t, τ- постоянная времени обмена или среднее время жизни изотопомера.




*ЯМР $^{55}$Mn раствора $KMnO_4$ в обогащенной по кислороду-18 воде при 300К*
*a) сразу после растворения $KMnO_4$*
*b) через сутки после растворения;*
*c) после пропускания газообразного HCl;*
*c) равновесное состояние*

Из рассмотрения изменения интенсивностей сигналов изотопомеров во времени проведена оценка постоянных времени обмена τ изученного раствора. Из-за обмена изотопами кислорода интенсивность сигнала от каждого изотопомера изменяется во времени до тех пор, пока система не придет к равновесию. Известно, что установление равновесия значительно ускоряется в кислой среде. Чтобы изменить кислотность раствора (pH~6-7), не изменяя изотопного состава по кислороду, через раствор пропускали газообразный хлористый водород в течение ~2-3 сек. Спектр ЯМР $^{55}$Mn, записанный сразу после этой операции показан на рис.1c. Повышение кислотности раствора заметно ускорило достижение равновесия. Изменение во времени интенсивностей сигналов пяти линий ЯМР $^{55}$Mn от изотопомеров $Mn^{16}O_{4-n}{}^{18}O_n^-$ (n = 0 - 4) позволило оценить постоянные времени $\tau_{nk}$ кислородного обмена в системе вода-перманганат в рамках дифференциальных уравнений 1-ого порядка. Для растворов близких к нейтральным при pH≈6.8-7.2 порядок времен кислородного замещения характеризуется десятками часов. Из данных по интенсивностям сигналов изотопомеров при t=0 и при t=24 часа получены следующие оценки постоянных времени обмена изотопов кислорода $\tau_{0,1}$≈18 ч, $\tau_{1,2}$≈14 ч, $\tau_{2,3}$≈ 33 ч. Обнаружено, что пропускание газообразного HCl через исследуемый раствор в течение нескольких секунд приводит к практически равновесному распределению изотопов кислорода. Определены константы равновесия последовательного изотопного кислородного замещения $^{16}O \rightarrow {}^{18}O$: $K_1$=0.03; $K_2$=1.55; $K_3$ = 0.65; $K_4$ = 0.3.

# ПОВЫШЕНИЕ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОТОКА В АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

*Тимченко В.И., Сорока В.А.*

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
г. Макеевка
vasoroka11@mail.ru

Как правило, осаждение веществ на подложку с несоразмерной кристаллической решеткой приводит к образованию пленок, состоящих из разориентированных кристаллитов, разделенных аморфным веществом. Такая же ситуация возникает при росте алмазных поликристаллических пленок (АПП) на подложках вольфрама, кремния и молибдена. Электропроводность таких пленок осуществляется через единичные кристаллиты или через систему кристаллитов, а также вдоль границ кристаллитов. Проведенные исследования вольт- амперных характеристик МДП - структуры (металл-АПП-полупроводник) и МДМ- структуры (металл диэлектрик- металл) показали анизотропию электропроводности алмазных поликристаллических пленок, которая проявлялась в преимущественном переносе заряда по поверхности через энергетические барьеры, которые возникают на границах зерен..

Были определены величины составляющих удельного сопротивления вдоль поверхности роста равной $10^4$ -$10^6$ Ом·м и перпендикулярно поверхности роста $10^7$-$10^9$ Ом·м, а также установлены условия, при которых проводимость осуществляется преимущественно по поверхности за счет понижения межкристаллитного барьера. Преодоление барьера для носителей заряда, возможно только при приложении к кристаллу достаточно большого поля.

При известных значениях работ выхода различных материалов можно предположить, что на границе раздела АПП–вольфрам возникает нейтральный контакт, который не создающий дополнительных барьеров и искривлений зон в приконтактной области проводимости. Блокирующий контакт возникает на границе раздела пленка – подложка, т.к. работа выхода из кремния р–типа больше работы выхода CVD–алмаза. Наличие такого блокирующего контакта сильно влияет на электрофизические свойства АПП. При изучении электрофизических свойств МДП–структур этот вклад учитывался, поэтому, для ряда исследований были изготовлены образцы АПП с планарной структурой расположения контактов. АПП представляет собой сросшиеся кристаллиты и межзеренные границы заполнены, скорее всего, аморфным углеродом, возникает другая проблема, которая должна учитывать вклады поверхностных состояний и влияние межзеренных границ рис.1.

При взаимодействии с границей зерна носители могут туннелировать сквозь возникающий барьер на границе или захватываться пограничными

состояниями. Плотность носителей на локализованных поверхностных состояниях может быть определена из выражения:

$$n_S = \int_{E_C}^{E_V} N_S \Delta \cdot f_S(E) \cdot dE \,. \qquad (1)$$

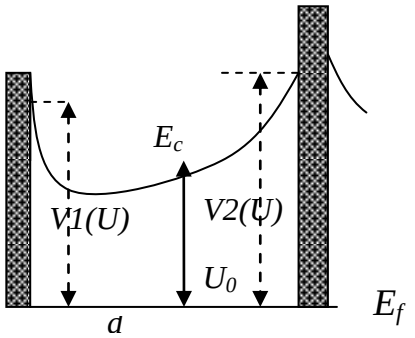



Рис.1. Энергетическая диаграмма кристаллита

где: $\Delta$ – толщина барьера, $N_S$ – поверхностная плотность пограничных состояний $N_S \approx 7\ 10^7$ см $^{-3}$; $E$ – энергия; $f_s(E)$ - функция распределения зарядов.

Воздействие внешнего монохроматического модулированного излучения на поверхность кристаллитов позволяет более эффективно понизить межкристаллитные барьеры за счет дополнительной генерации неравновесных носителей [1].

Под действием модулированного монохроматического света переменная составляющая сигнала фотоотклика связана с омическим механизмом проводимости во всем интервале напряженности электрического поля. Это позволяет выбрать удобный диапазон напряжений для получения достаточно высокого и стабильного сигнала фотоотклика АПП. Было получено, что переменная составляющая плотности тока от напряженности поля имеет линейную зависимости вплоть до $E$=5,5 кВ/см при облучении монохроматическим светом в ближнем ИК диапазоне (500-1500 нм).

В работе было получено, что определяемый по переменной составляющей падения напряжения на нагрузке с сопротивлением $R$=4.7 МОм индуцированный в алмазной пленке фототок при λ=560 нм изменяется от ~ 0.2нА (200В) до почти 2нА (800В). При указанной длине волны АПП обладали наибольшей проводимостью, что соответствует наиболее выраженному максимуму фотоотклика. Таким образом, при увеличении напряженности электрического поля, приложенного к образцу, в диапазоне 1 ÷ 5 кВ/см фототок возрастает в 10 раз, что по характеру ВАХ соответствует омической проводимости и согласуется с данными экспериментальных результатов.

Литература.

1.К.М.Дощанов Нелинейные и динамические свойства явлений переноса заряда в поликристаллическом кремнии при воздействии оптического излучения. Физика и техника полупроводников, 2001,т.35, вып.10с. 1178-1183.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРАЗИДНЫМИ И АМИДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*Тиунова Т.Г., Батуева Т.Д., Кондрашова Н.Б.*

Институт технической химии Уральского отделения
Российской академии наук
tiunova56@yandex.ru

Мезопористые мезофазные силикатные материалы (МСМ) представляют интерес благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая удельная поверхность, узкое распределение пор по размерам и возможность управления химическими свойствами внешней и внутренней поверхности частиц. МСМ обладают особым набором свойств (высокой химической и механической стабильностью, низкой токсичностью, адсорбционными свойствами и каталитической инертностью), что позволяет широко их применять в самых различных областях промышленности, например, в качестве нанореакторов для синтеза углеродных и полимерных материалов, в процессах катализа, селективной сорбции. Для практического применения модифицированных сорбентов важна оценка их термической устойчивости, которую невозможно провести без кинетических исследований МСМ.

Объектами исследований явились новые сорбенты на основе кремнезёмов со структурой пор МСМ-48( I) (удельная поверхность $S_{BET}$ = 1420 м$^2$/г) и МСМ-41 (II) ($S_{BET}$ = 936 м$^2$/г), модифицированные N′,N′-диметилгидразидом (Г) (рис.1) или N′,N′-дибутиламидом (А) (рис.2) на основе фракций – трет-карбоновых кислот $CH_3R_1R_2CC(O)OH$ Versatic; ($R_1$ и $R_2$ – алкильные радикалы, сумма атомов углерода равна 10), полученные гидротермальным способом (ГС) и методом пропитки (ПР).

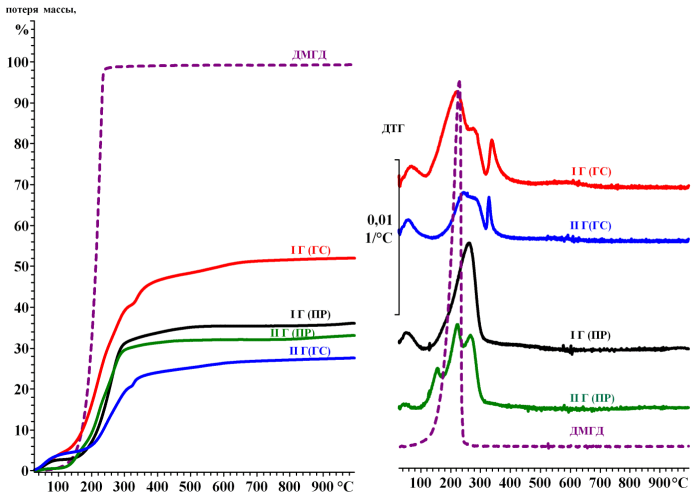



Рисунок 1 – интегральная и дифференциальная зависимость потери массы от температуры сорбентов: 1 – IГ (ГС), 2 – IГ (ПР), 3 – IIГ(ГС), 4 – IIГ(ПР), 5 – ДМГД

Определены температурные границы, тепловые эффекты, стадии разложения сорбентов, отличия термических свойств сорбентов образцов I и II группы.

Показано, что потеря массы образцов I группы (на основе МСМ-48), полученных гидротермальным способом в 1,4 раза больше, чем методом пропитки. Потери массы образцов II группы (на основе МСМ-41)

различаются незначительно от способа получения. Однако сорбенты I группы теряют практически в 2 раза больше массы, чем сорбенты II группы, синтезированные гидротермальным способом; тепловой эффект, соответствующий убыли массы, также различается практически в два раза.

Установлено, что основные потери массы модифицированных МСМ практически совпадают с потерями массы N′,N′-диметилгидразида, и при этом максимальная потеря массы (W, %) прямо пропорциональна массе привитого слоя в образце. Следовательно, чем больше удельная поверхность и объём пор, как исходной кремнеземной основы, так и полученных сорбентов методом ГС, тем выше потери массы и величина теплового эффекта.

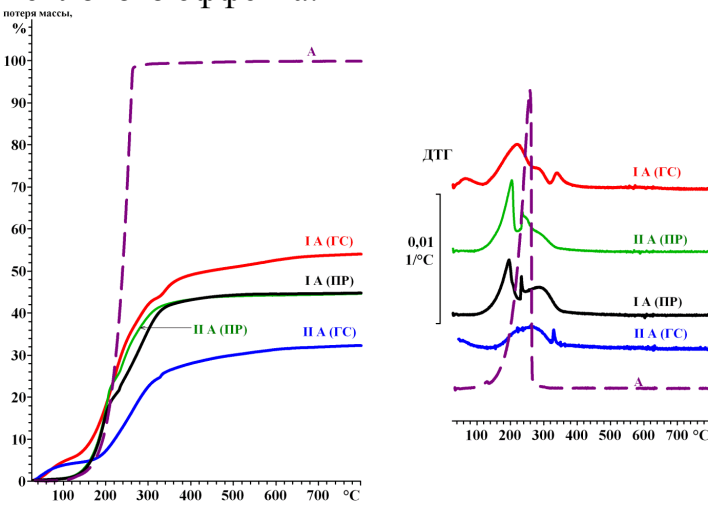



Рисунок 2 – интегральная и дифференциальная зависимость потери массы от температуры сорбентов: 1 – IA (ГС), 2 – IA (ПР), 3 – IIA(ГС), 4 – IIA(ПР), 5 – A.

Установлено, что сорбенты, модифицированные N′,N′-дибутиламидом по методу пропитки, обладают близкими термическими свойствами, а в интервале температур 200÷350°C наблюдаются незначительные отклонения потери массы. Следует отметить значительные отклонения в свойствах сорбентов, модифицированных гидротермальным способом. Определено, что потеря массы сорбентов I и II группы, модифицированных N′,N′-дибутиламидом гидротермальным способом, ниже 150°C обусловлена испарением остаточной влаги и десорбцией молекул воды, потеря массы от 150 ÷ 400°C связанна с разложением и удалением N′,N′-дибутиламида на основе фракций трет-карбоновых кислот $CH_3R_1R_2CC(O)OH$ Versatic, что подтверждается экзо эффектами на кривых ДСК.

Показано, что термические свойства МСМ, модифицированных гидразидными и амидными функциональными группами, зависят как от текстурных характеристик кремнезёмной основы, так и от способа их синтеза, и обладают достаточно высокой термической стабильностью и могут быть использованы на практике при достаточно высоких температурах.

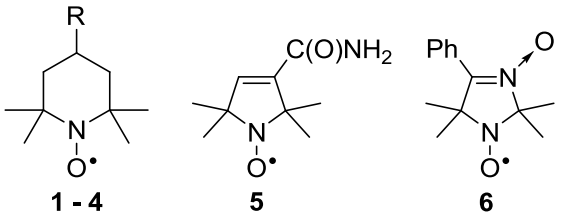
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 16-03-00021- а, № 17-03-00210 – а, программы УрО РАН № 15-9-3-26.*

# АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ СУПЕРОКСИД-ИНИЦИИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ

*Тихонов И.В., Бородин Л.И.*

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
tikhonoviv.ysu@gmail.com

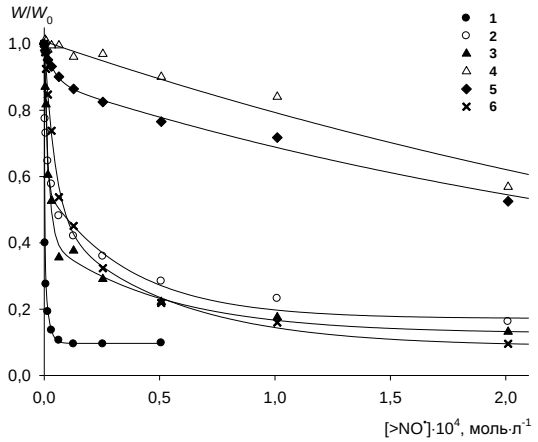
Нитроксильные радикалы (>NO$^{\bullet}$) являются перспективными антиоксидантами в условиях окислительного стресса. Важной задачей является выяснение механизма антиоксидантного действия >NO$^{\bullet}$ как при окислении биологических субстратов, так и в условиях упрощенных моделей. Ранее мы установили, что >NO$^{\bullet}$ тормозят окисление метиллинолеата (LH) в мицеллах, регенерируясь в данном процессе за счет взаимодействия с радикалом $HO_2^{\bullet}$, образующемся в ходе окисления [1, 2]. Ввиду важной роли гидропероксидного радикала (который в водной среде находится в равновесии с супероксидным радикалом $O_2^{\bullet-}$) нами была исследована кинетика ингибированного нитроксильными радикалами окисления метиллинолеата в мицеллах при инициировании данного процесса системой гипоксантин (HX) – ксантиноксидаза (XO), генерирующей $O_2^{\bullet-}$. Кинетику поглощения кислорода при окислении LH (0,02 М) исследовали в мицеллах Triton X-100 (0,05 М) в фосфатном буфере (0,05 М, pH 7,4) при 310 К с использованием кислородного биологического монитора YSI 5300A (США).




R = H (**1**), OH (**2**), OMe (**3**), $N^+Me_3$ $MeOSO_3^-$(**4**)

Нитроксильные радикалы **1**–**6** тормозят супероксид-инициированное окисление, причем скорость ингибированного >NO$^{\bullet}$ окисления остается ниже скорости неингибированного окисления ($W_0$) длительное время, значительно превышающее теоретический период индукции ($\tau_{теор}$ = [>NO$^{\bullet}$]/$W_i$). Соответствующие величины коэффициента ингибирования *f* для >NO$^{\bullet}$ **1**, **3**, **6** превышают значение 10, что обусловлено участием $O_2^{\bullet-}$ / $HO_2^{\bullet}$ в регенерации >NO$^{\bullet}$ через образование гидроксиламина (внутри мицеллы) или оксоаммониевого катиона >$N^+$=O (в водной среде). Зависимость начальной скорости ингибированного окисления *W* от концентрации >NO$^{\bullet}$ представлена на рисунке. Антиоксидантная активность >NO$^{\bullet}$ при азо-инициированном окислении LH в мицеллах определяется их липофильностью [1], мерой которой являются расчетные значения коэффициентов распределения (lg *P*) в системе октанол – вода, данные значения для исследованных >NO$^{\bullet}$ приведены в таблице. Результаты настоящей работы в первом приближении соответствуют данной закономерности. Однако обращает на себя внимание сильное

ингибирование окисления незамещенным >NO$^{\bullet}$ **1**. Главной причиной этого является не высокая липофильность >NO$^{\bullet}$ **1**, а низкий потенциал восстановления (*E*) пары >N$^{+}$=O / >NO$^{\bullet}$ для данного соединения (таблица), вследствие чего >NO$^{\bullet}$ **1** эффективно в водной среде дисмутирует $O_2^{\bullet-}$ ($HO_2^{\bullet}$) через образование >N$^{+}$=O. При концентрации >NO$^{\bullet}$ **1** выше $1\cdot10^{-6}$ моль·л$^{-1}$ скорость поглощения кислорода в данной системе достигает нижнего предела (рисунок) и составляет $W_{пр}$ = $1{,}1\cdot10^{-8}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$, при этом отношение $W_{пр}/W_i$ равно 2,1. Данное поглощение кислорода обусловлено не окислением LH, которое полностью подавлено, а поглощением кислорода в реакции окисления HX под действием XO.




Зависимость *W* от концентрации >NO$^{\bullet}$ **1**–**6**; [LH] = 0,02 М, воздух, 310 К.

Таблица. Значения lg *P* и потенциалов восстановления *E* для исследованных нитроксильных радикалов

| >NO$^{\bullet}$ | lg *P* | *E*, В |
|---|---|---|
| **1** | 3,04 | 0,734 |
| **2** | 0,95 | 0,818 |
| **3** | 1,67 | 0,818 |
| **4** | –3,14 | 0,908 |
| **5** | 0,77 | 0,972 |
| **6** | 3,43 | – |

Таким образом, ингибирующая активность >NO$^{\bullet}$ в изучаемом процессе определяется сочетанием двух факторов — высоким значением lg *P* и низкой величиной *E*, причем влияние последнего преобладает. Так, в паре >NO$^{\bullet}$ **2** и **3**, имеющих одинаковые значения *E*, более липофильный >NO$^{\bullet}$ **3** сильнее тормозит окисление во всем диапазоне концентраций. Сопоставимый по липофильности с >NO$^{\bullet}$ **2**, но обладающий значительно более высоким значением *E* >NO$^{\bullet}$ **5**, проявляет существенно меньшую антиоксидантную активность. Слабее всего тормозит окисление наиболее гидрофильный >NO$^{\bullet}$ **4**, обладающий к тому же высоким значением *E*. Также обращает на себя внимание различное поведение наиболее липофильных >NO$^{\bullet}$ **1** и **6**, по-видимому, из-за высокого значения *E* для >NO$^{\bullet}$ **6** вследствие высокого напряжения в цикле имидазолинового оксоаммониевого катиона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 14-23-00018.*

**Литература**

1. Тихонов И.В., Плисс Е.М., Бородин Л.И., Сень В.Д., Кузнецова Т.С. // Изв. АН, Сер. хим. 2015. № 10. С. 2438.

2. Тихонов И.В., Плисс Е.М., Бородин Л.И., Сень В.Д. // Изв. АН, Сер. хим. 2016. № 12. С. 2985.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИГНИНА

*Токарь А.В.*

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет
atokar_2004@ukr.net

Лигнин является природным полимером нерегулярного строения, входящим в состав почти всех наземных растений, и по распространенности среди прочих ВМС уступает только полисахаридам. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений, скрепляя целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет механическую прочность стволов и стеблей растений, а также снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питательных веществ. По своей структуре лигнин является аморфным веществом. В больших количествах его выделяют как побочный продукт в лесохимическом производстве – целлюлозном и гидролизном. Сульфатный лигнин служит наполнителем многих полимерных материалов, а также сырьем в производстве феноло-формальдегидных смол, компонентов клеющих композиций в производстве картона, фанеры и т.д. Гидролизный лигнин является котельным топливом, а также сырьем для получения гранулированного активного угля.

В рамках данной работы с использованием неэмпирически обобщенного градиентного приближения PBE1PBE/6-311++G(d,p) нами была произведена предварительная оценка термодинамической стабильности трех пар изомерных продуктов, отвечающих различным типам связывания в структуре лигнина на основе *транс*-кониферилового (3-метоксигидроксикоричного) спирта:

(α-O-4) ↔ (β-O-4) – модель (A);

(β-β) ↔ (β-5) – модель (B);

(5-5) ↔ (4-O-5) – модель (C).

Таблица 1. Относительные активационные параметры олигомерных продуктов лигнина с изомерной структурой молекул (25°C)

| Модель | $\Delta H_{отн.}$, кДж/моль | $\Delta S_{отн.}$, Дж/моль·K | $\Delta G_{отн.}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| A | 6,8 | –4,8 | 8,2 |
| B | 62,9 | +37,9 | 51,6 |
| C | 75,6 | +15,2 | 71,1 |

Сравнительный анализ полученных значений относительных активационных параметров позволил произвести окончательный отбор наиболее устойчивых структур, которыми оказались статистически значимые формы (α-O-4), (β-β) и (5-5), вносящие наибольший вклад в структурообразование лигнина, что вполне согласуется с общепринятыми представлениями о строении макромолекул этого биополимера.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

*Торосян Г.О., Петросян М. З., Алексанян Г. О. Симонян А. А. Давтян В. А.*

Национальный политехнический институт Армении, Армения, г.Ереван,
gagiktorosyan@seua.am , gagiktorosyan@politechnic.am

Ранее нами был предложен простейший вариант аппаратурно-технологического оформления адсорбционной водоочистки (на примере водных растворов фенола и анилина) с использованием блока из аппаратов–смесителей, в которых суспензия адсорбента (цеолита) в очищаемой воде перемешивается до достижения адсорбционного равновесия, и отстойника, в котором отработанный адсорбент отделяется от очищенной воды [1,2].

В настоящем представлении приведены результаты по моделированию и оптимизации технологии очистки сточных вод от малатиона.

Первоначально подсчитан расход адсорбента[3,4], что отнесенный к объему очищаемой воды ( $m$) можно представить следующей формуле:

$$m = (C_0 - C_к) / a_к$$

Здесь $C_0$ и $C_к$ - соответственно, начальная и конечная концентрация малатиона, $a_к$ - величина адсорбции, равновесной с $C_к$. Как правило, $C_к$ имеет весьма малую величину; даже при использовании очищенной воды только в системе замкнутоводооборота, $C_к$ обычно не превышает ~ 0,1 *ммоль/л.*

Преобразуя уравнение приходим к следующему виду:

$$m = (C_0 - C_к) / a_к = (C_0 - C_к) / \exp\{ \ln a_s - ( RT / E )^2 \cdot [ \ln (C_s/C_к)^2]\}$$

где подставляя ранее полученные соответствующие значения в уравнение получается, что при снижении концентрации малатиона для замкнутой системы водооборота до приемлимой (0,1 *ммоль/л*), удельный расход сорбента ($m$) для природного клиноптилолита составляет 2,27*кг/л*, а для активированного угля полученного от косточек винограда – 0,91*кг/л*.

Значительно сократить расход адсорбента позволяет использование более совершенных схем аппаратурного оформления – перекрестно-ступенчатой и противоточной-ступенчатой.

При перекрестно-ступенчатой схеме адсорбции снижение концентрации адсорбтива от $C_0$до $C_к$ достигается на нескольких ступенях адсорбции; при этом удельная адсорбция, по сравнению с $a_к$ в вышеприведенном уравнении, возрастает за счет увеличения на всех ступенях (кроме последней) конечной концентрации адсорбтива в растворе. После отстаивания, жидкость передается на следующую ступень, где приводится в равновесие со свежей порцией адсорбента, а отработанный сорбент отводится на регенерацию.

С технологической точки зрения, представляется удобным использование равных доз адсорбента на каждой из ступеней ($m_1 = m_2 = m_3$

$= m$). Далее подсчитана математическая модель процесса, с учетом трехступенчатой адсорбцией малатиона, например, с активированным углем.

Известно, что противоточные схемы используют в высокопроизводительных установках непрерывного действия[4]. Наряду с преимуществами, такие установки имеют существенный недостаток – они требовательны к постоянству состава и концентрации загрязняющих примесей.

После отстаивания, вода, очищенная до $C_к$, покидает установку, а адсорбент, использовавший лишь небольшую часть своей адсорбционной емкости, передается на ступень $k+1$, где адсорбирует фенол до достижения адсорбции, равновесной с $C_{k+1}$.

Отстоявшаяся вода, с концентрацией фенола $C_{k+1}$, поступает на ступень $k$, а адсорбент – на ступень $k+2$. В результате повторения описанных операций, адсорбент выводится с последней, по ходу сорбента (и первой – по ходу воды), ступени, достигнув величины удельной адсорбции, несколько меньшей, чем равновесная с начальной концентрацией малатионав воде $C_0$ ($a = \varphi \cdot a_0$, где $\varphi = 0{,}75 \div 0{,}85$ – коэффициент использования адсорбционной емкости).

Математическое описание процесса реализовано пошаговым методом («от ступени к ступени»).

Поскольку обе рассмотренных схем содержат равное число основных аппаратов и, следовательно, практически идентичны по требуемым капитальным вложениям и эксплуатационным затратам, предпочтение, безусловно, следует отдать противоточно - ступенчатой схеме.

**Ключевые слова:** технология, адсорбция, водоочистка, моделирование, оптимизация, концентрация, малатион, противоточно - ступенчатая схема, перекрестно-ступенчатая схема,

Работа была поддержана грантом Комитета по Науке министерства ВиН Республики Армения «Разработка технологии очистки сточных вод от пестицидов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Торосян Г.О., Исаков А.А., Аппаратурно-технологическое оформление адсорбции фенола из водных растворов. Химическая промышленность сегодня, 2010, номер 7, стр. 36-42.
2. Торосян Г.О., Давтян В.А., Удаление фосфорорганических соединений из водной среды и дальнейшие превращения, Вестник, НПУА, Сборник научных статей, 2016, Том 2, стр. 798-805.
3. Лаптев А.Г., Сергеева Е.С. Физическое и математическое моделирование сорбционных свойств торфа для очистки воды от нефтепродуктов // Вода: химия и экология, №3, 2009. – С. 14-19.

# PREPARATION OF DIESEL FUEL FROM COAL AND HYDROCARBON WASTE MIXTURE

*Torosyan G.H., Isakov A.A.*

National Polytechnic University of Armenia, department of chemical technology & environmental engineering, Yerevan, Armenia
gagiktorosyan@seua.am

We have developed an efficient methods for utilization of hydrocarbon and coal contain waste for obtaining fuel. In this paper we studied a method for obtaining liquid fuel by pyrolysis of coal and hydrocarbon waste mixture.

Previously we have been reported about liquation of the brown coal from deposits in Republic of Armenia and Nagorno-Karabakh Republic, which can be used as fuel for electricity production by thermal power plant [1].

Exposing hydrocarbon wastes to pyrolysis process gives us the best choice to get rid of wastes and convert them to more valuable products such as liquid fuels.

The process happens between 350-400 $^{o}$C without oxygen access. As hydrocarbon wastes we used fuel oil, bitumen or asphalt residues. As a result of the experiments liquid mixture was derived which is similar to the oil composition. As catalysts here is used the natural aluminosilicates.

While studying the proposed process, black oil is used together with coal, which in our opinion serves as a source of hydrogen for the formation of hydrocarbons. The optimal ratio of coal to oil is 1: 2. The use of aluminosilicates, as well as grinding of coal and polymer waste in the pyrolysis process, leads to an increase in the yield of the target product.

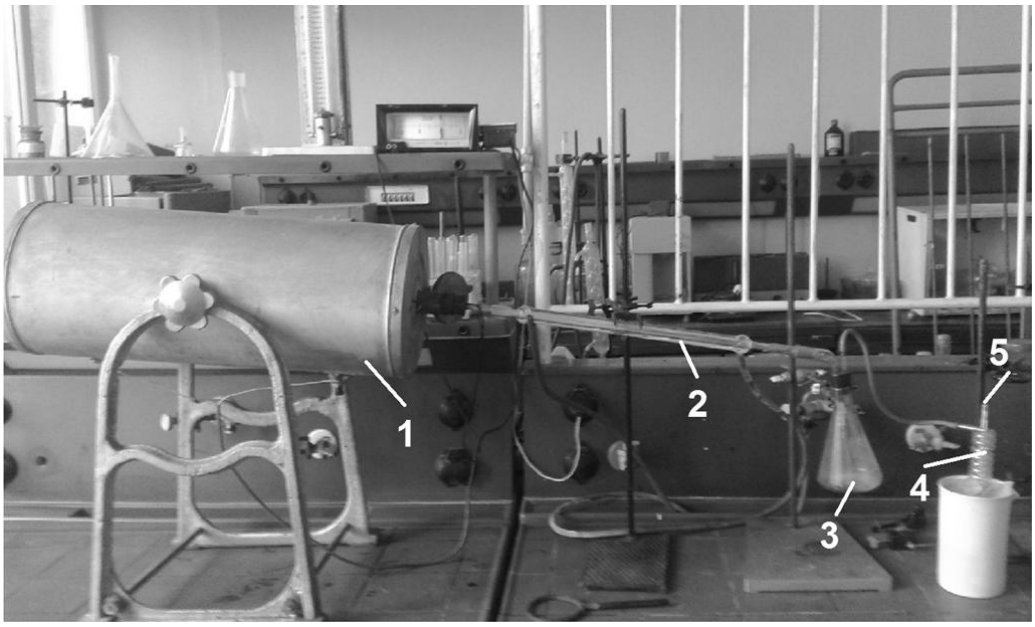
It is shown that the application of optimal doses and forms of aluminosilicates accelerates the reaction, improves the yield of the product and the operational properties of the resulting liquid fuel. The presence of aluminosilicates accelerates both the process of pyrolysis, and allows to lower the temperature of the process and significantly improves both the yield of the final product and the physico-chemical properties of the resulting liquid fuel - close to furnace and diesel fuel.

As a result of pyrolysis, a liquid mixture similar in composition to oil is formed. Samples of the mixture were analyzed by liquid and gas liquid chromatography. According to the results of the analysis, the following reaction products were found in the reaction products: hydrocarbons with a C10-C20 chain length, aromatic compounds -benzene, toluene, xylene, and condensed rings. In addition, as a result of the reaction, a carbon residue is formed along with a small amount of volatile substances. The results of the studies are partially published in [1-3]. As a result of pyrolysis, various fractions are obtained with a boiling point in the range 350 ° C ... 420 ° C. The product obtained is a mixture of hydrocarbons of complex composition.

The distillation curves of obtained products received either by distillation with very efficient distillation column, or by Engler method. The quality oil marketable products are controlled also by fractional composition characteristics

The following technological scheme is applied (Fig.):

The reactor with electric heating (1) providing high temperatures (up to 900 ° C), a water cooler condenser (2), a liquid accumulator (3), a liquid accumulation trap (4) that did not have time to condense in the condenser, and a part for yielded of uncondensed gases (5).




The proposed technology for processing coal and hydrocarbon waste provides a liquid mixture that can be used as a furnace fuel almost unprocessed. The proposed technology will contribute to the sustainable development of those regions that do not have natural hydrocarbons.

Acknowledgments: This work was supported by a grant from the Science Committee of the Republic of Armenia "Development of a technological scheme for obtaining diesel fuel by high-temperature pyrolysis of hydrocarbon-containing residues" (2013-2015).

**Keywords:** coal, waste hydrocarbons, oil, bitumen or asphalt residues, pyrolysis, distillation, liquid fuel, aluminosilicates, fractional distillation, technological scheme.

The literature

1. Torosyan G.H., Hakobyan Zh.S., Kocharyan H.N., Isakov A.A., COAL LIQUEFACTION TECHNOLOGY FOR OBTAINING LIQUID FUEL FROM KARABAKH LIGNITE – 2 , Шестая Международная научная конференция “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”, 30 мая – 3 июня, 2016 г. г. Тверь.

# ADSORPTION OF CYANIDE IONS ON COPPER-DOPED ACTIVATED CARBON: A DFT STUDY

*To Thi Hoa, Nguyen Thi Huong, Nguyen Thi Thu Ha**

Hanoi National University of Education

ntt.ha@hnue.edu.vn

Cyanide ($CN^-$) is a toxic waste that presents in effluent water of several industries [1]. Removing cyanide from wastewater is an urgent problem. Activated carbon (AC) has a great potential for cyanide waste treatment due to its large surface areas, easy-to-design pore structures, potential for surface functionalization and low cost [2]. It was experimentally shown that, copper-impregnated activated carbon yielded far better cyanide removal. The purpose of this work is to study the adsorption of cyanide ions on activated carbon (AC) and copper-doped activated carbon (Cu-AC) using density functional theory (DFT).

The model of AC was built based on experimental data aberration-corrected- transmission electron microscopy (TEM) [3] (Fig 1a). All geometry and energy calculations were carried out using density functional theory (DFT) approach within the generalized gradient approximation (GGA). The Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) gradient-corrected functional [4] was used to calculate the exchange correlation energy. The double zeta basis plus polarization orbitals (DZP) was used for valence electrons, while core electrons were 'frozen' in their atomic state by using norm-conserving pseudo-potentials (NCP) [5]. The DFT calculations were performed using SIESTA code [6]. The adsorption energy ($E_{ads}$) was obtained as:

$$E_{ads} = E_{(adsorbate+substrate)} - E_{(adsorbate)} - E_{(substrate)} \quad (1)$$

The calculated results have shown that Cu can be easily adsorbed on the AC surfaces at several positions: on the top of pentagonal ring (Fig.1b); on the top of hexagonal ring (Fig.1c) or on the top of heptagonal ring (Fig. 1d), which are denoted as C5, C6, C7 configurations, respectively. Among three positions, the last one has the most negative energy of adsorption. Therefore, we further have investigated the adsorption of cyanide ion on the C7 configuration.

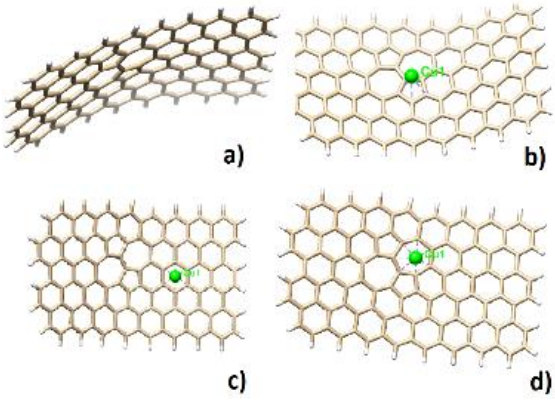



*Fig 1. The studied model of activated carbon (a) and adsorption configurations of copper on AC: b-C5 configuration, c – C6 configuration, d- C7 configuration*

When $CN^-$ interacts with Cu-AC structure, the cyanide ion may be located either horizontally (H1-configuration) or vertically above the Cu atom (V1-N/V2-C configurations). The geometry parameters, charge on atoms and adsorption energy related to H1, V1-N, V2-C configurations are calculated.

The obtained results show that for all cases the adsorption energies are negative and follow the order: V2-C < V1-N < H1. These negative values of $E_{ads}$ imply that the interaction between the cyanide ion and Cu-AC structure is exothermic process. Moreover, $CN^-$ ion is most favorably adsorbed via C atom due to the lowest adsorption energy of V2-C configuration. These results were in good agreements with the calculated atomic partial charge on the copper atom. In addition, the Mayer bond orders between CN- and Cu atom have shown that the adsorption process may be considered as a chemisorption.

***Acknowledgment.*** This work has been supported by Hanoi National University of Education, project number SPHN 16 – 20TT

## REFERENCES

1. C.A. Young and T.S. Jordan. Cyanides remediation; current and past technologies. Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research. P104-129
2. Bandosz, T. J., Nanoporous Carbons: Looking Beyond Their Perception as Adsorbents, Catalyst Supports and Supercapacitors, Chem. Rec. 16 (2016): 205–218. doi:10.1002/tcr.201500231
3. Harris PJF, Liu Z and Suenaga K (2008) Imaging the structure of activated carbon using aberration corrected TEM. J. Phys.: Condens. Matter 20 (36):362201 (2008). doi: 10.1088/0953-8984/20/36/362201
4. JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys.Rev.Let.77 (18): 3865-3868. doi: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
5. Hamann DR, Schlüter M, Chiang C (1979) Norm-conserving pseudopotentials. Phys.Rev. Lett. 43:1494–1497. doi:101103/PhysRevLett431494
6. Soler JM, Artacho E, Gale JD, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D (2002) The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. J. Phys.: Condens. Matter 14:2745–2779. doi:10.1088/0953-8984/14/11/302

# РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ШАХТНЫХ ВОД

*Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Воробьева В.И., Флейшер А.Ю.*

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

inna.trus.m@gmail.com

Важной экологической проблемой является загрязнение поверхностных и подземных вод, особенно в промышленных регионах. Поскольку предприятия угольной промышленности откачивают огромные объемы шахтных вод, сброс которых приводит к засолению водоемов и сокращению запасов чистых пресных вод. Шахтные воды непригодны для питьевых и технических целей без предварительной обработки, поэтому необходимо разработать методы их эффективной деминерализации. Опреснение шахтных вод позволит решить проблему дефицита чистой пресной воды в густонаселенных промышленных регионах и позволит предотвратить загрязнения поверхностных водных источников.

Простота аппаратурного оформления, низкая стоимость достаточно доступных и дешевых реагентов позволяет использовать реагентный метод для деминерализации воды. На данном этапе необходимо подобрать наиболее эффективный по всем показателям алюминийсодержащий реагент, в то время как второй осадитель – известь, не вызывает сомнений [1, 2]. Поэтому целью работы было изучение процессов реагентного умягчения воды в зависимости от доз реагентов при использовании извести и алюминиевого коагулянта. При проведении исследований для обработки воды использовали известь и алюминат натрия, синтезированный при температуре $70 \div 80^0$С с 70% раствора NaOH и технического аморфного $Al(OH)_3$.

Процесс реализовался следующим образом. Воду при перемешивании обрабатывали рассчитанным количеством извести и алюмината натрия, отстаивали на протяжении 3 часов. Осадок отделяли на фильтре, в фильтрате определяли содержание сульфатов, жесткость и щелочность. Сульфаты определяли фотометрическим методом, хлориды – методом Мора, щелочность и жесткость по стандартным методикам. Проведенные исследования позволили установить, что эффективность очистки шахтных вод от сульфатов с одновременным их умягчением зависит от доз извести и алюмината натрия. Процесс проходит достаточно эффективно при использовании извести в стехиометрическом количестве или в избытке до 70% и стехиометрическом количестве коагулянта или его избытке до 30%. Снижение дозы извести меньше стехиометрического количества и алюминиевого коагулянта меньше 80% является нецелесообразным, поскольку не позволяет снизить концентрацию сульфатов до допустимых значений и умягчить раствор.

1. Патент на корисну модель 69153 Україна, МПК[7] CO2F 5/00, CO2F 1/66. Спосіб пом’якшення та очищення стічних вод від сульфат-іонів / Шаблій Т.О., Трус І.М., Гомеля М.Д. – № 201110857; Заявл. 12.09.2011; Опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

2. Трус І. М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом’якшенні / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 6/10 (60). – С. 13-17.

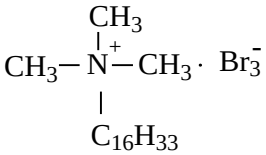
# ДИБРОМБРОМАТЫ КАТИОННЫХ ПАВ В ПРОЦЕССАХ РАСЩЕПЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНИЛТОЛУОЛСУЛЬФОНАТА

*Туровская М.К., Михайлов В.А., Прокопьева Т.М.*

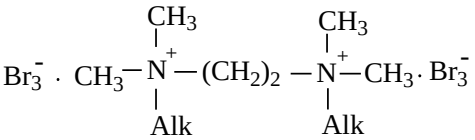
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко», г. Донецк

v_mikhailov@yahoo.com

Стабильные источники «активного» брома - дибромброматы катионных ПАВ при растворении в воде диссоциируют с образованием дибромбромат-аниона, который реагируя с водой в зависимости от pH среды генерирует HOBr, $BrO^-$ или нуклеофильно-окислительную пару $HOBr/BrO^-$.



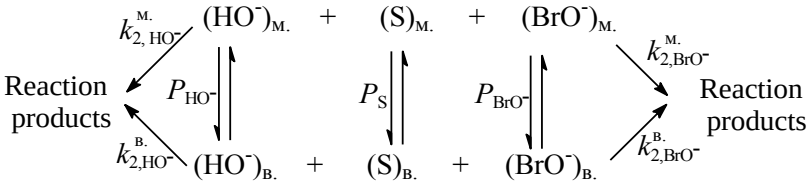
(I)



Alk = $C_{12}H_{25}$ (II) Alk = $C_{14}H_{29}$ (III)

В реакциях с 4-нитрофениловыми эфирами фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот гипобромит-ион в воде ведет себя как типичный α-нуклеофил. Атака $BrO^-$-аниона на электронодефицитный центр приводит к образованию одного из продуктов реакции – 4-нитрофенолят-иона, подвергающегося деструкции с участием HOBr (или $HOBr/BrO^-$).

В присутствии мицелл ПАВ расщепление субстрата (S) является достаточно сложным процессом:




включает щелочной гидролиз, взаимодействие эфира с гипобромит-ионом в обеих фазах и описывается схемой, где $k^{м.}_{2,BrO^-}$, $k^{в.}_{2,BrO^-}$, и $k^{м.}_{2,OH^-}$, $k^{в.}_{2,OH^-}$, л/(моль·с) – характеризуют нуклеофильную реакционную способность $BrO^-$ и $OH^-$ - иона [концентрация гидроксид-иона постоянная (pH=const)] в мицеллах и воде соответственно; $P_S$, $P_{OH^-}$, и $P_{BrO^-}$ – коэффициенты распределения субстрата, гидроксид- и гипобромит–ионов между фазами. На рисунке представлены зависимости «$k_{набл.}$–$c_0$» для реакций 4-нитрофенилтолуолсульфоната в присутствии ПАВ. Кинетические кривые не имеют точки максимума, отвечающей оптимальной концентрации ПАВ. Причина наблюдаемого, по-видимому, состоит в том, что при постоянной

концентрации гидроксид-иона щелочной гидролиз субстрата в присутствии
ПАВ, должен удовлетворительно описываться кинетической кривой с точкой максимума. Однако концентрация гипобромит-иона увеличивается с ростом концентрации детергентов, что обеспечивает рост скорости реакций во всем интервале концентраций ПАВ. При $c_0 \approx$ ККМ, вклад щелочного гидролиза значителен, но при $c_0 >$ ККМ, вклад скорости щелочного гидролиза уменьшается, а рост $k_{набл.}$ обусловлен увеличением концентрации гипобромит-иона. Это, вероятно, и приводит к отсутствию максимума на кинетических кривых.

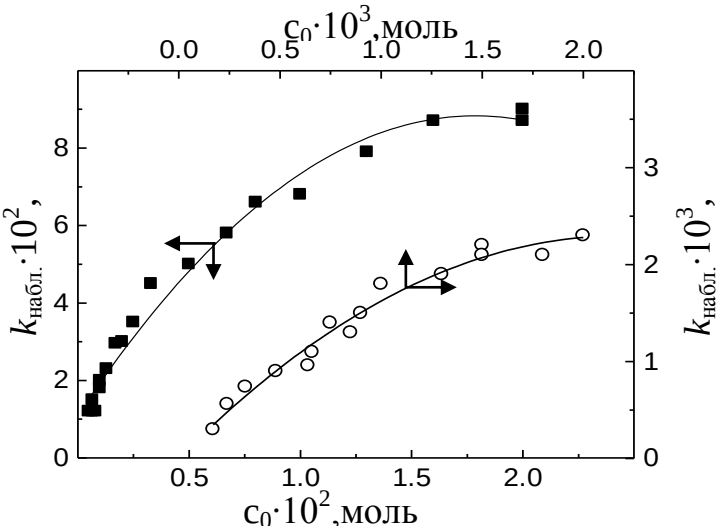



Рис. Зависимости ( $k_{набл.}$, $c^{-1}$) от концентрации ПАВ ($c_0$, моль·л$^{-1}$) для реакций 4-нитрофенилтолуолсульфоната с гипобромит-ионом (источники «активного» брома: ■ - I;○ – II); вода, pH = 11.5, 25$^0$C.

Величины наблюдаемых констант скорости – удобный экспериментальный параметр для оценки масштабов мицеллярных эффектов при переносе реакции из воды в организованные наноразмерные системы на основе детергентов II – III.

Таблица. Наблюдаемые мицеллярные эффекты для реакций 4-нитрофенилтолуолсульфоната с гипобромит-ионом

| ПАВ | $[c]_0 \cdot 10^3$, моль·л$^{-1}$ | $[BrO^-]_0 \cdot 10^3$, моль·л$^{-1}$ | $k^{м.}_{набл.} \cdot 10^3$, с$^{-1}$ | $k^{в.}_{набл.} \cdot 10^3$, с$^{-1}$ | $k^{м.}_{набл.} / k^{в.}_{набл.}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 4.7 | 4.7 | 5 | 0.11 | 45 |
| II | 1.0 | 2.0 | 2.6 | 0.32 | 8 |
| III | 1.0 | 2.0 | 1.3 | 0.06 | 20 |

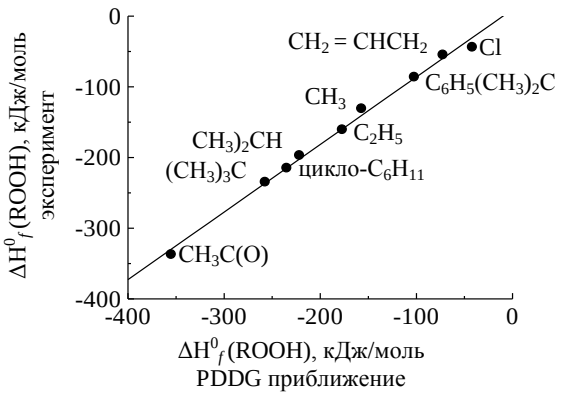
Несомненное преимущество нового класса ПАВ с реакционноспособным анионом состоит в том, что наблюдаемые мицеллярные эффекты реализуются при крайне низких концентрациях ПАВ.

# QSPR ТЕРМОХИМИЯ ГИДРОПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Туровский Н.А., Павленко Р.Р.*
Донецкий национальный университет
NA.Turovskij@gmail.com

Термохимические характеристики гидропероксидов – исходные величины для вычисления тепловых эффектов их реакций, энтальпий образования окси- и перокси-радикалов, прочности О-О - связи – обеспечивают возможность количественно охарактеризовать их термические превращения и реакционную способность. Нестабильность органических гидропероксидов затрудняет перевод их в газовую фазу, что ограничивает и набор гидропероксидов, для которых получены экспериментально термохимические данные. Применение методов квантовой химии для расчета термохимических характеристик гидропероксидов выглядит весьма привлекательным, если принимать во внимание трудность, а подчас и невозможность экспериментального определения стандартных энтальпий образования ($\Delta H°_f$) для некоторых соединений участвующих в реакциях образования и превращения гидропероксидов.

Проведен конформационный анализ гидропероксидов и пероксикислот (ROOH). Установлена структуру их конформеров методами полуэмпирической квантовой химии (AM1, PM3, PM6, PDDG) и определены $\Delta H°_f$. Энтальпию образования ROOH определяли так же методом изодесмичских реакций (ИДР). Энергия этих соединений рассчитана методом DFT квантовой химии B3LYP в сочетании с базисными функциями 6-31G(d,p). Расчет методом B3LYP/6-31G(d,p) с использованием схемы ИДР позволяет получить для исследуемых молекул достаточно точные результаты (ошибка ±0.4 ккал·моль$^{-1}$) без существенного расширения базисного набора.




Установлена линейная зависимость $\Delta H°_f$ гидропероксидных соединений от $\Delta H°_f$ соответствующих спиртов и кислот, а также обнаружено зависимость $\Delta H°_f$ оксирадикалов ($RO^{\bullet}$) от $\Delta H°_f$ ROOH. Показано соответствие величин $\Delta H°_f$ гидропероксидных соединений, рассчитанных методами полуэмпирической квантовой химии с экспериментальными их значениями. Обсуждаются границы применения полученных эмпирических зависимостей для оценки величин $\Delta H°_f$ гидропероксидных соединений.

# ЗАДАЧА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ И СПЕКТРОСКОПИИ

*Туровцев В.В., Каплунов И.А., Орлов Ю.Д.*

Тверской государственный университет

Тверской государственный медицинский университет

turtsma@tversu.ru

Современный расчет термодинамических свойств веществ основан на модели разделения движений. Следствие чего термодинамические функции представляются суммой электронного, поступательно, вращательного и колебательного вкладов. Точное определение термодинамических свойств требует выделения и отдельного учета движений большой амплитуды, в том числе, внутреннего вращения.

Вклад внутреннего вращения получают посредством решения торсионного уравнения Шрёдингера (1)

$$\left[-\frac{\partial}{\partial\varphi}F(\varphi)\frac{\partial}{\partial\varphi}+V(\varphi)\right]\psi(\varphi)=E\psi(\varphi). \qquad (1)$$

В результате находят энергию крутильных и вращательных уровней, статистическую сумму этого движения и его вклад в термодинамические функции. Нами было получено решение торсионного уравнения Шрёдингера (1) с периодическим потенциалом $V(\varphi)$ общего вида [1, 2]

$$V(\varphi)=V_0+\sum_{m=1}^{\infty}\left(V_m^{/}\cos(m\varphi)+V_m^{//}\sin(m\varphi)\right), \qquad (2)$$

$$F(\varphi)=F_0+\sum_{m=1}^{\infty}\left(F_m^{/}\cos(m\varphi)+F_m^{//}\sin(m\varphi)\right), \qquad (3)$$

где $F(\varphi)$ - структурная функция, описывающая распределение массы атомов во вращающихся фрагментах. Решение (1) - комплекснозначная амплитуда вероятности $\psi(\varphi)$ - было получено в базисе плоских волн

$$\psi^{(n)}(\varphi)=\sum_{k=-\infty}^{+\infty}C_k^{(n)}e^{ik\varphi}, \qquad (4)$$

где $n$ - номер состояния системы (колебательное квантовое число).

Выражение для комплексных элементов эрмитовой матрицы гамильтониана (1) найдено в аналитическом виде; все выражения были преобразованы в компьютерные коды и написана программа TorsEnMol [3]. Разложение (4) по плоским волнам сходится достаточно быстро, так уже 100 базисных функций дают для 50 нижних уровней энергии значения на вариационном пределе (одинаковые значения при заданном числе значащих цифр, не изменяющихся при увеличении базиса).

В настоящее время, исходя из выражения для амплитуды вероятности (5), нами найдено аналитическое выражение для плотности вероятности состояний $\rho(\varphi)$ (6). Это дало возможность ввести меру локализации состояний в потенциальных ямах – вероятность $p^{(n)}(\varphi)$ (7) нахождения

системы в состоянии $n$ в яме, ограниченной барьерами конформационных переходов, которым отвечают абсциссы потенциальной функции $\varphi_{i,\max}$ и $\varphi_{j,\max}$. Величина $p^{(n)}(\varphi)$ одновременно является мерой локализации/делокализации состояния в указанных пределах (Рисунок).

$$\psi(\varphi)=\sum_l (a_l - ib_l)e^{-il\varphi}\,, \tag{5}$$

$$\rho^{(n)}(\varphi)=\frac{\sum_l\sum_m\left[(a_l a_m + b_l b_m)\cos((m-l)\varphi)-(a_l b_m - b_l a_m)\sin((m-l)\varphi)\right]}{2\pi\sum_m\left(a_m^2+b_m^2\right)}\,. \tag{6}$$

$$p^{(n)}(\varphi)=\int_{\varphi_{i,\max}}^{\varphi_{j,\max}}\rho(\varphi) \tag{7}$$

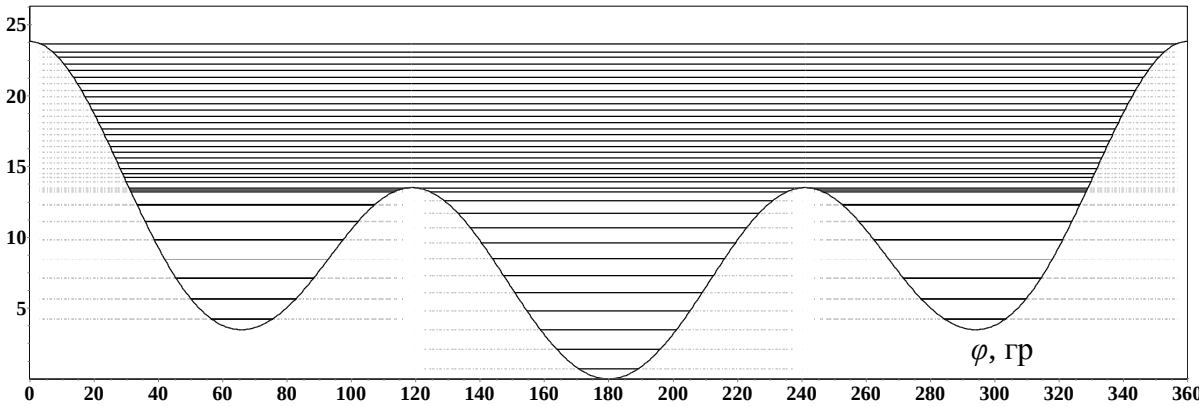



Рисунок. Вращение волчков $C_2H_4$-$C_2H_4$ в *н*-бутане. В потенциальных ямах, отвечающих индивидуальным конформерам, изображены уровни с $\boldsymbol{p} > 0.1$.

На основании соотношения $\rho(\varphi)$ нами найдены аналитические выражения для элементов матрицы оператора дипольного момента. Диагональные элементы матрицы соответствуют математическому ожиданию дипольного момента молекулы в данном состоянии, а недиагональные элементы («дипольные моменты переходов») пропорциональны вероятностям переходов между состояниями.

Работа выполнена в Тверском государственном университете при поддержке Минобрнауки России в рамках реализации государственного задания по научной деятельности.

Литература

1. Туровцев В. В., Белоцерковский А. В., Орлов Ю. Д. // Оптика и Спектроскопия, 2014, т. 117, № 5, с. 731–733.
2. Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., Цирулев А. Н. // Оптика и Спектроскопия, 2015, т. 119, № 2, с. 199–203.
3. Туровцев В.В., Туровцев Р.В., Орлов М.Ю., ТорсЭнМол, Компьютерная программа, Свидетельство № 2011613791 от 16.05.2011.

# АМИДИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛКИЛАМИНАМИ И СУЛЬФАНИЛАМИДОМ

*Тюрина Т. Г., Крюк Т. В.*

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк

t_tiurina@mail.ru

Сополимеры малеинового ангидрида (МА), полученные его радикальной сополимеризацией с различными сомономерами, обладают комплексом свойств, которые обусловили их применение в качестве носителей лекарственных препаратов. В настоящее время предметом исследования многих специалистов является модификация сополимеров МА соединениями, содержащими аминогруппы, с целью получения полимерных аминопроизводных, способных при низких значениях pH эффективно осуществлять внутриклеточную доставку лекарств.

Модификацию сополимеров МА со стиролом (МА–Ст) или винилацетатом (МА–ВА) алифатическими аминами (N–этиламином, N–пропиламином) и сульфаниламидом (лекарственным препаратом стрептоцидом) проводили при эквимолярном соотношении звеньев МА и аминов в отсутствие катализатора, различной температуре и продолжительности реакции. Состав сополимеров определяли, исходя из результатов потенциометрического титрования и данных $^1$H ЯМР.

Кривые титрования исходных образцов имеют два перегиба, тогда как для продуктов модификации на кривых наблюдается один перегиб; при этом точка эквивалентности достигается при меньшем объеме раствора щелочи (рис.). Изменение характера кривых титрования исходных и модифицированных сополимеров указывает на существенное уменьшение количества кислотных групп и наличие одной группы –COOH в звене амидированного сополимера.

Расчет состава продуктов амидирования по данным содержания карбоксильных групп показал, что при взаимодействии сополимеров МА с активными низкомолекулярными аминами, даже при относительно низкой температуре синтеза (60 °C) и отсутствии катализатора вслед за образованием звена полуамида протекает реакция его циклизации. Для сополимеров МА–ВА доля имидных звеньев в смеси полуамида и циклического амида (имида) составила 37-40 %, для сополимеров со стиролом амидирование при тех же условиях протекает более глубоко: на одно звено полуамида приходится два звена имида.

Наличие в продуктах реакции полуамидных и имидных групп подтверждается $^1$H ЯМР спектрами. Для амидирования N-пропиламином в них присутствуют синглет при 6,02 м. д. (МА-ВА) или 7,84 м. д. (МА-Ст) (NH), по два триплета при 0,89 и 0,83 м. д. ($CH_3$) и мультиплеты при 1,55 и 1,38 м. д. (C-$CH_2$-C), 2,94 и 2,74 м. д. (N-$CH_2$). Отнесение сигналов в

продуктах амидирования подтверждено результатами двумерной ЯМР спектроскопии. Результаты расчета соотношения содержания звеньев полуамида и имида по данным $^1$H ЯМР и pH-метрии удовлетворительно согласуются.

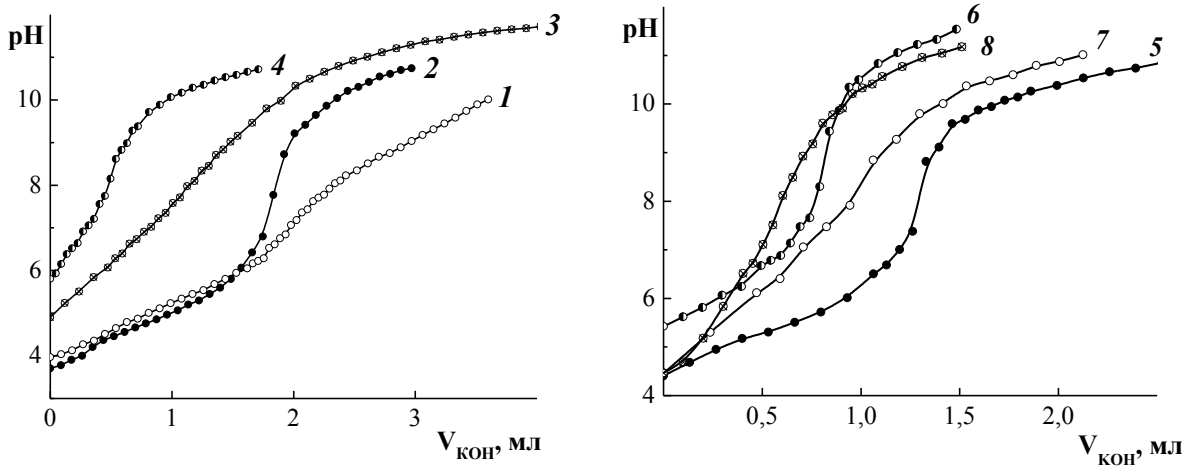



Рисунок. Кривые потенциометрического титрования сополимеров МА-ВА (1, 3, 7, 8), МА-Ст (2, 4-6) – исходных (1, 2) и продуктов их амидирования N-этиламином (3, 4), сульфаниламидом (6-8). Условия реакции: 3, 4, 7 – 60 °С, 1 ч; 5 – 60 °С, 4 ч; 6 – 90 °С, 5 ч; 8 – 90 °С, 1 ч

Для сополимеров, модифицированных сульфаниламидом, количество кислотных групп в основном близко к расчетной величине для полуамида, однако при температуре реакции 25-60 °С доля немодифицированных звеньев МА колеблется в пределах от 3 до 14 %, причем повышение температуры от 25 до 60 °С при продолжительности реакции до 4 ч мало влияет на степень амидирования. Увеличение времени синтеза до 5 ч при 60 °С и повышение температуры до 90 °С в течение 1 ч приводит к практически полному превращению ангидридных звеньев в полуамидные. При более продолжительном нагревании реакционной смеси (90 °С, 5 ч) в продуктах реакции обнаруживаются звенья имида.

Таким образом, при амидировании сополимеров малеинового ангидрида со стиролом или винилацетатом алифатическими аминами, сульфаниламидом образуются продукты, содержащие звенья полуамида и циклического имида. Путем регулирования температуры и времени синтеза возможно получение сополимеров с содержанием звеньев одного типа.

# МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ МОДЕЛИ ДЛЯ СОГЛАСОВАННОГО ОПИСАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ SIGMA - ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

*Удовский А.Л.*

Россия, ИМЕТ РАН
udovsky@imet.ac.ru

Ферритные стали являются перспективными для их применения в качестве оболочечных и конструкционных материалов для активной зоны атомных реакторов нового поколения. Однако, их концентрационную область стабильности ограничивают охрупчивающие, например, в системах Fe-(Cr,V,Mo,W) sigma или Лавес – фазы. Моделирование термодинамических и структурных свойств Sigma –фазы для бинарных систем с учетом ее области гомогенности представляет значительные сложности, что обусловлено, во-первых, наличием 30 атомов в ее кристаллической структуре, содержащей 5 подрешеток, имеющих разное координационное окружение, и,
во-вторых, возникающим большим количеством энергетических параметров парных межатомных взаимодействий атомов компонентов, равным $5^2$ =25.

Ранее в работе [1] были проведены квантово-механические расчеты энергий связи и энергии образования для основного состояния упорядоченных комплексов $Fe_2^{12}Cr_4^{15}Fe_8^{14}Fe_8^{12}Cr_8^{14}$ ($x_{\mathrm{Cr}}$=0.40) и $Fe_2^{12}Fe_4^{15}Cr_8^{14}Fe_8^{12}Cr_8^{14}$ ($x_{\mathrm{Cr}}$=0.53) со структурой σ–фазы в ферро-магнитном состоянии по отношению ферррo-магнитным σ– и ОЦК – фазам чистого Fe и антиферромагнитной ОЦК–фазы Cr.

В целях проведения расчетов структурных и термодинамических свойств σ–фазы с учетом ее области гомогенности в системах Fe-(Cr, V,Mo) автором была разработана упрощенная трех-подрешеточная для σ – фазы. Основная идея упрощения описания заключалась в замене 5 подрешеток реальной структуры σ – фазы 3-мя модельными подрешетками, на которых располагаются атомы с координационными числами 12, 14, 15. В целях обоснования этой модели мы провели анализ результатов расчетов [1] магнитных моментов для ферромагнитной тетрагональной σ–фазы Fe в зависимости от параметров решетки (*a* и отношения *c/a*) в окрестности минимума полной энергии связи в зависимости от объема. На рис.1 представлены построенные зависимости парциальных магнитных моментов атомов Fe, расположенных на всех 5-ти подрешетках (ромбики), а также на трех модельных подрешетках σ–фазы Fe в зависимости от величины радиусов координационных сфер (КС) $\{R^J$ для *J*- ой КС}, окружающих атомы, расположенные на разных подрешетках и обладающие разным координационным окружением, что схематически представлено в виде формулы $A_2^{12}B_4^{15}C_8^{14}D_8^{12}E_8^{14}$ (буквы обозначают

идентификаторы подрешетки, нижние индексы – количество атомов, заполняемых подрешетку, верхние индексы – координационные числа, соответствующие количеству атомов расположенных на первой соответствующей КС). На рис.1 представлены значения парциальных магнитных моментов (ПММ) в зависимости от $R^J$, полученные усреднением для 3-х под-решеточной модели для σ–фазы (квадратики), а также построены зависимости логарифмических производных от ППМ атомов по логарифму объема ($\Gamma^J_{mag} = -\{d\ln(m^J_{Fe})/d\ln V\}_{Veq}$), расположенные на всех 5-ти подрешетках (ромбики) и на 3-х модельных подрешетках (квадратики) для структуры σ–фазы чистого Fe в зависимости от $R^J$, в окрестности значения равновесного объема, соответствующего

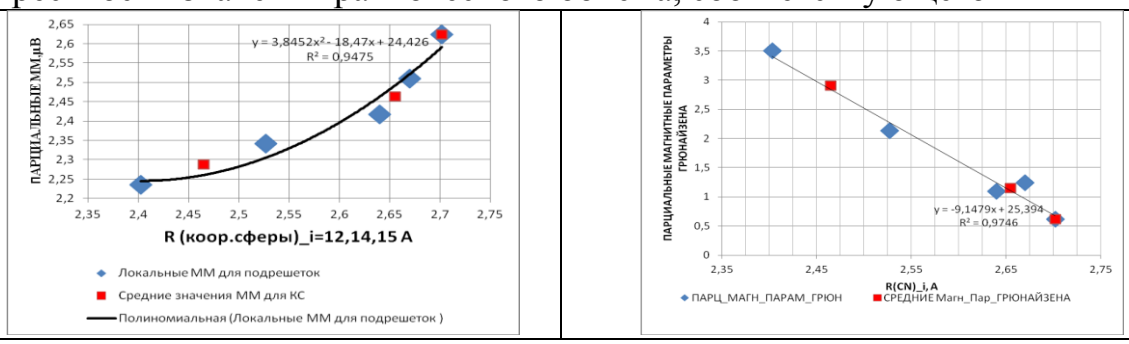



Рис.1. ПММ атомов (слева) и парциальные магнитные параметры Грюнайзена атомов (справа), расположенных на 5-ти подрешетках (ромбики) и на 3-х модельных подрешетках (квадратики), в зависимости от радиусов КС виртуальной σ –фазы чистого Fe.

минимуму полной энергии связи σ–фазы, которые мы согласно с [2] назвали парциальными магнитными параметрами Грюнайзена ( по аналогии с введенными для учета ангармонизма через логарифмические производные от температуры Дебая по объему).

Используя полученные результаты, а также методологию влияния размерного фактора на ПММ атомов, расположенных на разных координационных сферах [2], получаем возможность расчетов влияния размерного фактора на изменение парциальных магнитных моментов атомов, расположенных на разных подрешетках σ–фазы, а также влияние структурного распределения атомов железа по подрешеткам этой фазы на значение среднего магнитного момента в расчете на один атома сплава в виде полученного соотношения $\langle m \rangle = \dfrac{\sum_{J=1}^{5} \alpha^J y^J_{Fe} m^J_{Fe} (1 - 3\Gamma^J_{mag} \varepsilon^J)}{\sum_{J=1}^{5} \alpha^J y^J_{Fe}}$ Таким образом, полученное соотношение устанавливает взаимосвязь между структур ными и магнитными свойствами для σ–фазы бинарных систем между ферромагнитным и парамагнитным компонентами.

**Литература**


1. E. A. Kabliman, A. A. Mirzoev and A. L. Udovskii. ФММ, 2009, Vol. 108, No. 5, pp. 461–466.
2. А.Л.Удовский. Металлы. 2011, N 5, с.121 – 145.

# МАГНИТНАЯ ДИАГРАММА ФЕРРО-, АНТИ-ФЕРРО- И ПАРАМАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В ВИДЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО “РОГА” НИШИЗАВЫ И АНОМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОЦК - СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe – Cr

*Удовский А.Л., Васильев Д.А.*

ИМЕТ РАН, Москва, Россия

udovsky@imet.ac.ru

Система Fe-Cr является основой ферритных сталей поэтому она представляет интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и для практических приложений. Компоненты этой системы обладают различными магнитными свойствами в области низких температур: Fe находится в ферромагнитном, а Cr – в антиферромагнитном состоянии. Многочисленные исследования сплавов системы Fe-Cr позволяют построить магнитную диаграмму в координатных осях Температура Кюри (Нееля) – состав и средний магнитный момент – состав – рис. 1. Эти свойства можно использовать в рамках формализма Индена – Хиллерта-Джарла [1], которые аппроксимированы и использованы в рамках применения физико-эмпирической модели для установления взаимосвязи между физическими свойствами (температуры Дебая, коэффициента электронной теплоемкости, параметра кристаллической решетки, модуля упругости) в зависимости от состава) и термодинамическими свойствами растворов с ОЦК - решеткой системы Fe-Cr, а также диаграммой состояния этой системы. Химическую составляющую свободной энергии вычислили путем “привязки”к результатам квантово - механических расчетов, полученных для основного состояния. Детали этих расчетов описаны в работах [2-3]. В настоящей работе провели более тщательный анализ опубликованных данных, как по магнитных свойствам, так и по коэффициенту электронной теплоемкости. Провели более подробные расчеты, которые позволили выяснить влияние магнитной диаграммы на результаты расчетов, которые представлены на рис.2 (кривая расслоения и ее фрагмент – “рог” Нишизавы). Когда кривая $T_K(x)$ соприкасается со спинодалью, происходит ее “ветвление“ и при температуре близкой к 840K возникает нонвариантное равновесие.

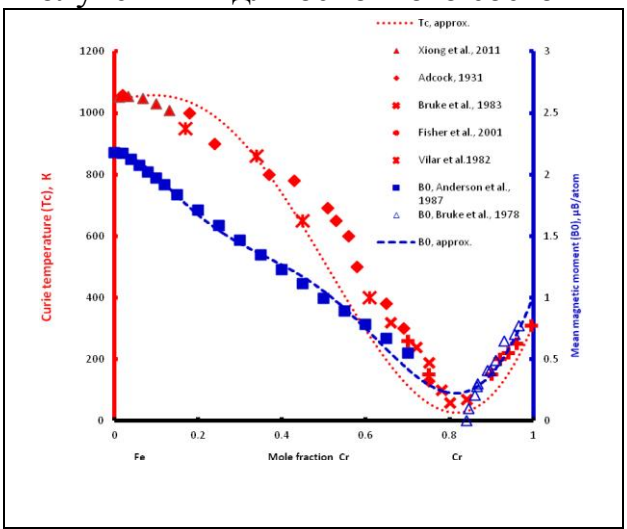



Рис.1.Зависимости температуры Кюри ( Нееля) и среднего магнитного момента от состава для ОЦК фазы системы Fe-Cr

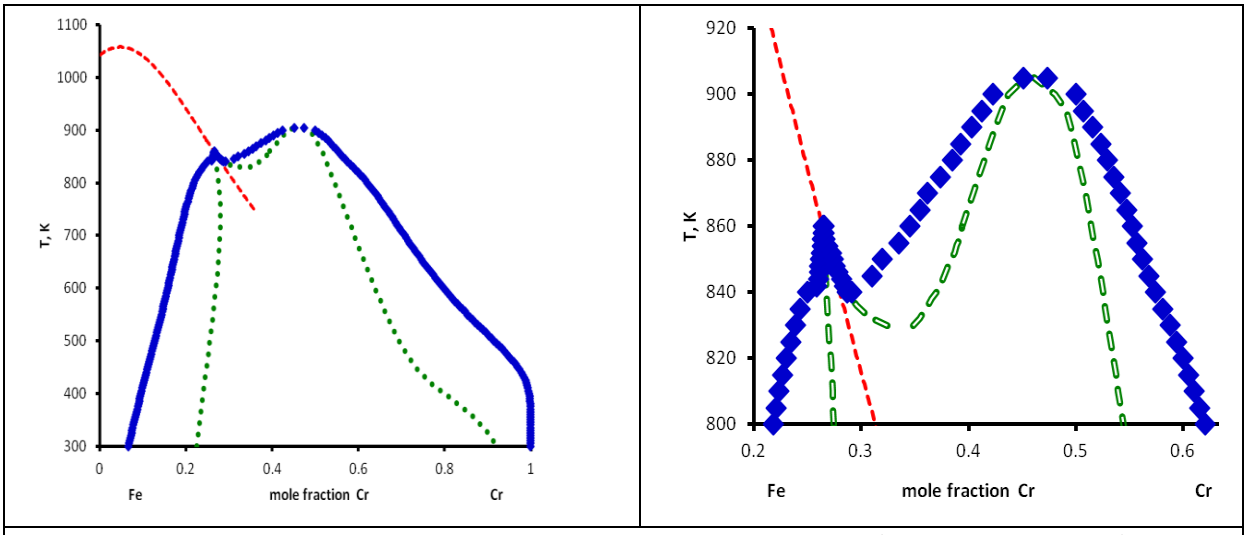



Рис.2. Рассчитанная кривая расслоения и спинодаль `(левый рисунок) и“рог” Нишизавы (правый рисунок) для ОЦК растворов системы Fe-Cr; частый пунктир – температура Кюри $T_K$ в зависимости от состава.

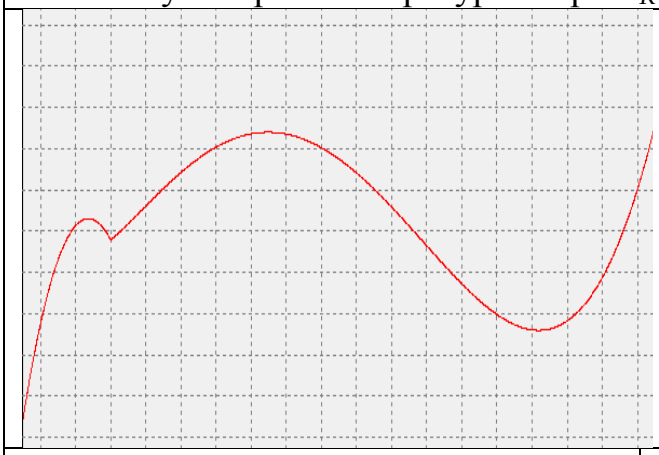


Рис.3.Концентрационная зависимость первой производной от энергии Гиббса смешения (*dG/dx)* для ОЦК растворов системы при фиксированной температуре 840 K

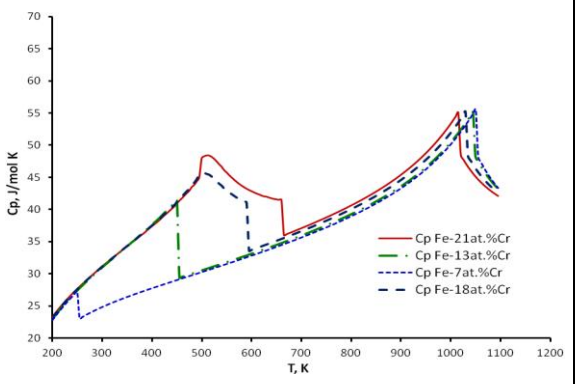



Рис.4. Температурные зависимости теплоемкости для сплавов составов 7; 13; 18; 21 ат.% Cr.

Рис.3 демонстрирует возникновение нонвариантной равновесия при 840 K:

$$(\textit{ферро} - \textit{магн} - \alpha_{Fe}) + (\textit{пара} - \textit{магн} - \alpha_{Fe}) + (\textit{пара} - \textit{магн} - \alpha_{Cr}^{prim});$$

возникновение 4-х локальных экстремумов на кривой (dG/dx), которые соответствуют 4 точкам спинодали. На левом конце этой кривой возникает двухфазная конода длиной примерно 2- 3 %, на правом конце – от 30 до 57ат.%Cr. На рис. 4 построены температурные зависимости теплоемкости для сплавов ряда составов, демонстрирующие аномалии при ТК , на одно/двухфазных границах, а также аномалии в двухфазных областях.

Исследования поддержаны грантами РФФИ 13-03-00482-а и ОХНМ 02.

[1] A.T. Dinsdale, Calphad, 1991, vol.15, pp. 317-425.
[2] А.Л.Удовский, Д.А.Васильев. Металлы, 2015, No. 2, pp. 77–84.
[3] Д.А.Васильев, А.Л.Удовский, Металлы, 2016, №3 2016 стр. 53-61

# ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА ВЕЛИЧИНУ БЛОКОВ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ В ОЦК БИНАРНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМ FE-(CR, V, MO)

*Удовский А.Л.[1)],Смирнов И.С. [2)], Монахов И.С.[2,3)], Новоселова [2,3)]*

[1)]Россия, ФГБУН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

[2)]Россия, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

[3)]Россия, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий»

udovsky@imet.ac.ru

В целях тестирования теоретической модели [1] были проведены экспериментальные рентгеновские исследования для построения концентрационных зависимостей параметров кристаллических решеток, измеренных для разных кристаллографических индексов для ОЦК – сплавов [2], и определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для отожженных при 700 ºС в течение 150 часов сплавов систем Fe-(Cr, V, Mo). Сплавы готовили в ИМЕТ РАН из армко – железа, хрома, ванадия и листового молибдена. Выплавку проводили в дуговой печи с медным подом в атмосфере аргона, несколько раз переворачивая слитки. Масса слитков составляла примерно 30-35 г. Термообработку сплавов проводили при 750 ºС в двойных кварцевых ампулах в течение 150 часов. Детали приготовления сплавов для рентгеновских исследований описаны в [2].

Из слитков с помощью электроискрового метода нарезались образцы для проведения рентгеновских исследований. Эксперименты проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, оснащенном автоматизированной системой управления на базе персонального компьютера с использованием в качестве эталона кремния. Определены линейные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) сплавов систем Fe-(Cr, V, Mo). Проведены исследования влияния поверхностного наклепа на уширение дифракционных линий для узлов обратной решетки {(110), (200), (211) и (220)} сплава Fe-8 ат. % Cr. Результаты представлены в таблице и на рис.1.

Таблица. Результаты определения линейных размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) сплавов систем Fe-(Cr,V,Mo), составы сплавов даны в ат.%.

| Состав | 100%Fe | Fe-2Cr | Fe-4Cr | Fe-8Cr | Fe-8V | Fe-1Mo |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L_ОКР_ (220)A | 2600 | 880 | 750 | 740 | 1100 | 770 |
| L_ОКР_ (310) A | 2000 | 750 | 520 | 510 | – | 580 |

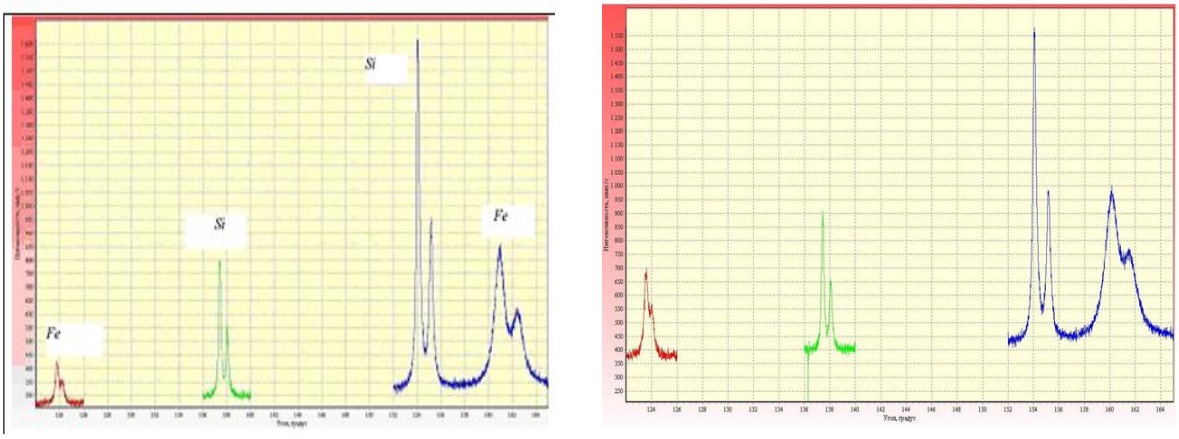



Рис.1. Дифрактограммы образцов Fe-2ат. % Cr (слева) и Fe-1ат. % Mo (справа). Эталон –кремний.

**Выводы**. Анализ результатов рентгеновских исследований по размерам ОКР показал, что:

1) линейный размер ОКР уменьшается при легировании в сравнении с ОКР чистого железа,
2) линейный размер ОКР уменьшается с увеличением концентрации легирующего компонента (сплавы системы Fe-Cr)
3) линейный размер ОКР уменьшается ростом размерного фактора, так например, легирование 1 ат.% Mo приводит к такому же размеру ОКР, что и 8 ат.% Cr.

Исследования выполнены при поддержке грантами РФФИ 09-03-00983-а, 13-03-00482-а и Отделения Химии и наук о материалах Президиума РАН ОХ-02 (2012-2015 гг.).

Литература

1. Удовский А.Л. Металлы, 2011, № 5, с.121-143.
2. Удовский А.Л., Смирнов И.С., Монахов И.С., Новоселова Е.Г. Рентгеновское доказательство роста статических смещений атомов с увеличением номера координационных сфер в ОЦК-сплавах систем Fe - (Cr, V, Mo). Пятая Международная научная конференция “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА” , Великий Новгород, 2015, с.234-235.

# ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕХПОДРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ С УЧЕТОМ КОНФИГУРАЦИОННЫХ И МАГНИТНЫХ СТЕПЕЙ СВОБОДЫ ДЛЯ РАСЧЕТОВ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ SIGMA- ФАЗЫ В СИСТЕМЕ FE-V

*Удовский А.Л., Купавцев М.В.*

[1)]Россия, ФГБУН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

udovsky@imet.ac.ru

Ранее трехподрешеточная модель (3ПМ) была применена для согласованного описания структурных и термодинамических свойств σ– фазы в системе Fe-Cr [1,2]. Учитывая, что σ – фаза в этой системе стабильна в области выше 773К, намного превышающей температуру Кюри ($T_c$), поэтому σ – фазу в этой системе рассматривали в парамагнитном состоянии. В отличие от системы Fe-Cr σ – фаза в системе Fe-V стабильна как в ферро-магнитном, так и парамагнитном состоянии, причем $T_c$ для σ – фазы примерно на порядок превышает $T_c$ для σ – фазы в системе Fe-Cr согласно экспериментальным данным [3]. Поэтому в настоящей работе кроме конфигурационного вклада был учтен также магнитный вклад в энергию Гиббса смешения для sigma – фазы в системе Fe-V в рамках физико-эмпирической модели. Основная проблема в настоящей работе в отличие от работ [1,2] заключалась в вычислении энергетических параметров 3ПМ при отсутствии результатов квантово-механических расчетов энтальпии смешения для σ– фазы в системе Fe-V. Для решения этой проблемы авторами настоящей работы предложен оригинальный подход. Использовали особенность диаграммы состояния Fe-V: наличие точки равных концентраций между σ и ОЦК фазами (рис.1).

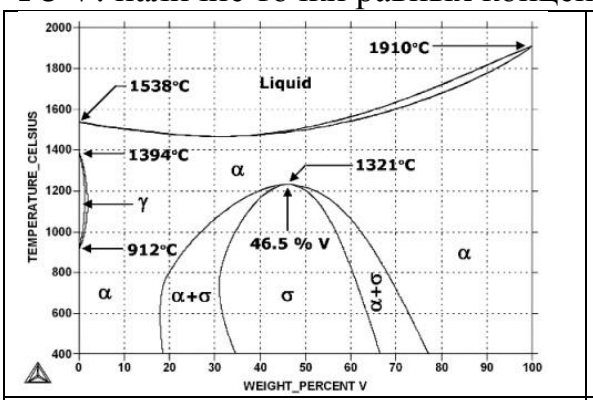



Рис.1. Диаграмма состояния системы Fe-V [1]

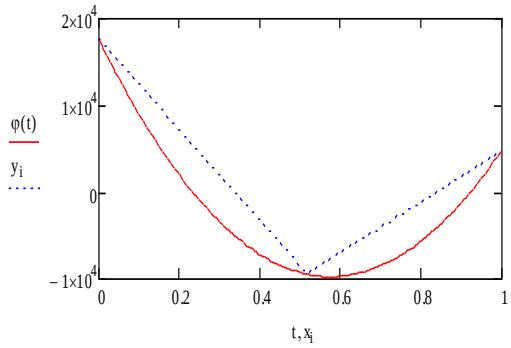



Рис.2. Оценочная зависимость концентрационной энтальпии смешения σ – фазы систе-мы Fe–V относительно ВСС– фаз Fe и V.

Аналитически, это условие записывается в виде уравнения

$$G^{\sigma}(x_V = x_0, T = 1750K) = G^{BCC}(x_V = x_0, T = 1750K).$$

Затем учитывали скачок энтальпии при фазовом переходе из ОЦК в σ – фазу в предположении, что энтальпия перехода не зависит от температуры.

$$\Delta H^{\sigma}(x_0,0) = \Delta H^{BCC}(x_0,0) - \Delta H_{\text{congruent}}(x = x_0 = 0.517).$$

В итоге по трем точкам $\Delta H_{Fe}^{\sigma\to BCC}$, $\Delta H_{V}^{\sigma\to BCC}$ (разности энтальпий между ОЦК- и σ – фазами для основного состояния чистых компонентов [4]) и $\Delta H^{\sigma}(x_0,0)$ путем аппроксимации методом МНК построили график зависимости энтальпии смешения от состава ($x_V$) 2-ого компонента для поиска начальных значений энергетических параметров системы (см. рис.2). Магнитный вклад учли в рамках формализма Инден-Хиллерта-Джарла (см.[5]). Из анализа экспериментальных данных для среднего магнитного момента (<*m*>) и температуры Кюри ($T_c$) для сплавов со структурой σ – фазой систем Fe-Cr и Fe-V построили зависимости <*m*> *и* $T_c$ от состава. Рассчитали значения параметров модели и затем корни системы уравнений состояния (полученной минимизацией функционала энергии смешения по конфигурационным степеням свободы) в зависимости от состава - рис.3 и энтальпию смешения для основного состояния σ – фазы системы Fe-V-рис.4.

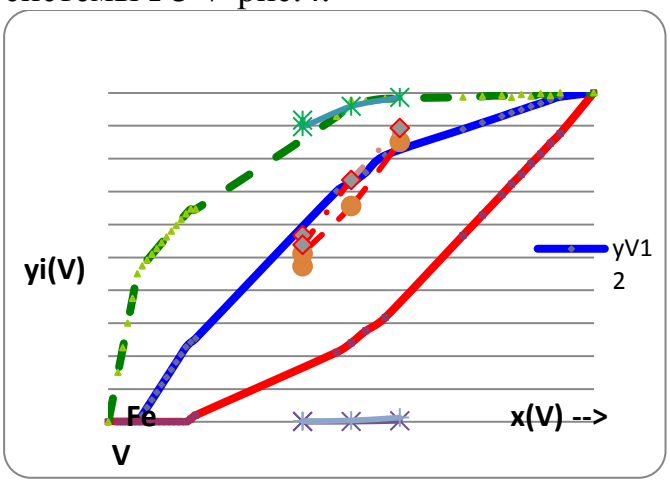



Рис.3.Сравнение рассчитанных распределений атомов ванадия по трем подрешеткам σ - фазы системы Fe-V в зависимости от состава, полученного в данной работе и ab-initio в работе [6]

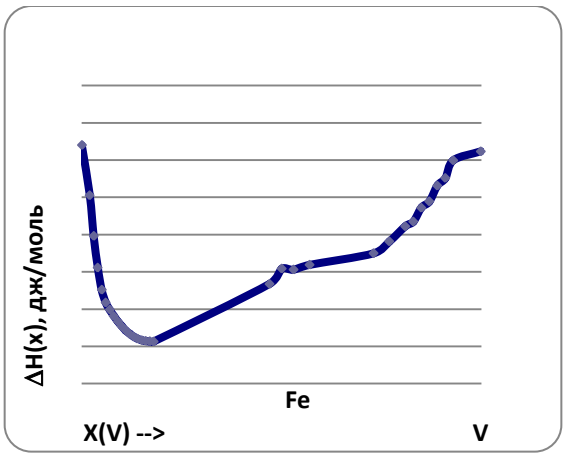



Рис.4. Рассчитанная концентрационная зависимость энтальпии смешения σ-фазы системы Fe-V для основного состояния.

Исследования поддержаны грантами РФФИ 13-03-00482-а и ОХНМ 02.

1.A.Udovsky, M.Kupavtsev. J.Min.Metall. Sect.B-Metall.48(3)(2012)483 – 489.
2. A.L.Udovsky, M.V Kupavtsev. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016 130 (1), 012064 (pp.1-6)
3. J. Cieslak, B.F.O.Costa, St.M.Dubiel et all. Journal of MMM321(2009) 2160
4. M. Sluter, CALPHAD, 2006, v.30, pp. 357-366.
5. A.T.Dinsdale. CALPHAD, 1991, v.17, N 4, pp.317 – 425.
6. E. Kabliman, A.V. Ruban, P. Blaha at all. Appl. Sci. 2012, 2, 654-668

# РАЗВИТИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*Федоренко А. М.*[1], *Томилин С. В.*[2]

[1]Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО КФУ
[2]Физико-технический институт (структурное подразделение) ФГАОУ ВО КФУ им. В.И.Вернадского, Симферополь,
fedoram37@gmail.com

При усовершенствовании сульфатной технологии производства пигментного диоксида титана, с заменой химического восстановления ионов $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$ и $Ti^{4+}$ до $Ti^{3+}$ металлоломом железа и порошкообразным алюминием на электрохимический способ, возникли серьезные проблемы в отношении процессов, протекающих на различных катодах в двойном электрическом слое (ДЭС). Особенно это касается электрохимических процессов восстановления ионов $Fe^{3+}$ и $[TiO^{2+}\cdot nH_2O]$ в технологических сернокислотных растворах с pH = 2,5 – 3,0. В данном случае, как оказалось, применение теоретических основ электрохимии в практике является весьма затруднительным, особенно при использовании теории строения ДЭС. Прежде всего, это касается стадий разряда Фольмера М. и электрохимической десорбции Гейровского Я., теории ДЭС Фрумкина А., которые базируются на включении в прикатодные электрохимические процессы иона гидроксония ($H^+$–$OH_2$) и на этих представлениях разработана недостаточно полная теория замедленного разряда (ЗР). В данной теории считается, что для разрыва связи между $H^+$ и $H_2O$ затрачивается значительная часть энергии. В книге Салема Р. «Теория двойного слоя», 2015 г, к сожалению, также не найдены ответы по применению теории ДЭС в прикладной электрохимии. Кроме того, ни рекомбинационная теория (РТ) перенапряжения выделения водорода ($\eta_н$), ни теория ЗР не являются всеобщими. Для металлов с большой энергией адсорбции водорода наблюдается понижение $\eta_н$, поэтому, рекомендуется использовать рекомбинационную теорию, а для металлов с пониженной адсорбцией, где $\eta_н$ принимает повышенные значения – рекомендуется теория ЗР, использование которой для ряда металлов приводит, порой, к весьма противоречивым результатам. Имеются также вопросы к описанию лимитирующей стадии рекомбинации водорода (Тафеля Ю.) $2H_{адс} \rightarrow H_2$, т.е. молизации водорода на катоде.

Нами проведен систематический анализ перечисленных вопросов и решены актуальные задачи: 1) роль иона гидроксония в прикатодном слое; 2) зависимость перенапряжения $\eta_н$ от удельного электрического сопротивления $nd^m$ – металлов и комплексообразующей способности H с металлами; 3) материалы для катодов и их химический состав; 4) механизм передачи электрона от катода в прикатодный слой; 5) математический анализ ДЭС, с учетом тепловой энергии, при 298,15 $^0$К.

По данным ряда исследований методом ЯМР при 25 $^0$С установлено время существования («жизни») $H_3O^+$, равное $1{,}7\cdot10^{-12}$ с. Константа

диссоциации $H_3O^+$ составляет 0,0199, т.е. как средняя кислота, поэтому $H_3O^+$ под воздействием тепловой энергии диссоциирует самопроизвольно.

Нами выявлена симбатная функциональная зависимость между удельным электрическим сопротивлением $nd^m$ – переходных металлов и перенапряжением выделения водорода, но ещё более строгая зависимость обнаружена между комплексообразующей способностью соединений водорода ($H^0$, $H^-$) с $nd^m$ – металлами, при количестве электронов m =1…9. На основании выявленной зависимости разработана методика определения материалов электродов для электролитов с агрессивными компонентами и минимальными значениями перенапряжения $\eta_н$. Лучшие показатели – у тех металлов, которые взаимодействуют с водородом, а особенно сплавы имеют еще ниже перенапряжения $\eta_н$, по-видимому, в этом случае проявляется синергизм, из-за большего наличия межкристаллических пространств. В качестве полиметаллического сплава нами используется нержавеющая сталь состава (W, %): $_{24}Cr$ = 16,862 ± 0,030; $_{25}Mn$ = 1,494 ± 0,044; $_{26}Fe$ = 73,090 ± 0,054; $_{28}Ni$ = 8,553 ± 0,037. Стали могут быть различны по составу, имеющие такие металлы: $_{26}Fe$, $_{25}Mn$, $_{24}Cr$, $_{28}Ni$, $_{22}Ti$.

Миграция электрона из катода в прикатодный слой (Гельмгольца) осуществляется с учетом наличия двух механизмов – в протонсодержащих и апротонных растворителях. В протонсодержащих растворителях проявляется электрохимическая адсорбция (хемосорбция) водорода, а в апротонных – электростатическая. По теории редукционно-эстафетного механизма протон, обладая самой высокой подвижностью в водных растворах (349,8 $Ом^{-1} \cdot см^2$, t = 25 $^0C$), с малым диаметром ($1{,}7536 \cdot 10^{-15}$ м) и высокой поверхностной плотностью заряда ($3{,}6931 \cdot 10^{10}$ $Кл \cdot s^{-1}$), при появлении потенциала на катоде будет первым заполнять прикатодный слой, за счет электростатической адсорбции. Восстановление иона $H^+$ происходит электроном, который мигрирует через барьер между катодом и адсорбционным слоем, при повышенном потенциале и тепловой энергии. После восстановления $H^0$ прочно присоединяется к металлу катода по причине его повышенной электроотрицательности, при этом присоединяет еще электрон, превращаясь в $H^-$. Гидрид ион выступает в роли лиганда, образует координационное соединение с металлом. К координированному водороду прижимаются полем ионы $H^+$, которые восстанавливаются с образованием ионов $H_2^+$, $H_3^+$, $H_4^+$, при этом миграция электрона от катода происходит по водородной цепи, что заметно сказывается на понижении перенапряжения $\eta_н$. У металлов с $nd^{10}$ (Hg, Ag, Pb и др.) электрон постоянно совершает миграцию через энергетический барьер катод – прикатодный слой, из-за отсутствия взаимодействия их с водородом, что сказывается на повышенном $\eta_н$. Нами выполнены расчеты по определению изменения потенциала у поверхности катода, в зависимости от концентрации $H^+$ и значения потенциальных барьеров для ряда металлов, что позволяет прогнозировать электрохимические процессы.

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ С ХЛОРАТОМ НАТРИЯ

*Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С.*

Институт Общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент, e-mail: hamdamova79@mail.ru

С целью выдачи практических рекомендаций по получению хлорат кальциевого дефолианта исследован процесс конверсии хлорида кальция (полученного солянокислотным разложением кальций карбонат содержащего шлама предварительной очистки природных вод и отхода производства щелочи электролизом – раствора нейтрализации соляной кислоты щебнем) с хлоратом натрия в зависимости от температуры и продолжительности времени. На основе полученных данных установлена степень конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия и расхода исходных компонентов при конверсии. Степень конверсии значительно зависит от температуры и повышается с ее ростом. Для процессов 30 и 35%-ных растворов в течение 60 минут без удаления воды степень конверсии при 323, 348, 373 и 398$^0$К составляет 27,0; 33,8; 40,6; 46,0% и 33,0; 39,2; 45,6; 51,2 % соответственно. Через 90 минут степень конверсии достигает 27,9; 34,9; 40,8; 47,9 % и 33,8; 39,9; 45,9; 51,9 % соответственно для 30 и 35%-ных растворов хлорида кальция, при температурах 323; 348, 373 и 398$^0$К. В случае проведения процесса конверсии с выпаркой данные имеют следующие значения: для 323; 348, 373 и 398$^0$К после 60 минут степень конверсии составляет 59,0; 65,0; 71,2; 77,0% и 60,0; 66,0; 72,0; 79,2% для 30- и 35%-ных растворов хлорида кальция соответственно. Последующее увеличение продолжительности конверсии практически не приводит к повышению степени конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия. При 373$^0$К и продолжительности опыта 120 минут степень конверсии соответственно составила 71,8 и 72,8%. При этой температуре увеличение продолжительности опыта с 90 до 120 минут приводит к повышению степени конверсии всего лишь на 0,22 и 0,8%. Это, по видимому, объясняется тем, что в течение первых 60-90 минут конверсии образуется достаточное количество хлорида натрия по реакции (1), которое в дальнейшем отрицательно влияет на протекание этой реакции в водной среде.

$$CaCl_2+2NaClO_3 = Ca(ClO_3)_2+2NaCl \quad (1)$$

Анализ кинетических кривых расхода хлорида кальция и хлората натрия на 100 г 30 и 35%-ного раствора хлорида кальция в процессе конверсии при 323-393$^0$К указывает на то, что количество израсходованных исходных компонентов увеличивается, в первые 60-90 минут, а через 90 минут практически не меняется. Повышение температуры от 323 до 398$^0$К приводит к повышению расхода хлорида кальция и хлората натрия при конверсии. Определение порядка реакции процесса конверсии проводили по кинетическому уравнению первого

порядка

$$K=2,303/\tau \cdot \lg C_0 / (C_0-C_\tau) \quad (2)$$

где $C_0$ и $C_\tau$ – концентрации хлорида кальция (или натрия), соответственно, на начальной стадии конверсии и за истекший промежуток времени ($\tau$), К - константа скорости конверсии.

Согласно полученным данным, порядок процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия равен единице. Подтверждением этого является то, что константа скорости конверсии, рассчитанная по уравнению (2) на основе экспериментальных данных остается практически постоянной для каждой температуры. Она повышается с ростом температуры и подчиняется закону Аррениуса, что подтверждается прямолинейной графической зависимостью lg K от 1/T. Кроме того, прямолинейная зависимость $\lg(C_0-C_\tau)$ от $\tau$ также свидетельствует о первом порядке процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия.

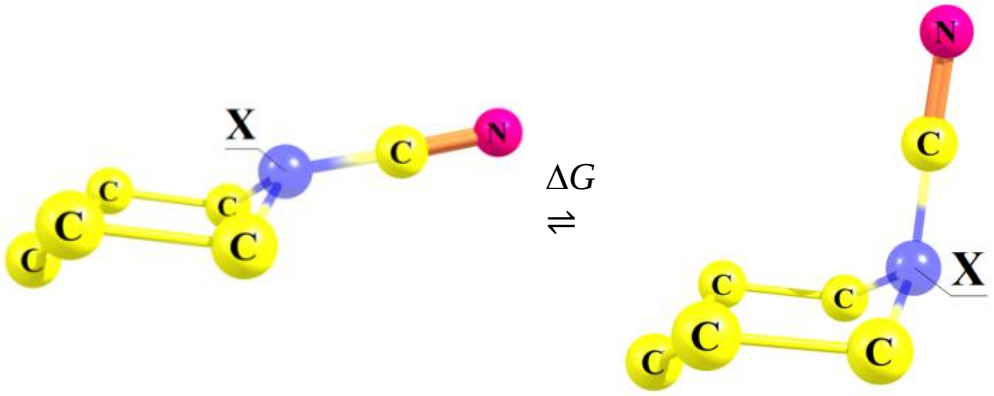
# КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИАНОЦИКЛОГЕКСАНОВ И СРАВНЕНИЕ ИХ С 1-ЦИАНО-ГЕТЕРОЦИКЛОГЕКСАНАМИ (ГЕТЕРОАТОМЫ=N, SI, P)

*Хаустова Л.Е., Чан Динь Фиен, Шлыков С.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет

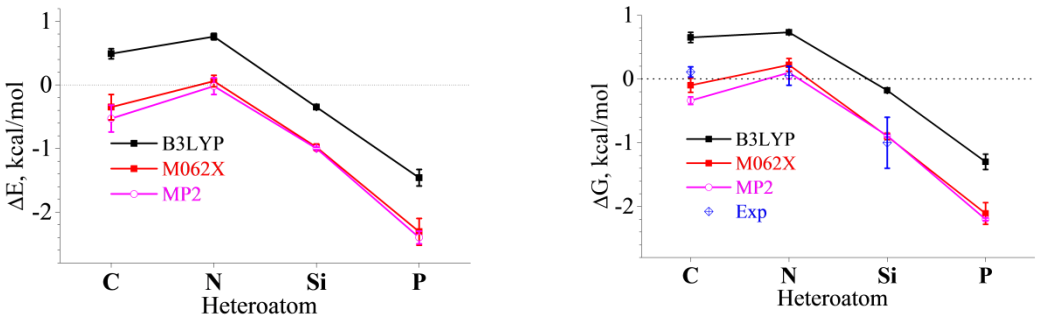
Luba-8may@mail.ru

Производные насыщенных шестичленных соединений широко используются в фармацевтике, в химии и других областях. Конформационное аксиально-экваториальное равновесие цианоциклогексана было исследовано с помощью микроволн, комбинационного рассеяния в жидкости, методом ИК-спектроскопии в Хе-матрице и квантово-химических (КХ) вычислений [1], а так же ЯМР-спектроскопии [2]. В данной работе конформационные свойства цианоциклогексана были изучены путем выполнения КХ расчетов и обработки электронографических (ЭГ) данных, а также сравнены с 1-циано-гетероциклогексанами.




Экваториальная форма
**X**=CH, N, SiH, P

Аксиальная форма




***Изменение ΔE и ΔG в зависимости от гетероатомов***

Как следует из КХ расчетов методом B3LYP предполагается что, экваториальная форма $\Delta G=G_{ак}-G_{эк}=0.57–0.72$ ккал/моль более стабильна, чем аксиальная, а M602X и MP2 расчеты дают прямо противоположные ситуации со значением ΔG от -0.21 до +0.02 и от -0.40 до +0.28 ккал/моль, соответственно. Из анализа ЭГ данных было получено соотношение Eq:Ax=55(9):45(9)%.

Конформационные свойства 1-цианопиперидина, цианоциклогексана, 1-цианосиликациклогексана, 1-цианофосфоринана зависят от длины связи $C_{CN}$–X и сопряжения между CN группой и неподеленной электронной парой на гетероатоме. Вклад аксиальной формы 1-циано-гетероциклогексанов увеличивается в ряду гетероатомов X в циклогексановом кольце в ряду: N→C→Si→P.

**Литература**

1. Durig, J. R., Ward, R. M. Conrad, A. R., Tubergen, M. J., Nelson, K. G., Groner, P., & Gounev, T. K. Microwave, Raman, and infrared spectra, structural parameters, conformational stability, and vibrational assignment of cyanocyclohexane // Journal of Molecular Structure. 2010, 967(1), 99-111.
2. Raber, D. J., Johnston Jr, M. D., Schwalke, M. A. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99(23), 7671-7673.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

*Хилько С.Л., Рогатко М.И., Невечеря О.И.*

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
sv-hilko@yandex.ru

Целью работы было изучение кинетических закономерностей взаимодействия солей гуминовых кислот (ГК) с перманганатом калия при определении общего количества фенольных гидроксильных групп по аналогии с определением полифенолов в растительных экстрактах [1].

Величину окислительного потенциала (Е, мВ) определяли на прецизионном мультиметре PCT-407 с использованием окислительно-восстановительного электрода PO50. Растворы $KMnO_4$готовили из стандарт-титров. Было проведено измерение величины Е во времени при добавлении различных количеств $KMnO_4$ к 0,05 % раствору солей ГК при непрерывном перемешивании раствора. Величина Е резко падает в начальный период времени (10 мин.), а затем выходит на равновесный участок, который практически не зависит от времени. Общая скорость процесса окисления рассчитана как тангенс угла наклона начальных линейных участков кривых зависимостей $E = f(t)$. Общее уравнение для скорости процесса окисления макромолекул ГН перманганатом калия:

$$\frac{dE}{dt} = k(E_{равн} - E_{10}),$$

где $E_{равн}$ – равновесное значение окислительного потенциала; $E_{10}$ – значение окислительного потенциала через 10 минут; $k$ – константа.

Общая скорость процесса окисления солей ГК возрастает с увеличением концентрации $KMnO_4$, а величина константы уравнения уменьшается (табл.). Поскольку окисляемый субстрат является природным полимером с химически неидентичными функциональными группами, а в водных растворах гуминовых кислот возможна ассоциация, то изменение кинетических характеристик процесса может быть связано со способностью молекул окислителя к диффузии к функциональным группам (OH-) в условиях, осложненных этими эффектами. В целом закономерно, что увеличение концентрации $KMnO_4$ приводит к интенсификации процесса окисления.

Таблица. Кинетические характеристики процесса окисления гумата натрия растворами $KMnO_4$ разных концентраций

| [$KMnO_4$], г-экв/л | $E_{10}$ | $E_{равн}$ | $dE/dt$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,06 | 75 | 59 | 8,16 | 0,51 |
| 0,12 | 118 | 65 | 16,34 | 0,31 |
| 0,19 | 139 | 77 | 15,81 | 0,26 |
| 0,26 | 162 | 77 | 16,49 | 0,19 |

[1]. Рябинина В.Е., Зотова Е.Е., Пономарева Н.И., др. // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 169-175.

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

*Хилько С.Л., Рогатко М.И., Невечеря О.И.*

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
sv-hilko@yandex.ru

Количество функциональных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот (ГК) является одной из наиболее важных характеристик, которая определяет их реакционную способность и физико-химические свойства. Известны различные методы определения функциональных групп в гуминовых веществах. Наиболее распространен метод кислотно-основного титрования, где также возможны различные варианты его осуществления [1 и цит. там лит.].

Из литературы известно [2], что в растительных экстрактах возможно определение общего количества фенольных гидроксильных групп методом окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия.

Целью работы была отработка метода определения количества активных гидроксильных групп при окислительно-восстановительном титровании растворами перманганата калия применительно к гуминовым кислотам.

Величину окислительного потенциала (Е, мВ) определяли на прецизионном мультиметре РСТ-407 с использованием окислительно-восстановительного электрода РО50. Растворы перманганата калия готовили из стандарт-титров на дистиллированной воде.

На рис. 1а приведены интегральные кривые потенциометрического титрования растворов гумата натрия перманганатом калия разных концентраций. Как видно из этого рисунка, титрование 0,02 н раствором $KMnO_4$ не выявляет зависимости $E = f(C_{KMnO_4})$. Увеличение концентрации $KMnO_4$ вызывает рост величины окислительного потенциала и указывает на протекание реакции окисления гидроксильных групп. На дифференциальных кривых титрования имеется два выраженных максимума (рис. 1б). Это соответствует протеканию двух окислительно-восстановительных процессов, т.е. связано с окислением двух разных видов гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот.

Количество активных гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот при титровании их 0,05 % растворов растворами $KMnO_4$ разных концентраций приведено в таблице 1. Содержание ОН-групп рассчитано как суммарное количество двух разных видов ОН-групп по двум максимумам на дифференциальных кривых. Как следует из этих данных, рост концентрации $KMnO_4$ приводит к увеличению определяемых активных ОН-групп в макромолекуле гуминовых кислот, как на каждом из двух максимумах, так и их суммарного количества. При этом рост

концентрации $KMnO_4$ от 0,1 до 0,2 г-экв/л не приводит к увеличению количества определяемых ОН-групп.

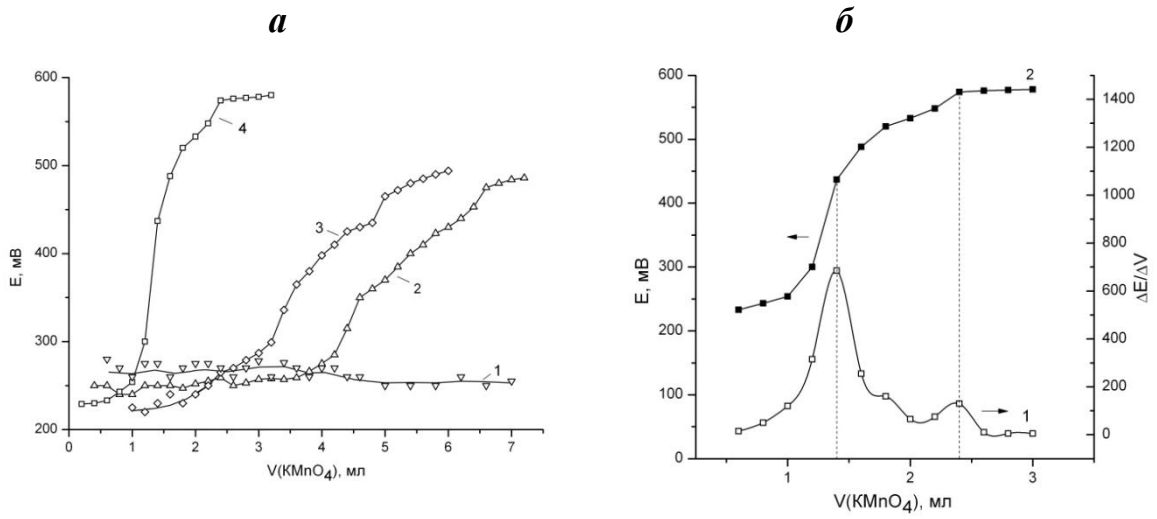



Рис. Потенциометрические кривые титрования 0,05 % раствора гумата натрия растворами перманганата калия ($V_{KMnO_4}$) разных концентраций. $C_{KMnO_4}$, г-экв/л:

а – 1 - 0,02; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,2; б – Интегральная и дифференциальная кривые титрования 0,05 % раствора гумата натрия 0,1 н раствором $KMnO_4$

Таблица.

Количество активных ОН- групп в макромолекулах гуминовых кислот при титровании их растворами $KMnO_4$ разных концентраций при pH = 7,5. Перемешивание реакционной смеси в течение 10 мин.

| [OH], мг-экв/г | Концентрация $KMnO_4$, г-экв/л | | |
|---|---|---|---|
| | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| [OH], $max_1$ | 9,0 | 13,6 | 11,2 |
| [OH], $max_2$ | 4,2 | 6,4 | 8,8 |
| Всего [OH] | 13,2 | 20,0 | 19,8 |
| $E_{max1}$, мВ | 335 | 336 | 437 |
| $E_{max2}$, мВ | 475 | 463 | 573 |

Таким образом, показано, что метод потенциометрического окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия применим для анализа количества гидроксильных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот. Количество определяемых этим методом гидроксильных групп зависит от концентрации $KMnO_4$. Определена минимальная концентрация перманганата калия, которая позволяет определять количество активных гидроксильных групп в макромолекулах гуминовых кислот ($C_{KMnO_4}$ = 0,1 г-экв/л).

**Литература**


1. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Рыбаченко В.И. // Химия тверд. топлива. 2011. № 5. С. 50-62.
2. Рябинина В.Е., Зотова Е.Е., Пономарева Н.И., др. // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 169-175.

# АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ВАНИЛИНОВ В РЕАКЦИЯХ С 2,2'–ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

*Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.*

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
sv-hilko@yandex.ru

Проблема выявления антиоксидантной активности природных соединений и оценка их эффективности является актуальной задачей для разработки новых антиоксидантных систем на их основе. Одним из методологических подходов в рамках этой задачи является изучение антирадикальных свойств природных соединений как одной из составляющих антиоксидантной активности.

Одним из наиболее распространенных и многочисленных классов природных соединений, которые проявляют биологическую и антиоксидантную активность являются производные фенолов. Ванилин и его аналоги хорошо известны как вещества, использующиеся в пищевой, косметической, парфюмерной и фармацевтической промышленности. Поскольку в их состав входят альдегидная и фенольная группы, эти соединения представляют интерес как эффективные ингибиторы некоторых ферментов и удобные реагенты для органического синтеза [1].

Целью работы было определение антирадикальной активности ванилина и его аналогов: самого ванилина (3-метокси-4-оксибензальдегид), орто- и изованилинов (2-окси-3-метокси- и 3-окси-4-метоксибензальдегид, соответственно), а также протокахетового альдегида (3,4-дигидроксибензальдегид, оксиванилин). Для количественной оценки антирадикальной активности применен один из наиболее популярных методов, основанный на использовании стабильного свободного радикала 2,2'–дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) [2].

Исследования были проведены на спектрофотометре Specord UV VIS в кюветах l = 1,0 см при t = $20^0$C. Готовили растворы ДФПГ ($1,0 \times 10^{-4}$ М) фирмы “Aldrich” ($\omega$ = 97%) и серию растворов аналогов ванилина разной концентрации. Для изучения кинетики реакции в кювете толщиной 1 см смешивали 2,0 мл раствора ДФПГ и 0,5 мл каждого из растворов полученной серии субстратов; сразу же после смешивания регистрировали значения оптической плотности ДФПГ при $\lambda$ = 517 нм.

На рисунках приведены характерные кинетические кривые расходования ДФПГ при взаимодействии с ванилинами при постоянном соотношении концентраций субстрат/ДФПГ (рис.1) и расходования ДФПГ в реакции с протокахетовым альдегидом (рис. 2).

Для оценки антирадикальной активности исследуемых соединений были построены зависимости остаточного содержания ДФПГ (% ДФПГ) от концентрации субстрата. Графики описываются линейными

уравнениями (см. табл.), позволяющими определить величины $EC_{50}$ – концентраций, необходимых для уменьшения концентрации ДФПГ на 50 % за 25 минут. Остаточное содержание ДФПГ в реакционной смеси оценивалось по формуле:

$$\%ДФПГ = \frac{D_t}{D_0} \cdot 100\%$$

где $D_t$ - оптическая плотность реакционной смеси в момент времени t; $D_0$ - оптическая плотность раствора в начальный момент времени.

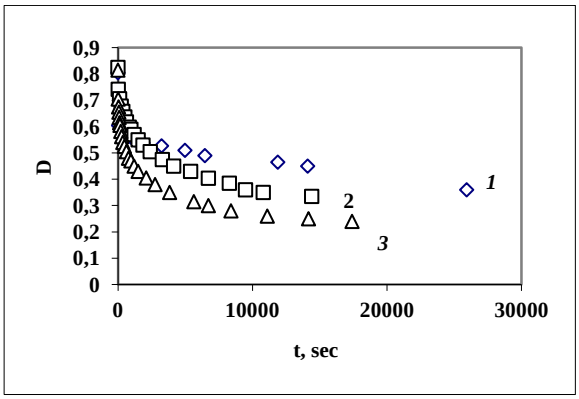



Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора ДФПГ от времени в присутствии ванилинов: 1 - изованилин, 2 - ванилин, 3 - орто-ванилин.
($C_B$ = 0,012 М; $C_{ДФПГ}$ = 77,0 мМ).

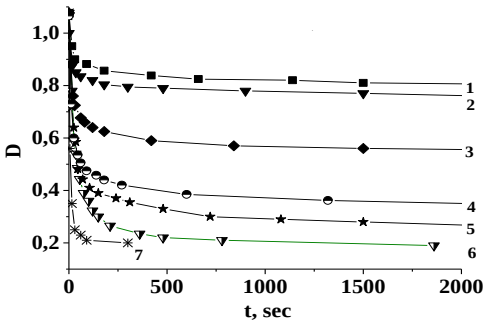



Рис. 2. Кинетические кривые расходования ДФПГ в реакциях с протокахетовым альдегидом для различных его концентраций.
$C_{ПА}$, мМ: 1 - 4,3; 2 – 6,4; 3 – 9,8; 4 – 12,9; 5 – 14,9; 6 – 18,7; 7 – 93,5

В табл. приведены вычисленные характеристики антирадикальной активности изученных соединений: $EC_{50}$ (моль/л), $T_{1/2}$ – время уменьшения концентрации радикала ДФПГ на 50% при концентрации субстрата, равной $EC_{50}$. Чем меньше значение параметра $EC_{50}$, тем большей антирадикальной активностью обладает вещество. Как видно, наиболее выраженными антирадикальными свойствами обладает протокахетовый альдегид. Такое отличие, очевидно, связано с наличием двух гидроксильных групп [2].

Таблица. Характеристики антирадикальной активности ванилинов

| Соединение | $EC_{50}$, моль/л | $T_{1/2}$, сек | Уравнение линии | r |
|---|---|---|---|---|
| Ванилин | $2{,}6\times10^{-2}$ | 2125 | % = -1884,1C + 99,6 | 0,99 |
| Изованилин | $2{,}6\times10^{-2}$ | 2415 | % = -1411,9 C + 87,3 | 0.95 |
| Орто-ванилин | $1{,}6\times10^{-2}$ | 1421 | % = -1343,3 C + 71,7 | 0,98 |
| Протокахетовый альдегид | $1{,}1\times10^{-5}$ | 45 | % = - $4{,}5387\cdot10^{6}$ C + 97,5 | 0,98 |

**Список литературы**


[1]. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность // LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. 604 с.

[2]. Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. // Lebensm.-Wiss. u.-Technol. 1995. Vol.28. P. 25-30.

# ОСОБЕННОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И ОКСИМОВ ДОДЕЦИЛИМИДАЗОЛИЯ

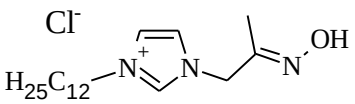
*Хилько С.Л., Котенко А.Н., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.,*

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

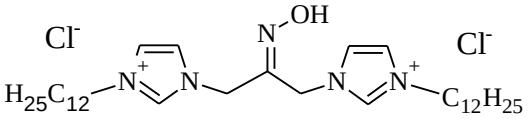
sv-hilko@yandex.ru

Одним из применений поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных формировать на основе самосборки молекул организованные надмолекулярные ансамбли (мицеллы), является способность существенно ускорять химические реакции, например, реакции переноса фосфорильной группы. В литературе имеются сведения о процессах фосфорильного переноса в мицеллярных сисмемах на основе цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Также известно, что структурные переходы в растворах смесей ЦТАБ с другими ПАВ могут существенно влиять на скорость и механизм реакций. Особый интерес в качестве сред для протекания реакций представляют коллоидные системы на основе ПАВ, которые обладают нуклеофильными свойствами. Однако процессы формирования ассоциатов и их свойства в растворах таких функционализированных ПАВ и в смесях с другими ПАВ не изучены.

Целью работы было исследование поверхностных характеристик водных растворов функционализированных додецилимидазолиевых ПАВ (см. ниже) и их смесей с ЦТАБ для выявления взаимосвязи с каталитической активностью реакций, протекающих в мицеллярной псевдофазе.



Хлорид 1-(2-гидроксиминопроп-3-ил)-3-додецилимидазолия (оксим I)



Дихлорид 3,3’-[2-(гидроксимино) пропан-1,3-диил]*бис*(1-додецилимидазол-3-ия) (оксим II)

Поверхностное натяжение растворов (σ, мН/м) измеряли методом максимального давления в пузырьке воздуха, в интервале изменения концентраций ПАВ $10^{-5} \div 10^{-2}$ моль/л. Величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ, моль/л) рассчитывали как точку пересечения двух прямых, образуемых начальным и конечным участками экспериментальной кривой $\sigma = f(C_{ПАВ})$.

Изотермы равновесного поверхностного натяжения исходных растворов ПАВ приведены на рис. 1. При увеличении доли ЦТАБ в смесях с функционализированными додецилимидазолиевыми ПАВ, величины ККМ изменяются в зависимости от поверхностной активности исходных ПАВ и их способности к образованию ассоциатов (рис. 2).

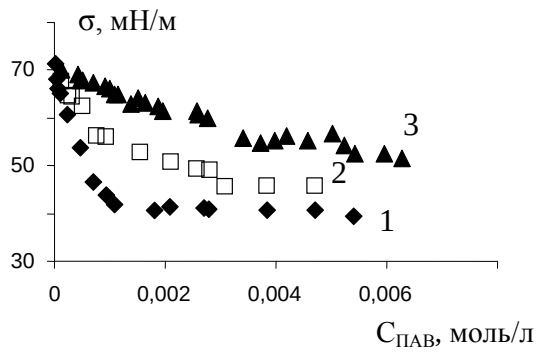



**Рис. 1**. Изотермы равновесного поверхностного натяжения (σ) растворов ЦТАБ (1), оксима I (2) и оксима II (3), t = 25$^0$C

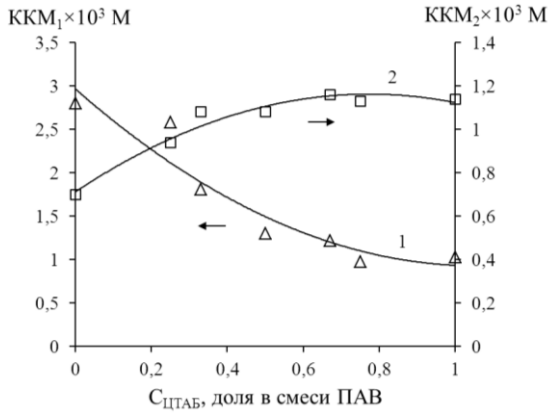



**Рис. 2**. Изменение величин ККМ от мольной доли ЦТАБ в смесях с оксимом I (1) и оксимом II (2)

Известно, что оксимы имидазолиевого ряда эффективно гидролизуют сложные эфиры, в том числе устойчивые в природной среде эфиры кислот фосфора. На рис. 3 приведены зависимости наблюдаемых констант скорости гидролиза армина (*пара*-нитрофениловый эфир этил-О-этил фосфоновой кислоты) от концентраций оксима I и оксима II в смесях с ЦТАБ. Реакционная способность монокатионного оксима I ниже дикатионной формы II. Солюбилизационные свойства мицеллярной псевдофазы определяются свойствами доминирующего компонента в смесях ПАВ.

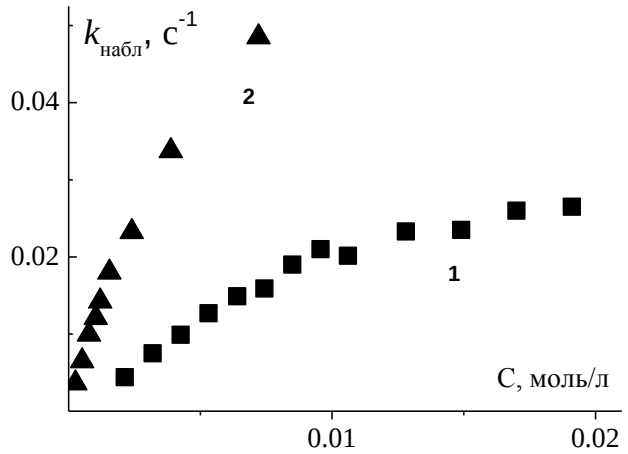



**Рис. 3**

Зависимость наблюдаемых констант скорости гидролиза армина от концентрации оксима I (1) и оксима II (2) в смесях с ЦТАБ. Мольная доля оксимов в смесях с ЦТАБ 0,125; pH = 10,4 (боратный буфер)

Различный характер зависимостей ККМ от мольной доли компонентов для смесей ЦТАБ с оксимами I и II (рис.2) указывает на различную природу ассоциатов, образуемых оксимами I и II в водном растворе. Взаимосвязь поверхностной активности смесей оксимов и ЦТАБ с реакционной способностью реагентов реакций может быть использована для регулирования каталитической активности реакций, протекающих в мицеллярной псевдофазе.

# ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРОАЛКАНОВ И АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ $C_1$–$C_6$, ЭНТАЛЬПИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ C–$NO_2$ И ЭНТАЛЬПИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО ЭЛИМИНИРОВАНИЯ $HNO_2$

*Храпковский Г.М., Аристов И.В., Гарифзянова Г.Г.,*
*Егоров Д.Л., Шамов А.Г.*
Казанский национальный исследовательский технологический университет
khrapkovskii@kstu.ru

С использованием неэмпирических методов G3B3 и G4, методов теории функционала плотности B3LYP с базисами 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(2df,p), 6-31++G(3df,3pd), методов wB97XD/TZVP и wB97XD/TZVPP рассчитаны энтальпии образования нитроалканов $C_1$–$C_6$ и алкильных радикалов, которые образуются при гомолитическом разрыве связи C–$NO_2$. На основе полученных данных рассчитаны энтальпии диссоциации связи C–$NO_2$ и энергии активации радикального газофазного распада. Отмечено, что тенденции изменения энтальпий образования в ряду все использованные методы передают одинаково (например, для нитрогексанов это иллюстрируется данными рис. 1). Разветвление углеродного скелета в молекулах и радикалов приводит к снижению энтальпий образования. Однако прогнозы относительной прочности связи C–$NO_2$ по результатам неэмпирических и DFT-методов существенно различаются. По данным последних наиболее прочными являются связи C–$NO_2$, образованные с участием первичных атомов углерода; менее прочными – связи, образованные, соответственно, с участием вторичных и третичных атомов углерода. Подробная тенденция связи с тем, что по данным этих методов, увеличение энтальпий образования радикалов влияет сильнее, чем снижение энтальпий образования нитрогексанов.

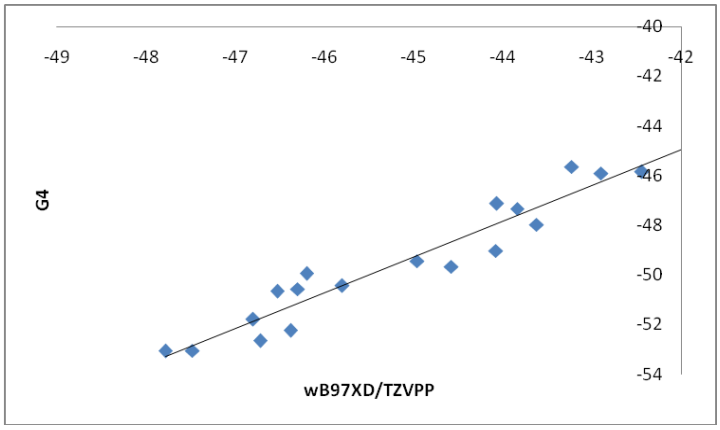



Рис. 1 – Корреляционная зависимость значений энтальпий образования, полученных методами wB97XD/TZVPP и G4 (коэффициент корреляции 0,958) (ккал/моль)

По данным неэмпирических методов имеет место противоположная тенденция, и величина D(C–N) в большей степени зависит от тенденций изменения в ряду энтальпий образования соответствующих нитроалканов. По данным неэмпирических методов, наименее прочными являются связи $C–NO_2$, образованные с участием первичных атомов углерода, а более прочные связи образованы с участием третичных и вторичных атомов углерода. Результаты неэмпирических методов согласуются с термохимическими данными, полученными для соединений $C_1–C_4$. Для нитропентанов и нитрогексанов экспериментальные оценки отсутствуют. По данным метода G4, величина D(C–N) для нитроалканов $C_1–C_6$, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода, изменяется незначительно: от 60,7 до 61,3 ккал/моль. Для нитроалканов $C_1–C_4$ средняя погрешность расчетных и экспериментальных значений D(C–N) составляет 0,5 ккал/моль. Для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода для соединений $C_1–C_6$ изменение D(C–N) не превышает 0,7 ккал/моль. Для соединений, в которых нитрогруппы присоединены к вторичным и третичным атомам углерода значения D(C–N) на 2-3 ккал/моль выше.

Для оценки реакций элиминирования $HNO_2$ с целью оптимизации поиска переходного состояния проводилось предварительное изучение с использованием программы Priroda и специальной методики, разработанной в нашей группе. Полученные результаты затем уточнялись неэмпирическими и DFT-методами. На основе расчетных значений энтальпии и энтропии активации и D(C–N), а также имеющихся экспериментальных значений А-факторов реакций радикального распада рассматривался вопрос об особенностях конкуренции различных механизмов газофазного мономолекулярного распада мононитроалканов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-07-04840 а.

# МОДЕРНИЗАЦИЯ ПТГМ-ИССЛЕДОВАНИЯ Т-х-у ДИАГРАММ С НЕПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ИЗОПЛЕТАМИ

*Цыбикмитова Э.Б.-Д.*[1], *Луцык В.И.*[1,2], *Зеленая А.Э.*[2]

[1]Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

[2]Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

vluts@ipms.bscnet.ru

Рассмотрим принцип непланарного метода конод на основе компьютерной модели Т-х-у диаграммы дифенил-н-додекан-дифенилоксид (A-B-C) [1], содержащей 3 поверхности ликвидуса, 6 линейчатых поверхностей, 1 горизонтальный комплекс при температуре тройной эвтектики, 3 двухфазные области (L+A, L+B, L+C) и 4 трехфазные (L+A+B, L+A+C, L+B+C, A+B+C) (рис. 1а). Отличием непланарного метода конод от традиционного [2], заключается в том, что первое вертикальное сечение может быть задано произвольно (параллельность одной из граней призмы является не обязательной) и расчет координат точек сечения производится при помощи матричных преобразований [3-4]. В качестве примера, зададим вертикальное сечение проходящие через точки бинарных эвтектик $e_{AB}$ и $e_{AC}$ (рис. 1б): s1(0.12; 0.88; 0)-s2(0.225; 0; 0.775). Точка разреза 2≡r принадлежит коноде $A_EE$ при температуре тройной эвтектики. Приняв длину отрезка s1s2 равной единице, при проецировании на него точки r получаем, что она делит отрезок на части 0.835 и 0.165. Т.о. координаты точки r можно рассчитать, используя матричные преобразования, связывающие координаты вершин сечения и доли, в которых делится его основание [4]:

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s1_1 & s2_1 \\ s1_2 & s2_2 \\ s1_3 & s2_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.12 & 0.225 \\ 0.88 & 0 \\ 0 & 0.775 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.835 \\ 0.165 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} r_1 = 0.137 \\ r_2 = 0.735. \\ r_3 = 0.128 \end{matrix}$$

На втором этапе строится сечение через вершину треугольника A и найденную точку r (рис. 1в). Луч проводится до пересечения с ребром BC в точке s3, состав s3 рассчитывается при помощи уравнения прямой: s1(0; 0.852; 0.148). Точка разреза 2 и есть искомая точка E, делящая основание разреза на участки с длиной 0.06 и 0.94. Для расчета ее координат составляем выражение:

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & s3_1 \\ A_2 & s3_2 \\ A_3 & s3_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0.852 \\ 0 & 0.148 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.06 \\ 0.94 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} E_1 = 0.06 \\ E_2 = 0.8 \\ E_3 = 0.14 \end{matrix}.$$

Аналогичным образом, могут быть рассчитаны координаты нонвариантных точек и других тройных систем.

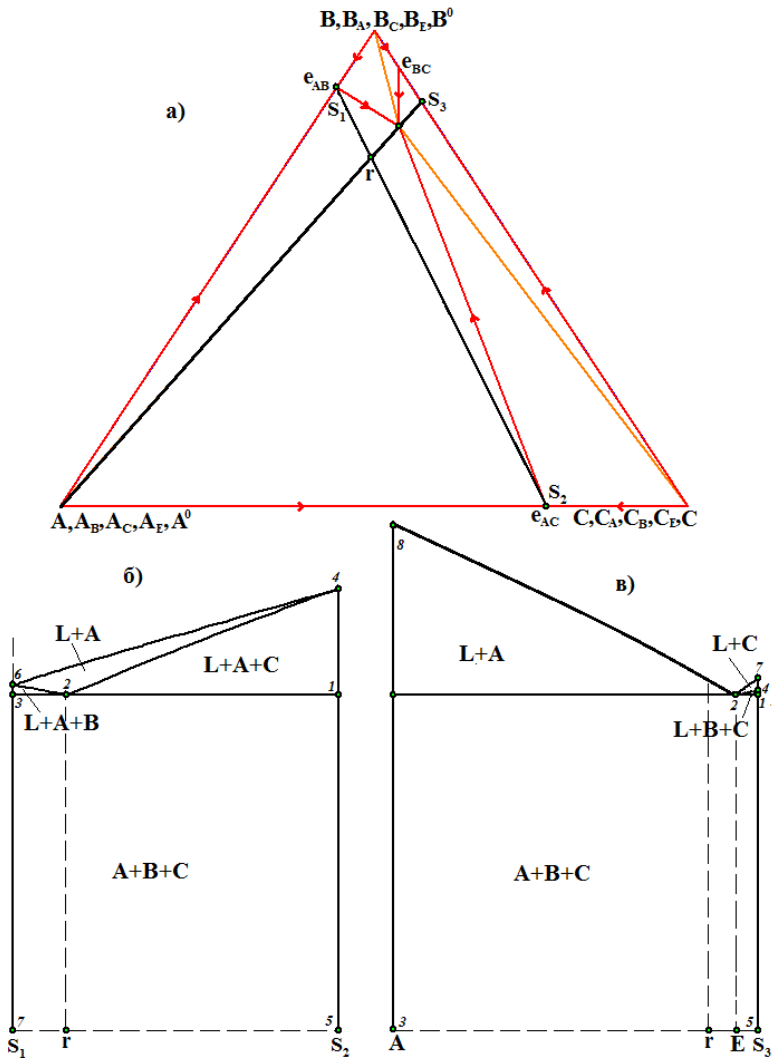



Рис. 1. XY проекция системы $(Ph)_2$-н-$C_{12}H_{26}$-$(Ph)_2O$ (A-B-C) (а), вертикальные разрезы s1s2 (б) и As3 (в)


1. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г. Фазовые диаграммы систем дифенил-н-додекан и дифенил-дифенилоксид-н-додекан // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1187-1190.

2. Посыпайко В.И., Трунин А.С., Космынин А.С., Штер Г.Е. Проекционно-термографический метод исследования тройных и тройных взаимных систем // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228, № 4. С.811-813.

3. Lutsyk V., Zelenaya A. Improvement of the Method to Search Low-melting Solvents for the Crystals $MBaNa(BO_3)_2$ (M=Sc,Y) Growth //Solid State Science. 2012. Vol. 14. Issues 11-12. P. 1604-1608.

4. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Relation between the Mass-Centric Coordinates in the Multicomponent Salt Systems // Z. Naturforsch. A. 2008. V. 63a. No 7-8. P. 513-518.



Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН проект №0336-2016-0006 и при частичной поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-43-04304 р_Сибирь_а, № 16-48-030851 р_а, № 17-08-00875_а.

# ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАННОЙ (СО) ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ И ФЕНОЛА-85

*Чередников В. А.*

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов

vladimir_cherednikov@mail.ru

Ингибиторы фенольного типа используют как регуляторы процесса полимеризации винильных мономеров до глубоких стадий превращения. Управление процессом радикальной полимеризации с целью получения полимеров с комплексом необходимых физико-химических свойств является актуальной задачей. Известно, что третичные ароматичные амины – активаторы инициированной полимеризации винильных мономеров. Амины, которые имеют свойства слабых ингибиторов принимают участие в реакциях передачи цепи, что обеспечивает возможность регулирования полимеризации. В присутствии солей четвертичного аммония наблюдается ускоренный распад бензоилпероксида, при этом анион играет роль электронодонорного активатора, а катион стерично дестабилизирует пероксид. Эффективное управление процессом радикальной полимеризации с целью получения полимеров с комплексом необходимых физико-химических свойств можно осуществить при использовании способа химической активации пероксида, создание бинарных композиций на основе пероксида и активатора его распада. Бинарные композиции пероксид-соль четвертичного аммония применяют как эффективные инициирующие системы полимеризации винильных мономеров при низких температурах. Целью данной работы было исследование совместного присутствия в системе пероксида, соли четвертичного аммония и ингибитора, их влияния на кинетические параметры процесса (со)полимеризации.

Исследовался процесс инициированной бензоилпероксидом (БП) полимеризации и сополимеризации стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА) в присутствии солей четвертичного аммония и N,N'– бис[3,5-дитрет.-бутил-4-оксибензил]пиперидина (фенол-85) при 343 К на начальных стадиях.

В качестве солей четвертичного аммония были выбраны триметил-цетиламмонийбромид ($Me_3CeNBr$), тетрабутиламмонийбромид ($Bu_4$ NBr), тетраэтиламмонийбромид ($Et_4$ NBr). Начальные концентрации компонентов системы: $2{,}51\cdot10^{-2}$ кмоль/м$^3$ БП, $5{,}05\cdot10^{-3}$ кмоль/м$^3$ бромидов четвертичного аммония, $1{,}5\cdot10^{-3}$ кмоль/м$^3$ фенола-85. Соотношения СТ и ММА в исходной мономерной смеси составляло 30:70, 50:50, 70:30 % масс.

Добавление фенола-85 в систему приводит к появлению периода

индукции. Наличие соли четвертичного аммония в реакционной смеси способствует уменьшению индукционного периода, после окончания которого скорость процесса возрастает, при этом соль четвертичного аммония проявляется свойства активатора распада пероксида.

Для исследуемых систем скорость (со) полимеризации уменьшается в ряду: БП > БП–фенол-85–$Me_3CeNBr$ > БП–фенол-85–$Bu_4$ NBr > БП–фенол-85–$Et_4$ NBr > БП–фенол-85.

Исследовалось влияние $Me_3CeNBr$ на процесс инициированной БП (со) полимеризации СТ и ММА в массе в температурном интервале 343÷353 К.

Скорость инициирования ($V_{ин}$) процесса до глубины 10 % определялась методом ингибиторов, для этого использовали п-бензохинон. Установлено, что наличие соли четвертичного аммония приводит к увеличению $V_{ин}$ и константы скорости инициирования ($K_{ин}$). Наибольшее увеличение $V_{ин}$ и $K_{ин}$ наблюдается для полимеризации ММА (в 6 раз), значительно меньше для сополимеризации СТ и ММА (в 2,5 раза) и в 1,3 раза для процесса полимеризации СТ в присутствии БП–$Me_3CeNBr$ в сравнении с процессом в отсутствии активатора.

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЦИНКА ИЗ ЛОМА ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ

*Чередников В. А.*

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов

vladimir_cherednikov@mail.ru

Основное количество исчерпавших свой ресурс изделий из сплавов на основе цинка, алюминия, меди (ЦАМ) выделяются в процессе переработки вторичного алюминиевого сырья. Возможности повторного целевого использования лома сплавов ЦАМ ограничены. Пирометалургическое рафинирование цинка из лома и отходов сплавов ЦАМ основывается на возгонке цинка в электродуговой печи. Целью данной работы было исследование процесса электролитического рафинирования цинка из лома сплавов ЦАМ.

Объектом исследования выбран смешанный алюминиевый лом, который подвергали сортировке с целью выделения лома сплавов ЦАМ, при этом для определения лома сплавов ЦАМ применяли капельный и спектральный анализ. После магнитной сепарации и переплава на индукционной печи расплав разливали в открытые изложницы в аноды.

Исследования проводили в электролизере, заполненным раствором электролита ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $H_2SO_4$). Анод подвешивали на медной штанге с помощью медной подвески и помещали в электролизер между катодами из алюминиевого листа. Исходный состав электролита составлял 40 г/дм$^3$ Zn, 100 г/дм$^3$ $H_2SO_4$, температура процесса равнялась 22$^0$С, катодная плотность тока составляла 200 А/м$^2$.Установлено, что в начальный период на катодах осаждается цинк и выход по току составляет 88,25%. Однако, с течением времени происходит потемнение катодного осадка цинка, приобретает рыхлую структуру и уменьшается содержание цинка в растворе электролита, увеличивается содержание алюминия в растворе электролита.

Исследования электролитического осаждения цинка из лома сплавов ЦАМ проводили по сернокислотной схеме. Электролиз вели на «истощение», без принудительной циркуляции раствора, процесс проводили в температурном интервале 20÷53$^0$С, величина pH в объеме раствора специально не поддерживалась и составляла 4,75÷6,22. В качестве катодной матрицы были выбраны прокатный алюминиевый лист толщиной 5мм и лист нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной 3 мм.

Установлено, что в начале электролиза на катодные матрицы из алюминиевого листа осаждается темный губчатый осадок цинка. При замене на катодные матрицы из нержавеющей стали наблюдается осаждение катодного цинка с ровной поверхностью в течение суток, затем поверхность осадка ухудшается и катодный осадок цинка трудно

снимается. Возможно, что некачественный осадок катодного цинка образуется в результате перехода части меди, содержащейся в аноде в раствор электролита. Проведена регенерация раствора электролита цементационной очисткой цинковой пылью. После регенерации электролита процесс электролитического рафинирования цинка стабилизировался, но по истечению времени процесс расстраивался. Таким образом, причиной образования некачественного катодного осадка является наличие ионов меди в растворе электролита.

Для устранения отрицательного влияния меди на процесс электролитического осаждения цинка проводили исследования по нейтральной схеме. В качестве электролита – водный раствор цинкового купороса ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) и сульфата натрия ($Na_2SO_4$).

Исходный состав электролита составлял 53 г/дм$^3$ Zn, 100 г/дм$^3$ $Na_2SO_4$. Установлено, что в слабокислой среде электролита (pH=6,45) можно получить качественный осадок цинка, который переплавляется с качественными показателями. Повышение температуры раствора до 45 $^0$C и циркуляция раствора электролита способствуют качественному осаждению цинка электролизом.

# АНАЛИЗ СОСТАВА КИСЛОТОУПОРНЫХ ПЛИТОК

*Черненко Г. Н.*
ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»
chergala@ukr.net

В процессе обжига изделия приобретают необходимую прочность, твердость и стойкость к различным агрессивным воздействиям. Выпускаемые на производственном участке кислотоупорные изделия из глин – плитки толщиной 20 и 30 мм – полностью соответствуют предъявляемым к ним требованиям по показателям прочности и водопоглощения. Однако, товарный вид продукции страдает от наличия на поверхности изделий темных и белых точек, выплавов, а также включений, выступающих местами над поверхностью изделий в виде шипов темной окраски. Поэтому проведено комплексное исследование состава кислотоупорных плиток с целью улучшения качества изделий. Целью данной работы было установление химического и минералогического составов глин из двух пластов; определение гранулометрического состава одного из образцов глин, а также определение некоторых технологических свойств. Из карьера для проведения анализов были отобраны средние пробы глины из верхней и нижней частей пласта.

Проведен термографический анализ глин с использованием Q-дериватографа системы МОМ с целью определения вида изучаемых глин. Для анализа отобрана навеска глины массой 370 мг в воздушно-сухом состоянии, измельченная до фракции 0,08 мм. Данную навеску, помещенную в корундовый тигель, нагревали в печи от комнатной температуры ($+24^0$ С) до $1000^0$ С со скоростью $14{,}8^9$ С/мин с записью дериватограмм (кривых изменения свойств) по следующим показателям:

- изменения массы пробы — ТГ;
- дифференциального изменения массы — ДТГ;
- дифференциального изменения температуры — ДТА;
- температуры нагрева печи — Т.

Данные расшифровки термограмм изложены в таблице.

Таблица. Расшифровка термических эффектов

| Температурный интервал, $^0$С | Температурный эффект ($^0$С) и знак | | Потеря массы,% | Характеристика процесса |
|---|---|---|---|---|
| | ДТА | ДТГ | | |
| 24-145 | | -90<br>+145 | 1,5<br>3 | Удаление адсорбционной влаги<br>Дегидратация гидрослюдистых минералов |
| 145-375 | +240<br>-260<br>+320 | +230<br>+375 | 0,9 | Завершение 1-ой стадии дегидратации гидрослюд |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 375-630 | +540<br>+630 | -530<br>+620 | 5,3 | Дегидратация каолинита<br>Завершение дегидратации каолинита |
| 630-890 | -845 | +785<br>-820 | 0,5 | Дегидратация гидрослюд,<br>2-я стадия, кристаллизация |
| 890-1000 | +920 | | 0,6 | Перекристаллизация метакаолинита |
| 24-1000 | | | 10,3 | |

Примечание к таблице. Температурный эффект со знаком «-» характеризует эндотермические процессы, со знаком «+» - экзотермические процессы.

Общая сумма потерь исследуемой пробы глины составила 10,3%. По сумме потерь каолинов содержание данного компонента в пробе составляет (5,3+0,6)/14*100% = 57,3%, где 14% - количество кристаллизационной воды в каолине. Остальные 42,7% приходятся на долю гидрослюдистых минералов, кварца и гетитового и лимонитового песков.

На основании химического и термографического анализов установлен минералогический состав сырья, из которого изготавливают кислотоупорные плитки. Это глины гидрослюдистокаолиновые, содержащие железистые включения, среднедисперсные. Железистые включения представлены лимонитом, гетитом и пиритом.

Результаты обжига контрольных образцов с тонкостью помола от 630 мк и ниже в действующем горне совместно с продукцией показали, что материал образцов во всей массе приобрел еще более темный цвет с наличием равномерно распределенных включений оксида железа в виде отдельных песчинок и выплавов. Очевидно, что тонкость помола от 630 мк и ниже все же на решает задачу принципиально.

Обжиг — это необратимый термодинамический процесс. При обжиге керамических материалов происходят сложные физико-химические процессы, связанные с фазовыми и химическими превращениями, характерными для глин, а также взаимодействием компонентов в смеси.

Результаты определения состава и других параметров являлись принципиально важными, поскольку позволили уточнить категорию глины и представить ее на рынке среди ряда подобных товаров. Результаты анализа учтены при отработке технологического процесса. Керамические материалы обладают целым рядом свойств, которые зависят не только от условия сушки и обжига, а также от применяемых сырьевых материалов и способов формовки.

# ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЛЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

*Чернова Е.М.*[1], *Ситников В.Н.*[1], *Орлов Ю.Д.*[1], *Туровцев В.В.*[1,2]
[1]Тверской государственный университет
[2]Тверской государственный медицинский университет
Chernova_elena_m@mail.ru

Большинство технологических и природных процессов содержат стадии ключевыми элементами которых являются свободные радикалы ($R^{\bullet}$). Вследствие нестабильности и малого времени жизни экспериментальное изучение их физико-химических свойств $R^{\bullet}$ является довольно сложной задачей.

Важнейшей термодинамической характеристикой индивидуального соединения является энтальпия образования ($\Delta_f H°$). Величина $\Delta_f H°$ устанавливается калориметрическими методами, которые не подходят для изучения $R^{\bullet}$, поэтому $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$ обычно оценивается по кинетическим данным реакций, протекающих с их участием, с использованием следующего соотношения:

$$D(R\text{-}X) = \Delta_f H^0(R^{\bullet}) + \Delta_f H^0(X) - \Delta_f H^0(RX), \qquad (1)$$

где $D(R\text{-}X)$ – энтальпия разрыва связи, $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$ – энтальпия образования радикала, $\Delta_f H^0(RX)$ – энтальпия образования исходной молекулы, $\Delta_f H^0(X)$ – энтальпия образования атома (или радикала) $X$.

Углеводородные радикалы со свободной валентностью, расположенной рядом с тройной связью, – пропаргильные радикалы [1] – являются сопряженными радикалами, которые могут быть представлены несколькими каноническими формами при тождественном [1] электронном строении, например:

$$CH{\equiv}CC^{\bullet}H_2 \leftrightarrow CH{\cong}C{\simeq}CH_2 \leftrightarrow CH_2{=}C{=}C^{\bullet}H$$

$$CH_3C{\equiv}CC^{\bullet}H_2 \leftrightarrow CH_3C{\cong}C{\simeq}CH_2 \leftrightarrow CH_3C^{\bullet}{=}C{=}CH_2$$

Такие радикалы имеют одинаковые физико-химические свойства, в том числе $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$. В литературе представлены данные по энтальпиям образования радикалов с тройными связями. На основании этих данных и расчетов характеристик электронного строения нами оценены энтальпии образования 16 алленильных радикалов.

Литература.

1. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Ситников В.Н., Емельяненко В.Н. Орлов Ю.Д. // Журн. Структ. Химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 453-460.

# ВИКОРИСТАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ МЕТАЛОГІДРИДНОЇ СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

*Чорна Н.А.*
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,
chernaya-nata@mail.ru

Результати розробок останніх років та загострення екологічних проблем визначають як основні напрямки розвитку нового ринку водневих технологій і водню як екологічно чистого енергоносія в найближчій перспективі, так і загальні для всіх країн напрямки науково-дослідних робіт у даній області. Це, насамперед, технології виробництва, транспортування, зберігання й розподілу рідкого та стислого водню, водневі автомобілі, водневі системи енергозабезпечення на основі паливних елементів і потужні водневі енергоустановки паротурбінного циклу, металогідридні технології акумулювання й очищення водню, елементи водневої інфраструктури.

В промислово розвинутих країнах існує ряд провідних наукових організацій та технічних центрів, які займаються питаннями інтеграції водневих екотехнологій трансформації енергії в промисловості. Серед них можна виділити такі, як: CHEC (Canadian Hydrogen Energy Company); Solar Hydrogen Energy Corporation; $H_2$E Center (The Pennsylvania State University); Sandia National Laboratories (California); Clean Energy Research Institute, University of Miami; Department of Chemical Engineering та ін.

Проведений аналіз існуючих досліджень та публікацій дозволив встановити, що на сьогодні дана проблема знаходиться на стадії розробки. В рамках крупних міжнародних і національних проектів створюються основні елементи інтегрованих систем енергозабезпечення на базі водневих технологій і поновлюваних енергоресурсів. Але незважаючи на це, залишається ще невирішеним широке коло питань, пов’язаних з розробкою та експлуатацією водневого енерготехнологічного обладнання. Тому дослідження, що спрямовані на подальше удосконалення водневих технологій, є на сьогоднішній час досить актуальними.

Металогідридна технологія переробки водню є одним з напрямів водневої енергетики, що активно розвивається. Металогідридні пристрої призначені для роботи в складі різних енерготехнологічних систем (лабораторне й технологічне устаткування, системи газозабезпечення, стаціонарні й транспортні енергоустановки). Всі вони характеризуються сполученням декількох функцій переробки водню. Пристрої мають широкий діапазон кількостей збереженого водню й робочих тисків. Стабільність видачі водню визначається точністю регулювання робочого тиску в металогідридном пристрої, ефективне керування яким реалізується шляхом використання температури в якості керуючого фактору.

Металогідридні установки являють собою поки що нетрадиційні

системи, котрим властивий ряд особливостей, що потребують вирішення задач як конструкційного, так і технологічного характеру на всіх етапах від розробки до пусконалагоджувальних робіт. Найважливішим фактором, який обумовлює ефективність установки, є вибір оптимальних режимів роботи основних функціональних елементів металогідридної системи.

При конструюванні металогідридної системи зберігання водню із заданим типом металогідрида, вибір якого обумовлений термосорбційними характеристиками, необхідно прагнути до скорочення тривалості циклів сорбція-десорбція водню. Це можна здійснювати шляхом підвищення теплових навантажень, реалізованих у металогідридних елементах, що досягається за рахунок збільшення питомої площі поверхні теплообміну, віднесеної до одиниці маси металогідрида.

У зв'язку з цим необхідна розробка методики з визначення основних технічних характеристик металогідридних установок ще на етапі створювання та дослідження їх параметричних характеристик з метою ефективності роботи цих систем.

На підставі результатів теоретичних, розрахункових і експериментальних досліджень в Інституті проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України запропонована вдосконалена методика розрахунку конструкцій металогідридних систем енерготехнологічної переробки водню [1 – 3]. Зазначена методика включає розрахунок динамічних характеристик прийому й видачі водню з урахуванням термодинаміки сорбційних процесів і тепломасообміну в шарі металогідрида, а також удосконалення масогабаритних показників металогідридних систем.

Застосування цієї методики уможливлює проведення розрахунків роботи металогідридних систем і визначення комплексу конструктивних та режимних параметрів, які характеризують їх загальну термодинамічну ефективність.

Побудова уточненої математичної моделі термосорбційної взаємодії металогідриду з воднем надає змогу змоделювати реальні процеси в металогідридних установках, тому її можна використовувати для розробки і створення металогідридних елементів у системах транспортування, зберігання та енерготехнологічної переробки водню.

Література.

1. Мацевитый Ю.М. Повышение эффективности металлогидридных элементов теплоиспользующих установок / Ю.М. Мацевитый, В.В. Соловей, Н.А. Черная / Пробл. машиностроения. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 85

2. Чорна Н.А. Удосконалення математичної моделі тепломасообмінних процесів у водневих металогідридних системах / Н.А. Чорна // Проблемы машиностроения. – 2013. – Т. 16, №3. – С. 68–72.

3. Чорна Н.А. Удосконалення моделі тепломасообмінних процесів у водневих металгідридних системах / Н.А. Чорна, М.М. Зіпунніков // Экология и промышленность.–2015. – № 4. – С. 77–80.

# СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕТИЛАМИДА РОДАМИНА В

*Шапошников М.Н., Яненко Б.В., Зайцев С.Ю.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии - МВА имени К.И. Скрябина»

mn_shaposhnikov@mail.ru

Родамины широко применяются в различных областях физико-химической биологии, в частности как красители для флуоресцентной микроскопии клеток и органелл. Родамины и их производные используются в качестве флуоресцентных зондов при изучении клеточных мембран [2]. Синтез новых производных красителей с заданными свойствами, такими как окрашивание клеточных мембран, очень важен для биологического применения [3]. Цель нашей работы заключалась в синтезе нового флуоресцентного красителя – гексадециламида (цетиламида) родамина В (Родамид С16) – для микроскопии биологических объектов.

Синтез Родамида С16 проводили по разработанной авторами методике. 0,507 г родамина В и 5 мл хлороформа помещали в коническую колбу объемом 50 мл и добавляли 0,5 мл фосфорилхлорида. Смесь выдерживали с обратным холодильником в течение 12 ч при комнатной температуре и перемешивании. Затем с помощью вакуума удаляли растворитель и избыток фосфорилхлорида. К сухому остатку добавляли 0,25 г гексадециламина, растворяли в 4 мл хлороформа и добавляли 0,3 мл триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при комнатной температуре и перемешивании. Затем с помощью вакуума удаляли растворитель. Целевой продукт выделяли из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии. В качестве подвижной фазы использовали метанол.

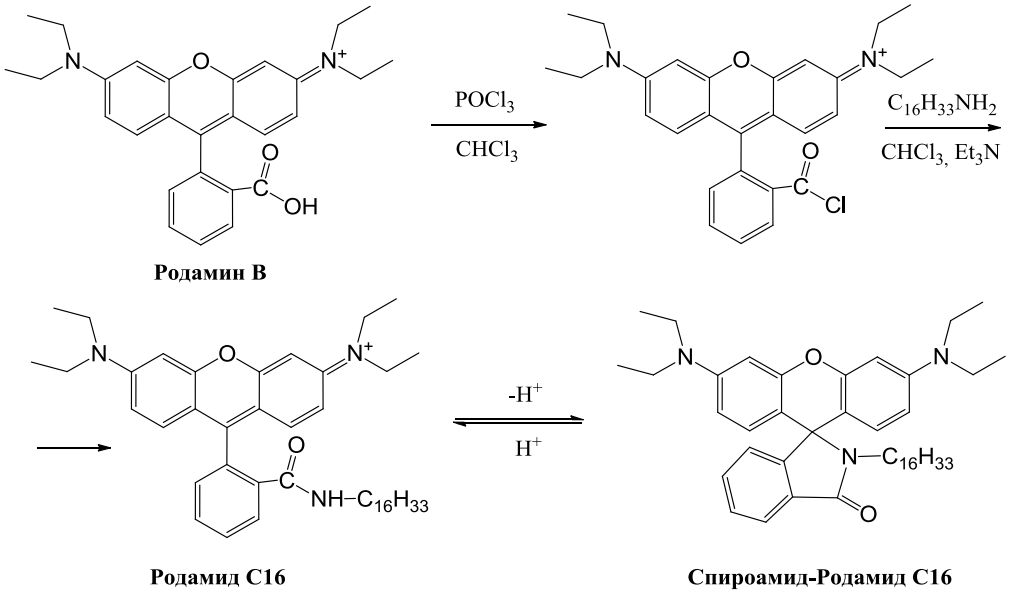



Рис. 1 Схема синтеза Родамида С16.

Синтезирован новый флуоресцентный краситель - Родамид С16, являющийся более гидрофобным, чем предшественник, способный флуоресцировать в красной области спектра. В получены характерные спектры поглощения (555) и флуоресценции (577) в метаноле.

На масс-спектре полученного вещества присутствуют характеристичные ионы родамина В (m/z=318, 353, 381). Вместо молекулярного иона родамина В (m/z=443) появляется молекулярный ион цетиламида (m/z=667), что свидетельствует об образовании целевого соединения. Помимо цетиламида в результате синтеза образуется его нефлуоресцентная форма – спироамид Родамида С16. Об этом говорит присутствие иона с отношением m/z=666 на масс-спектре продукта (рис.2.).

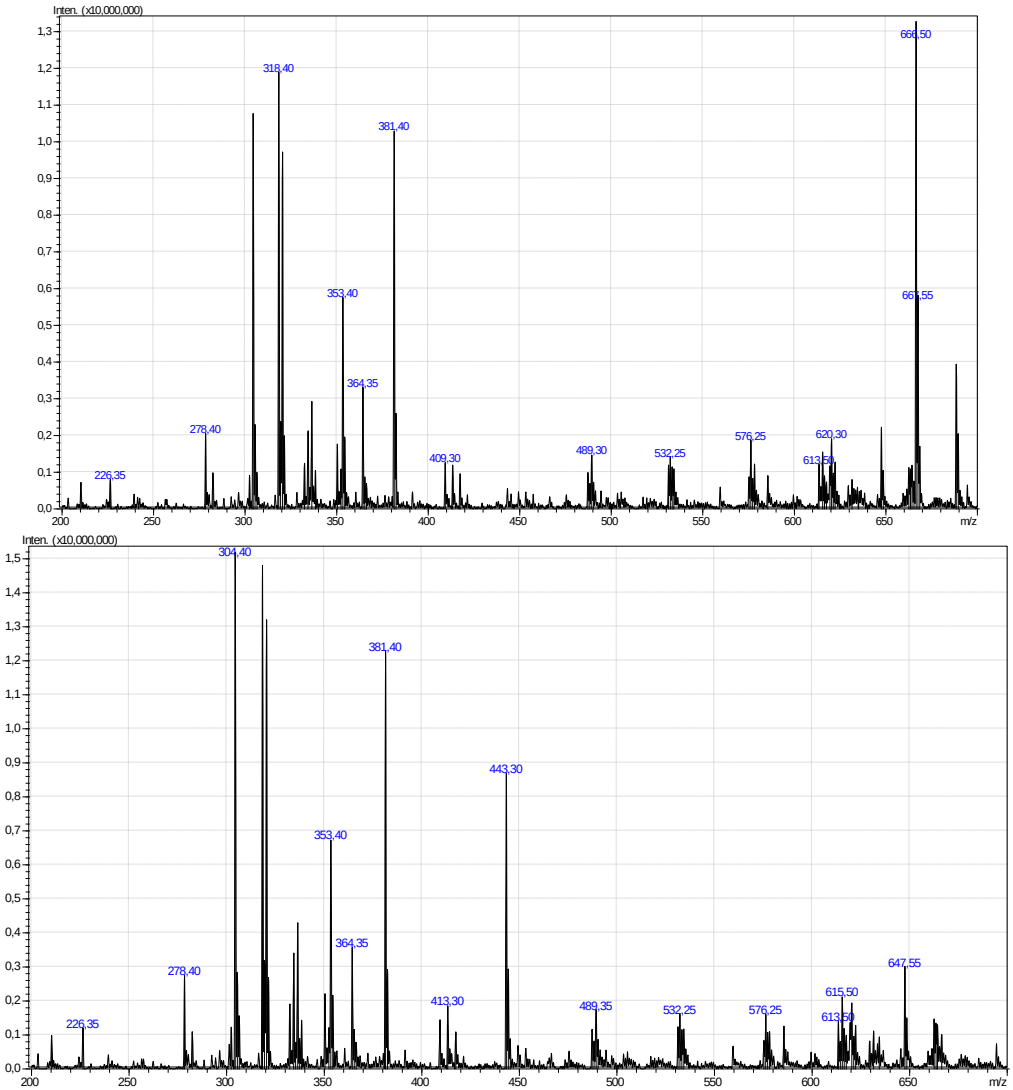



Рис.2 Масс-спектры Родамида С16 (сверху) и родамина В (снизу) ионизация электрораспылением.

Описан метод синтеза, получены масс-спектр и электронные спектры поглощения и флуоресценции цетиламида родамида В. Выявлена способность Родамида С16 существовать в виде нефлуоресцентной формы спироамида.

# ОБЩИЕ ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ НАВЬЕ−СТОКСА И КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ СТАЦИОНАРНЫХ ТЕЧЕНИЙ

*Шеретов Ю.В*

Тверской государственный университет

Sheretov.YV@tversu.ru

Феноменологический вывод квазигидродинамической (КГД) системы был предложен автором в 1997 г. Она представляет собой термодинамически-согласованную совокупность законов сохранения массы, импульса и энергии жидкости, обладающую дополнительным законом сохранения момента импульса, и описывающую эволюцию пространственно-временных средних величин − плотности, скорости и давления. Квазигидродинамическая система и различные ее упрощенные формы стали предметом многочисленных теоретических и численных исследований, которые изложены в монографиях [1, 2]. При определенных ограничениях на уравнения состояния и диссипативные коэффициенты КГД система является равномерно параболической по Петровскому, что позволило сформулировать для нее локальную по времени теорему о существовании и единственности решения задачи Коши [3]. Эта система применялась для численного исследование течений вязкого сжимаемого теплопроводного газа при малых числах Маха [4]. Математическое моделирование течений вязкой жидкости на основе КГД уравнений проводилось как в двумерном, так и в трехмерном случае [5, 6]. Выполнены расчеты течений реального газа с помощью специальных способов дискретизации одномерной квазигидродинамической системы с расширенными свойствами консервативности [7]. Баротропная квазигидродинамическая модель недавно обобщена на случай течений двухфазной смеси с учетом поверхностных эффектов [8].

Квазигидродинамическая система для слабосжимаемой вязкой жидкости имеет глубокие связи с классическими моделями Эйлера и Навье−Стокса. В случае установившихся трехмерных течений построены семейства точных решений, общих для уравнений Эйлера, Навье−Стокса и КГД [2]. В последнее время выделены три класса решений, общих для систем Навье−Стокса и КГД, но не удовлетворяющих уравнениям Эйлера.

## Список литературы

1. Шеретов Ю.В. Динамика сплошных сред при пространственно–временном осреднении. М. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2009. 400 с.

2. Шеретов Ю.В. Регуляризованные уравнения гидродинамики. Тверь: ТвГУ, 2016. 222 с.

3. Злотник А.А. О параболичности квазигидродинамической системы и устойчивости малых возмущений для нее // Мат. заметки. 2008. Т. 83, Вып. 5. С. 667 − 682.

4. Балашов В.А., Савенков Е.Б. Численное исследование квазигидродинамической системы уравнений для расчета течений при малых числах Маха // Журн. вычисл. матем. и мат. физики. 2015. Т. 55, № 10. С. 1773 − 1782.

5. Жериков А.В. Применение квазигидродинамических уравнений: математическое моделирование течений вязкой несжимаемой жидкости. Saarbrucken: Lambert Academic Publishing, 2010. 124 с.

6. Елизарова Т.Г., Милюкова О.Ю. Численное моделирование течений вязкой несжимаемой жидкости в кубической каверне // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 2003. Т. 43, № 3. С. 453 – 466.

7. Гаврилин В.А., Злотник А.А. О дискретизации одномерной квазигидродинамической системы уравнений для реального газа // Вестник Московского энергетического института. 2016. № 1. С. 5 − 13.

8. Балашов В.А., Злотник А.А., Савенков Е.Б. Исследование баротропной квазигидродинамической модели двухфазной смеси с учетом поверхностных эффектов // Препринт ИПМ им. М.В.Келдыша РАН. 2016. № 89. 25 с.

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И БАРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЕСЧАНИКА И КЕРАМИКИ

*Эмиров С.Н.* [1], *Бейбалаев В.Д.* [1,2*], *Гаджиев Г.Г.* [3], *Амирова А.А.* [3], *Аливердиев А.А.* [1,2,*]

[1] Институт проблем геотермии ДНЦ РАН
[2] Дагестанский государственный университет
[3] Институт физики ДНЦ РАН
[*] kaspij_03@mail.ru

Результаты лабораторных исследований горных пород в условиях высоких давлений в сочетании с высокими температурами позволяют выяснять закономерности термодинамических и физико-химических процессов, протекающих в недрах, и используются во множестве как фундаментальных, так прикладных задач различных областей науки.

При гидростатическом сжатии в горной породе возникают внутренние напряжения сложного характера, которые вызывают изменение ее объема и упругих параметров решетки. [1,2] При этом в горных породах под воздействием внутренних напряжений развиваются продольные и поперечные деформации.

Экспериментальные измерения эффективной теплопроводности $\lambda(P,T)$ диэлектриков и горных пород в условиях высоких давлений и температур дают достаточно точную информацию о процессах распространения и рассеяния тепловых волн в сложных, блочных и неупорядоченных твёрдых телах, какими являются керамика и горная порода песчаник. [3] Следует особо отметить, что подобные материалы могут содержать химические соединения как с кристаллической, так и аморфной структурой.

Процесс переноса тепла в твёрдых телах с упорядоченной кристаллической структурой носит волновой характер, описывается моделями Эйкина [4] и Дебая, и имеет температурную зависимость $\lambda \approx T^{-1}$, в то время как процесс переноса тепла в твёрдых телах с аморфной структурой носить активационный характер (т.е. передача тепла от атома к атому) и имеет температурную зависимость $\lambda \approx T^{0.5}$.

В неупорядоченных кристаллических твёрдых телах атомы занимают правильное положение в узлах кристаллической решётки, но порядок расположения атомов различных сортов не соблюдается. Таким образом, в неупорядоченных структурах массы атомов и их силовые константы беспорядочно меняются от узла к узлу, что вызывает дополнительное рассеяние тепловых волн (фононов). Такие вещества являются переходными между кристаллическими и аморфными твёрдыми телами, которые от первых сохранили правильную решётку, а от вторых они имеют неупорядоченный характер расположения атомов разных сортов в узлах этой решётки. Кроме того, значительное влияние на величину $\lambda$

эффективной теплопроводности оказывают границы блоков и дефекты кристаллической решётки. Поэтому процесс переноса тепла в неупорядоченных структурах носит сложный характер.

На величину эффективной теплопроводности диэлектриков и горных пород оказывает гидростатическое давление ($P$), увеличивающее температуру Дебая за счёт увеличения максимальной частоты колебания атомов. Кроме того, согласно общей теории Ландау самое незначительное смешение атомов кристаллической решётки и незначительное изменение объёма твёрдого тела в начальной стадии давления в поликристаллических соединениях может приводить к возникновению обратимого фазового перехода второго рода.

В настоящей работе на основе экспериментальных измерений, проведенных стационарным методом, получены данные о влиянии температуры (273-523 K) и гидростатического давления (до 400 МПа) на теплопроводность образцов песчаника, в сравнении с результатами, полученными для керамики. Предложено уравнение, описывающее зависимость теплопроводности от давления и температуры. Установлено, что под действием гидростатического давления интенсивный рост теплопроводности газонасыщенного песчаника происходит в основном до 100 МПа, а далее плавно переходит на насыщение.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 16-08-00067а.

**Литература**

1. Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э.// Изв. РАН., Сер. Физ.- 2013.- Т. 77., №3.- С.317.
2. Гаджиев Г.Г., Рамазанова А.Э., Эмиров С.Н. // Изв. РАН., Сер. Физ.- 2014. Т. 78. № 4. С. 452.
3. Волков Д.П., Заричняк Ю.П., Рамазанова А.Э., Эмиров С.Н. // Изв. РАН., Сер. Физ.- 2016. Т. 80. № 6. С. 772.
4. Eucken A. 1932. Forsch. Gehiete Ingenieurue B3, Forschnung 353, 16-28.

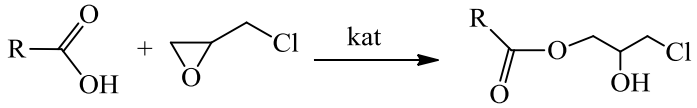
# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ОКСИРАНОВОМ ЦИКЛЕ В СИСТЕМЕ ТЕТРАГИДРОФУРАН:ЭПИХЛОРГИДРИН

*Ютилова К.С., Шувакин С.И., Швед Е.Н., Беспалько Ю.М.*

Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса

k.iutilova@donnu.edu.ua

Раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов является объектом множества экспериментальных исследований и научных дискуссий. Одним из типов катализаторов, используемых в реакции (1), являются четвертичные аммониевые соли (ЧАС).




(1)

Каталитическую реакционную способность ЧАС принято объяснять в связи с их диссоциацией, а именно, чем больше степень диссоциации соли, тем выше ее нуклеофильность и каталитическая активность. Однако ряд современных исследований показывает, что в среде органических растворителей ЧАС склонны к образованию сольватно-разделенных и контактных ионных пар, причем каталитическая активность их при этом остается высокой. Решение возникшего противоречия является важной задачей для установления механизма каталитического раскрытия оксиранового цикла.

Целью данной работы является исследование каталитической активности тетрабутиламмоний иодида ($n$-$Bu_4NI$) в реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла эпихлоргидрина (1-хлор-2,3-эпоксипропана, ЭХГ) в условиях варьирования полярности реакционной среды. Объекты исследования: уксусная кислота (УК), ЭХГ, $n$-$Bu_4NI$. Исследование проводилось в избытке ЭХГ, который, таким образом, является и субстратом, и растворителем, а также в бинарном растворителе, состоящем из ЭХГ и тетрагидрофурана (ТГФ). Содержание ТГФ составило 10, 25 и 50% об. В присутствии ТГФ сохраняется условие псевдопорядка по субстрату. Кинетическая концентрация $n$-$Bu_4NI$ варьировалась в диапазоне 0,00125÷0,00500 моль/л при постоянной концентрации кислоты 0,22 моль/л. Температура процесса 60 °С. Контроль глубины протекания процесса осуществлялся методом кислотно-основного pH-потенциометрического титрования.

Реакция уксусной кислоты с ЭХГ имеет нулевой порядок по кислоте и первый – по оксирану. Введение в реакционную среду слабополярного апротонного растворителя ($\varepsilon° = 7,39$) – ТГФ – снижает ее полярность, угнетает диссоциацию $n$-$Bu_4NI$, приводя к увеличению количества ионных пар. Скорость реакции (1) при этом существенно возрастает. Таким образом, образование ионных пар ЧАС способствует увеличению их каталитической активности в процессе ацидолиза оксиранов.

# НАНОСТРУКТУРЫ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

*Юхновец О.И., Левкевич Е.А., Максимов А.И.*

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

iuhnovec@gmail.com

На сегодняшний день развитие промышленности привело к возникновению нескольких экологических проблем, в том числе к загрязнению воды токсичными отходами. Решение данной проблемы может состоять в создании и модифицировании мультифункциональных наноматериалов, способных максимально эффективно преобразовывать солнечную энергию [1].

В последние годы фотокатализ привлекает пристальное внимание исследователей благодаря возможности его применения для устранения органических загрязнений при низких температурах. Ранее были исследованы фотокаталитические свойства полупроводниковых соединений $TiO_2$, $WO_3$, $Bi_2O_3$, $Fe_2O_3$ [1, 2]. Однако, по сравнению с указанными материалами, оксид цинка обладает рядом преимуществ, в том числе низкой стоимостью, высоким квантовым выходом, механической и температурной стабильностью. Кроме того, разнообразие морфологий ZnO и возможность использования различных прекурсоров для синтеза делает его наиболее привлекательным материалом для фотокатализа [3].

В данной работе кристаллические наноструктуры оксида цинка были получены методом гидротермального синтеза. В 100 мл раствора нитрата цинка и ($Zn(NO_3)_2$ и гексаметилентетрамина (ГМТА, $C_6H_{12}N_4$) [4]. Синтез проводился при температуре 85 $^0$C в течение 40 минут в термостате. После синтеза, промывки и сушки были получены порошки, которые в дальнейшем использовались для проверки фотокаталитической активности.

Для проведения фотокаталитической реакции 100 мг фотокатализатора были смешаны с водным раствором метилоранжа (10 *ppm*) и помещены под излучение. Через равные промежутки времени снимались спектры поглощения раствора, которые позволили проанализировать процесс разложения метилоранжа. Спектры показали, что интенсивность поглощения метилоранжа уменьшается с течением времени. Скорость изменения концентрации при этом зависит от спектральных характеристик излучения и его интесивности.

Структура образцов была исследована методом Рамановской спектроскопии и показала высокую степень кристалличности образцов. Кроме того, была измерена удельная площадь поверхности. Электронная микроскопия полученных наноструктур оксида цинка показана на Рисунке 1.

Из Рисунка видно, что в результате синтеза образовались кристаллы, растущие из единого центра, размером ~2-3 мкм.

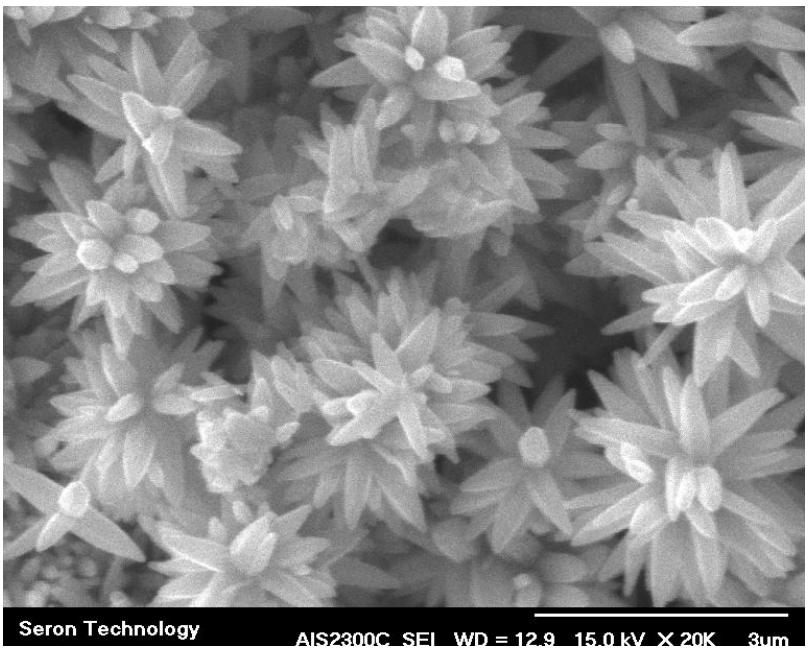



Рисунок 1. Микрофотография наноструктур оксида цинка.

Таким образом, в представленной работе была успешно проанализирована фотокаталитическая активность кристаллических наноструктур оксида цинка, полученных методом гидротермального синтеза.

**Литература:**

1. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications / Girish Kumar S., Koteswara Rao R. // The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V. 5. – P. 3306-3151.

2. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review / Lee K.M., Lai C.W., Ngai K.S., Juan J.C. // Water research. – 2016. – V. 88. – P. 428-448.

3. Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalic degradation of methyl orange dye under UV irradiation / Khan R. Shamshi Hassan M., Jang L.W. // Ceramics international. – 2014. – V. 40. – I. 9B. – P. 14827 – 14831.

4. Лашкова Н.А., Максимов А.И., Рябко А.А., Мошников В.А., Теруков Е.И. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов // ФТП.- 2016. – Т.50. – В.9. -С.1276-1282

# ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАЗМОЛА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ZNO

*Якушова Н.Д.*[1], *Пронин И.А.*[1], *Сычев М.М.*[2], *Аверин И.А.*[1], *Мошников В.А.*[1,3]

[1] ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

[2] ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

[3] ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)»

yand93@mail.ru

Рост населения, развитие промышленности привели к глобальному загрязнению биосферы. На сегодняшний день актуальной задачей является переработка и удаление органических загрязняющих веществ. Использование оксида цинка для фотокаталитического разложения различных загрязнителей является перспективным методом очистки окружающей среды [1, 2].

Целью работы являлось исследование влияния условий синтеза порошков оксида цинка, полученных методом механического выскоэнергетического размола на фотокаталитическую активность.

Для приготовления порошков оксида цинка методом механического высокоэнергетического размола использовался аттритор (*Type*: *Batch-Lab HD*/01). В аттритор засыпали мелющие тела из $ZrO_2$ и оксид цинка (ч.д.а., «Вектон»). Соотношение массы мелющих тел к массе ZnO составило 18:1. Скорость измельчения 400 об/мин. Измельчение проводилось в течение одного часа в изопропаноле. Отобранные пробы массой 20 г высушивались в течение 24 часов при температуре 70°С. Для устранения агломераций, возникших во время сушки, образцы перетирались в агатовой ступке.

Образцы коммерческого и механоактивированного в течение 1 часа ZnO были исследованы в реакциях фотокаталитической деградации метилового оранжевого в УФ-излучении.

В раствор красителя объемом 300 мл добавлялся исследуемый образец массой 0,15 гр. Полученная суспензия перемешивалась с помощью магнитной мешалки все время проведения эксперимента.

На расстоянии 20 см от поверхности раствора размещалась УФ-лампа. Пробы забирались каждые 10 минут. Время проведения эксперимента – 2 часа. Полученные пробы отстаивались, а затем исследовались с помощью спектрофотометра на длине волны, соответствующей максимуму поглощения.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые фотокаталитического окисления метилового оранжевого в УФ-излучении.

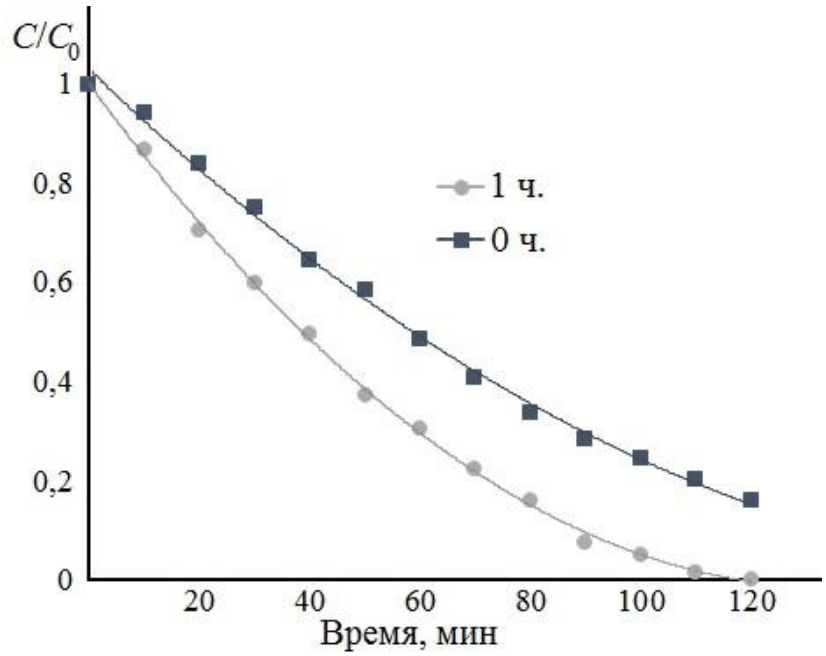



Рисунок 1 – Кривые фотодеградации метилового оранжевого в УФ-излучении

Была рассчитана константа скорости химической реакции фотодеградации метилового оранжевого при облучении УФ-излучением.

Для образца коммерческого ZnO $k = 0{,}015\,\text{мин}^{-1}$, для оксида цинка, механоактивированного в течение одного часа, $k = 0{,}042\,\text{мин}^{-1}$

Таким образом, при воздействии УФ-излучения метиловый оранжевый быстрее всего окисляется на образце механоактивированного ZnO. Возможно, это связано с увеличением концентрации поверхностных гидроксильных групп, образующихся в процессе размола.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 16.897.2017/ПЧ) и при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-50259 мол_нр.

Список использованных источников

1. Yakushova N. D. et al. Photocatalytic and photoluminescence properties of the copper and manganese modified zinc oxide //NW Russia Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (EIConRusNW), 2016 IEEE. – IEEE, 2016. – P. 105-106;

2. Пронин И. А. и др. Фотокаталитическое окисление фармацевтических препаратов на тонких наноструктурированных пленках оксида цинка //Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – №. 2. – С. 167-171.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ Zn И Sn НА АТОМ Si В РЕШЕТКЕ ТИПА ПЕРОВСКИТ $ZnSnO_3$ ..... 3
*Абрашова Е. В.* [1], *Арсентьев М. Ю.* [2], *Крижанович А. В.* [1] ..... 3

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ ЖИДКОГО ВИСМУТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ПЕРЕГРЕВА ..... 5
*Александров В.Д., Зозуля А.П., Фролова С.А., Александрова О.В., Котова О.В.* ..... 5

ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ..... 7
*Александров В.Д., Соболь О.В., Соболев А.Ю., Сыроватский В.А.* ..... 7

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НА ПРИМЕРЕ ВОДЫ ..... 9
*Аливердиев А.А.* [1,2,*], *Магомедов Р.А.* [1], *Мейланов Р.Р.* [1], *Ахмедов Э.Н.* [1] ..... 9

DENSITIES, DYNAMIC VISCOSITIES AND REFRACTIVE INDICES OF SEVERAL INDIVIDUAL 1-ALKYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM AMINO ACID IONIC LIQUIDS (AAILS) AND THOSE FOR THEIR BINARY MIXTURES WITH WATER AT T= 298.15K AND 318.15K ..... 11
*Alopina E.V.*[1], *Nikonorova A.A.*[2], *Dobryakov Yu. G.*[1], *Smirnova N.A.*[1] ..... 11

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОАКТИВНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ..... 13
*Амируллоева Н.В., Бойко А.А.* ..... 13

РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СРЕДНИХ ФОСФАТОВ ..... 15
Mg, Mn(II), Co(II), Zn ..... 15
*Антрапцева Н.М.*[1], *Дерий А.А.*[1], *Манчук Н.М.*[2] ..... 15

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТОВ Ca, Mg, Fe, Mn ..... 17
*Артамонова И.В., Горичев И.Г.* ..... 17

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ..... 18
СВОЙСТВ МОЛИБДЕНА ..... 19
*Ахмедов Э.Н.* ..... 19

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД ..... 21
*Ахмедова Д.В., Багиев В.Л.* ..... 21

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ ..... 23
*Бадаев Ф.З., Хайри А.Х.* ..... 23

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИЗА ..... 25
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ РАЗЛИЧИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ОБЪЁМНО-УПРУГИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ..... 25
*Баланкина Е.С.* ..... 25

В СИСТЕМЕ «ХЛОРМЕТИЛОКСИРАН – УКСУСНАЯ КИСЛОТА - N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИН» ..... 27
*Бахтин С.Г., Швед Е.Н., Беспалько Ю.Н., Степанова Ю.А.* ..... 27

РОЛЬ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА В ГЕНЕРИРОВАНИИ АКТИВНОЙ ФОРМЫ ПЛАТИНЫ В СИСТЕМЕ ДМФА – $K_2PtCl_4$ – ArI ..... 27
*Безбожная Т.В.* ..... 28

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКУ ПРИ СИНТЕЗЕ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА ИЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТАНОЛА. ..... 30
*Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Эркаев А.М.* ..... 30

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ ..... 32
*Белая Н.И., Шалюто К.П.* ..... 32

СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ С РАДИКАЛОМ $DPPH^{\bullet}$ В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ ..... 34
*Белая Н.И., Белый А.В., Заречная О.М., Щербаков И.Н., Дорошкевич В.С.* ..... 34

ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МОДЕЛИ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ В БАЗИСЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ ..... 36
*Белов А.Н., Захаров П.А., Орлов Ю.Д.* ..... 36

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА ФУНКЦИЙ МАТЬЕ ПРИ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ..... 37
*Белов А.Н., Коробейничева О.И.* ..... 37

СПЕКТРОСКОПИЯ ИМПЕДАНСА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА / МАТРИЦЫ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ..... 39
*Белорус А.О.[1*], Бобков А. А.[1], Водкайло Е.Г.[2],* ..... 39

*Клименков Б.Д.[2], Кошевой В.Л.[2]* ..... 39

ОКОЛОСУТОЧНАЯ ДИНАМИКА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА СЛЮНЫ ЧЕЛОВЕКА ..... 41
*Бельская Л.В.[1, 2], Сарф Е.А.[2]* ..... 41

ДИНАМИКА КОЭФФИЦИЕНТОВ Ca/P и Na/K В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ 43
*Бельская Л.В.[1, 2], Сарф Е.А.[2]* ..... 43

ДИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ В РЕАКЦИИ С ГИДРАЗИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ ..... 45
*Белый А.В., Тихонова Г.А., Демко М.А.* ..... 45

УСТОЙЧИВОСТЬ РЯДА РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ПОРФИРИНОВ К ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ..... 47
*Березина Н.М.[1], Березин М.Б.[2]* ..... 47

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ФРАГМЕНТА НА ВЕЛИЧИНУ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ЯДЕР ГИДРОПЕРОКСИДА *ТРЕТ*-БУТИЛА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ..... 49
*Берестнева Ю.В.[1], Ракша Е.В.[1], Туровский Н.А.[2]* ..... 49

КИНЕТИКА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ФОСФАТА МАГНИЯ ... 51
*Била Г.Н.[1], Антрапцева Н.М.[2], Москвич Б.Р.[2]* ..... 51

ПУТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ..... 52
$MG_2SIO_4$ - $CAAL_2SI_2O_8$ - $SIO_2$ ..... 52
*Бимбаев Э.С.[1], Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[1]* ..... 52

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ И ИХ СВЯЗЬ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ..... 54
*Бовт Е.А., Дорошкевич В.С., Одарюк И.Д., Баранова О.В.* ..... 54

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ..... 56
*Бондарев Д.А., Карачинов В.А., Евстигнеев Д.А., Карачинов Д.В.* ..... 56

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ ..... 58
НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ..... 58
*Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т.* ..... 58

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ЗИМНИХ СОРТОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ .. 60
*Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т.* ..... 60

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ПРИ ПРОГРЕВЕ ГРАНУЛ ИЗ БИОТОПЛИВА ..... 62
*Виноградова М.С., Гаркавченко Э.В., Гневашева Т.В.,* ..... 62

*Кузнецова В.П., Павлова А.И., Синицын Н.Н.* ..... 62

СРАВНЕНИЕ КОМПЕНСАЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ ..... 64
В РЕАКЦИЯХ ИЗОАЛКАНОВ В РАСТВОРАХ ..... 64
$HVO_3 – H_2SO_4$ И $HNO_3 – H_2SO_4$ ..... 64
*Волкова Л.К., Мерзликина М.А., Рудаков Е.С.* ..... 64

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ ..... 66
*Воробьева В.И.[1], Чигиринец Е.Э.[1], Скиба М.И.[2], Фатеев Ю.Ф.[1]* ..... 66

АКТИВНОСТЬ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ УГЛЕВОДНОГО ОБМЕНА У КОРОВ НА РАЗНЫХ СРОКАХ ЛАКТАЦИИ ..... 68
*Воронина О.А., Зайцев С.Ю., Царькова М.С., Милаева И.В.* ..... 68

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД70
*Гагаринова С.К., Татауров М.В., Пулялина А.Ю.* ..... 70

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ УСТРОЙСТВ ..... 72
ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕЛКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА И ТЕПЛОВОЙ РАБОТЫ ПЕЧИ. ..... 72
*Гель В.И., Клементьев А.Н.* ..... 72

ТЕРМОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ МОНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ТРИГИЦИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ. ..... 75
*Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А.* ..... 75

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА И ДЕФЕКТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С ХРОМОМ, ВАНАДИЕМ, МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА И АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ ..... 76
*Графутин В.И.[1], Евстюхина И.А.[2], Колотушкин В.П.[3], Милосердин В.Ю.[2], Мищенко А.Ю.[2], Рудаков С.Г.[2], Удовский А.Л.[4], Фунтиков Ю.В.,* ..... 76

*Шарапов А.С..[2]* ..... 76

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ВОЛЬФРАМА ..... 78
*Газанова Н.Ш.* ..... 78

СПЕКТРАЛЬННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛЛОВОЙ И ДУБИЛЬНОЙ КИСЛОТ С МИОГЛОБИНОМ ..... 80
*Григорян К. Р.* [#], *Шиладжян А. А.* ..... 80

РАВНОВЕСИЯ КОНДЕНСИРОВАННАЯ ФАЗА – ПАР В КВАЗИ-БИНАРНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ZNO ..... 82
*Грибченкова Н.А., Стеблевский А.В., Алиханян А.С.* ..... 82

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АМИНОКАРБОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ..... 84
*Гридчин С.Н.* ..... 84

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ..... 85
2,2-ДИ(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА НИТРИТОМ НАТРИЯ ..... 85
*Гузов Е.А., Казин В.Н., Жукова А.А.* ..... 85

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ, ИХ АЛЬДЕГИДОВ И ЭФИРОВ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ $CO_2$ ..... 87
*Гурина Д.Л.*[1,2], *Одинцова Е.Г.*[1], *Голубев В.А.*[1] ..... 87

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СВИНЦА (II), МАРГАНЦА (II) И КОБАЛЬТА (II) ..... 89
*Дементьев А.И.*[2], *Родякина С.Н.*[1,2], *Каюмова Д.Б.*[1], *Камкин Н.Н.*[2], *Ярышев Н.Г.*[2], *Алиханян А.С.*[1] ..... 89

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Fe – 18 % Cr ..... 91
*Демидов Д.Н.* [1], *Удовский А.Л.*[1,2] ..... 91

$^{13}$C ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ИМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА ..... 92
*Дикун А.М., Редько А.Н., Анищенко В.Н., Рыбаченко В.И., Чотий К.Ю.*. ..... 92

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ РАДИОНУКЛИДНЫХ АГЕНТОВ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ ..... 94
*Дикусар Е.А.1, Стёпин С.Г.2* ..... 94

ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИЗИСА КЛЕТОЧНЫХ СУБСТРАТОВ ..... 96
*Еремеев Н.Л., Тишков В.И., Левашов П.А.* ..... 96

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЖИДКОСТЯХ ИЗ ДАННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ..... 98
*Ефимов П.В., Киселёва А.В.* ..... 98

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ В ХЛОРСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ ..... 99
*Желаннов А.В.* [1]*, *Селезнев Б.И.*[2] ..... 99

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ CO-SI И PT-SI В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ С УЧЕТОМ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ ..... 101
*Жердев Н.В., Захаров М.А.* ..... 101

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ ..... 103
*Заворотнев Ю.Д.* [1], *Захаров А.Ю.* [2], *Метлов Л.С.* [1,3] ..... 103

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ КАК МОДЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН ..... 105
*Зайцев И.С., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.* ..... 105

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ ЛИПАЗ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ ..... 107
*Зайцев С.Ю.* ..... 107

О НЕКОТОРЫХ ОШИБКАХ, ТРУДНОСТЯХ И ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ..... 109
*Зарайский А.П.* ..... 109

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ ДФПГ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ ..... 111
*Заречная О.М., Тюрина Т.Г.* ..... 111

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ИСТОКИ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ..... 113
*Захаров А.Ю.* ..... 113

МЕТОД СГЛАЖИВАНИЯ СИНГУЛЯРНОСТЕЙ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ..... 115
*Захаров А.Ю., Евстигнеева Н.В., Шнайдер А.А.* ..... 115

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО И КВАНТОВО-КЛАССИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДОВ НА СВОЙСТВА ТВЕРДОГО МЕТАНА ..... 117
*Захаров А.Ю.*[1], *Леонтьева А. В.* ,[2] *Прохоров А. Ю.* [2] ..... 117

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СУБСТРАТА НА СКОРОСТЬ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА АРИЛТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ В ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ ..... 119
*Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Панченко П.Б.,Прокопьева Т.М.,Михайлов В.А.* ..... 119

РАСЧЕТ РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ С ГЦК СТРУКТУРОЙ В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ 121
*Зубков В.В., Исоян А.Л.* ..... 121

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА ..... 122
И УГЛЕРОДНОГО СЫРЬЯ ..... 122
*Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Астафьева С.А.* ..... 122

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ..... 124
*Ищенко А.В.* ..... 124

ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГА САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ОТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПАВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ..... 125
*Карташинская Е.С., Высоцкий Ю.Б., Таран Н.А., Осидзе Ю.В.* ..... 125

КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОДНО- И ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ..... 126
*Ковтун А.И., Мисюра А.Г.* ..... 126

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СЛУЧАЙНЫХ РАЗРЫВАХ С-С СВЯЗЕЙ ..... 128
*Коптелов А.А., Матвеев А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А.* ..... 128

РАСХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА ..... 130
*Костылева А.А., Синицын Н.Н.* ..... 130

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В РАДИКАЛЕ 1,1-ДИФТОРГЕКСАНА ..... 132
*Котомкин А.В.[1], Русакова Н.П.[1], Туровцев В.В.[1, 2], Орлов Ю.Д.[1]* ..... 132

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ..... 134
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ..... 134
В СИСТЕМЕ ВОДА-ПАВ ..... 134
*Кочкодан О.Д.,Семененко Т.С.* ..... 134

АНАЛИЗ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СВЕЧЕНИЯ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ ..... 135
*Кравченко Е.М., Лисовская О.В., Непомнящих Е.В., Одарюк И.Д.* ..... 135

СТРУКТУРА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ СВОБОДНЫМ СПЕКАНИЕМ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА, С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ ..... 137
*Красильников В.В., Лукьянова О.А., Новиков В.Ю.* ..... 137

РАСШИФРОВКА ИЗОПЛЕТ T-x-y ДИАГРАММЫ Li,Na,Rb||F ..... 139
*Краснеков Д.С.[1], Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[2]* ..... 139

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ MNO(OH) К РАДИОНУКЛИДАМ $^{90}$SR, $^{137}$CS И $^{60}$CO ..... 141
*[1]Красноперова А.П., [1]Ефимова Н.В., [1]Юхно Г.Д., [2]Софронов Д.С.* ..... 141

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ ..... 143
*Крюк Т.В., Шевчук Н.А., Тюрина Т.Г., Кобзев С.П.* ..... 143

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ..... 145
*Кузаев А. К., Гробов А. М.* ..... 145

ДРЕЙФОВЫЙ МЕХАНИЗМ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КРЕМНИЕМ ..... 147
*Кукушкин С.А., Осипов А.В.* ..... 147

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ДИЛАТОМЕТРИЯ ..... 149
САМОУЕДИНЯЮЩИХСЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ..... 149
*Ключарев В.В., Ключарева С.В.* ..... 149

OBTAINING OF CALCIUM-MAGNESIUM CHLORATES ON THE BASIS OF DOLOMITES OF SHORSU'S DEPOSIT ..... 151
*Khamrakulov Z.[1], Khamrakulova K. [1], Tukhtaev S. [2], Askarova M. [2]* ..... 151

МАКРОКИНЕТИКА СИНТЕЗА ПОЛИТЕРЕФТАЛАМИДОВ СПОСОБОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ..... 153
*Лагусева Е.И., Панкратов Е.А., Никифоров В.А.* ..... 153

КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДАХ РАЗНОЙ ПОЛЯРНОСТИ ..... 155
*Леднев С.Н., Сирик А.В., Мачтин В.А.* ..... 155

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ..... 157
*Линник Д.С., Михальчук В.М.* ..... 157

РАСШИФРОВКА ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РАЗРЕЗОВ ..... 159
Т-Х-У ДИАГРАММЫ MGO-AL2O3-SIO2 ..... 159
*Лобанова И.Г.[1], Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[2]* ..... 159

О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ..... 161
*Локтионов И.К.* ..... 161

ВЛИЯНИЕ ОТТАЛКИВАНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ ..... 163
*Локтионов И.К., Руссиян С.А.* ..... 163

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИМИДАЗОПИРИДИНОВ С ФОСФОДИЭСТЕРАЗОЙ IIIb И ДИЗАЙН НЕГЛИКОЗИДНЫХ КАРДИОТОНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ..... 165
*Ломов Д.А., Лящук С.Н., Абрамянц М.Г.* ..... 165

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ, С ДОБАВЛЕНИЕМ Al2O3-MgO ..... 167
*Лукьянова О.А., Красильников В.В., Новиков В.Ю.* ..... 167

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОАЛЬДЕГИД-1,1-ДИОКСИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОДЕСМИЧЕСКИХ ..... 169
РЕАКЦИЙ, DFT МЕТОДОВ И CBS-QB3 МОДЕЛИ ..... 169
*Лящук С.Н.* ..... 169

О БАРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИЗОТОПНО-ЧИСТЫХ АЛМАЗОВ ..... 171
*Магомедов М.Н.* ..... 171

О МЕТАЛЛИЗАЦИИ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ИЛИ СЖАТИИ КРИСТАЛЛА ПОЛУПРОВОДНИКА ..... 173
*Магомедов М.Н.* ..... 173

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С ЦЕНТРОМ ИНВЕРСИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ..... 175
*Мазур О.Ю., Стефанович Л.И.* ..... 175

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ..... 177
*Малашенко В.В., Малашенко Т.И., Глазунов А.А., Носов М.А.* ..... 177

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИВАЛАТОВ МАРГАНЦА (II), МЕДИ (I) И ОКСОПИВАЛАТА МАРГАНЦА (II) ..... 179
*Малкерова И.П., Морозова Е.А., Алиханян А.С.* ..... 179

N–МЕТИЛПИРРОЛИДОН – ТРИБУТИЛФОСФАТ ..... 180
*Матвиенко В.Г.* ..... 180

ОБЩИЙ ПОДХОД ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИЗИСА БАКТЕРИЙ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ..... 182
*Матолыгина Д.А., Еремеев Н.Л., Овчинникова Е.Д., Атрошенко Д.Л., Савин С.С., Смирнов С.А., Тишков В.И., Левашов А.В., Левашов П.А.* ..... 182

ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ ..... 184
*Медведев Ю.В.[1], Николаенко Ю.М.[1], Артемов А.Н.[1], Эфрос Н.Б.[1],* ..... 184
*Решидова И.Ю.[1], Тихий А.А.[1], Кара-Мурза С.В. [2], Жихарев И.В.[1]* ..... 184

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА НА ВРЕМЕННУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ. ..... 186
КИНЕТИКА СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ И БИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА В ПЛЕНКАХ ..... 188
*Мельник Т.Н. , Давыдова И.М., Юрченко В.М.* ..... 188

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІСАХАРИДІВ ..... 190
*Мельник О.П., Манк В.В.* ..... 190

НЕОДНОРОДНАЯ МОДЕЛЬ МАГНИТО-СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМАХ LaSrMnO3 ..... 192
*Метлов Л.С. [1,2], Довгий В.Т. [3]* ..... 192

СРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ КОМПОНЕНТОВ СЫВОРОТКИ КРОВИ И МОЛОКА КОРОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕНЗИОМЕТРИИ ..... 194
*Милаёва И.В., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.* ..... 194

ЭНЕРГИИ ПЕРЕСТРОЙКИ РАДИКАЛОВ ..... 196
*Мирошниченко Е.А.* ..... 196

ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКА ..... 198
*Мойсеенко С.В., Самойлова Е.Э.* ..... 198

КИНЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ВЕТОК РЯБИНЫ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ (SORBUS INTERMEDIA) ..... 200
*Моренко В.В., Одарюк И.Д.[*], Еременко И.Л.[*]* ..... 200

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ H/D–ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ ..... 201
*Москаленко И.В., Тихонов И.В., Плисс Е.М.* ..... 201

АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ Fe-Nb-Si ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ..... 203
*Моталов В.Б.* ..... 203

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ЕГО ЭНТАЛЬПИЮ РАСТВОРЕНИЯ ..... 205
*Мялкин И.В.[1], Сафонов В.М.[1], Булгакова С.А.[2],Смирнова Н.Н.[2]* ..... 205

THE ENTHALPY OF SOLUTION OF THE PMMA A VARIETY OF SOLVENTS IN CASE T = 298.15 K ..... 207
*Myalkin I.V. [1], Safonov V.M.[1],* ..... 207
*Bulgakova S.A. [2], Kir'yanov K.V [2], N.N. Smirnova[2]* ..... 207

APPLICATION MICRO CALORIMETER DAK1-1A type Calvet TO DETERMINE THE ENTHALPY OF CURING ACRYLIC ADHESIVE COMPOSITION ON THE BASIS OF THE INITIATING COMPLEX TRIALKYLBORON AND AMINES OF DIFFERENT STRUCTURES ..... 209
*Myalkin I.V.[1], Gulenova M.V. [2], Kir'yanov K.V[2], Dodonov V.A. [2],* ..... 209
*Smirnova N. N.,[2] Safonov V.M.[1]* ..... 209

STUDY ON THE EFFECT OF NANO $MnO_2$ STRUCTURE ON THEIR CATALYTIC PERFORMANCE IN THE OXIDATION OF *m*-XYLENE ..... 210
*Nguyen Thi Mo[1], Le Minh Cam[2]* ..... 210

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭФФЕКТА СИНЕРГИЗМА В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Au- И Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ ..... 212
*Немыгина Н.А.,[1,2] Семёнова Е.В.,[1] Никошвили Л.Ж.,[1] Сульман М.Г.,[1,3] Матвеева В.Г.,[1] Сульман Э.М.,[1] Kiwi-Minsker L.[2,4]* ..... 212

МЕХАНИЗМ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА *О*-НИТРОФЕНОЛА ..... 214
*Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.* ..... 214

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ..... 216
*Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т.* ..... 216

COMPLEX FORMING OF IRON(III) WITH N,N'-DIETHYLTHIOUREA IN 6 MOL/L HCI MEDIUM AT 308 K ..... 218
*Odinaev Sh.A.* ..... 218

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПИРЕНА ..... 220
*Ордабаева А.Т., Ахметкаримова Ж.С., Хрупов В.А., Дюсекенов А.М.* ..... 220

ВЫВОД ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ T-X-Y ДИАГРАММ ..... 222
AU-IN-SB, AU-IN-SN, AU-NI-SN ДЛЯ СБОРКИ 3D КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ..... 222
*Парфенова М.Д.[1], Воробьева В.П.[2], Луцык В.И.[2,3]* ..... 222

ТЕРМОХИМИЯ АЗИДО - И НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕСТРОЙКИ РАДИКАЛОВ ..... 223
*Пащенко Л.Л.[1], Мирошниченко Е.А.[2], Конькова Т.С.[2], Орлов Ю.Д.[3]* ..... 223

О МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ – НЕЗАМЕЧЕННЫЙ ЮБИЛЕЙ И УПУЩЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ..... 225
*Петрик Г.Г.* ..... 225

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕГО 18-МОЛИБДОДИФОСФАТА АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ..... 227
*Петрушина Г.А.[1], Денисенко Т.А.[2], Мех Ю.В.[2], Вишникин А.Б.[2]* ..... 227

КИНЕТИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ СРЕДЫ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ К π-СВЯЗЯМ 1,2-ДИФЕНИЛЭТИЛЕНА И 1,4-ДИФЕНИЛБУТАДИЕНА-1,3 ..... 229
*Плисс Р.Е., Словьев М.Е., Русаков А.И., Плисс Е.М.* ..... 229

ЭНТАЛЬПИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ТИТАНАТА БАРИЯ ..... 231
*Погибко В.М., Приседский В.В.*, Сидак И.Л.* ..... 231

DERIVED EXPRESSIONS FOR THE ENTHALPIES OF POLYNUCLEAR COMPLEX FORMATION REACTIONS IN HETEROGENEOUS MULTICOMPONENT SYSTEMS ..... 233
*Povar Igor, Spinu Oxana* ..... 233

АНАЛИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ О-ТЕРФЕНИЛА ..... 235
*Покинтелица А.Е., Покинтелица Е.А, Щебетовская Н.В.* ..... 235

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ $Cu(NO_3)_2$ ..... 237
*Правда А. А., Ларин В. И.* ..... 237

ПРИРОДА ГОЛОВНОЙ ГРУППЫ, ГИДРОФОБНОСТЬ ..... 239
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ – МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ..... 239
ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ РАСЩЕПЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА ..... 239
*Прокопьева Т.М.[1], Капитанов И.В.[2], Белоусова И.А.[2], Сердюк А.А.[2],* ..... 239

*Разумова Н.Г.[1], Михайлов В.А.[1]* ..... 239

КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ ..... 241
В ТИТАНАТЕ БАРИЯ ..... 241
*Приседский В.В.* ..... 241

ТЕРМИЧЕСКОЕ И РЕАГЕНТНОЕ ВСПУЧИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА ..... 243
*Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю., Макух Т.А., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.* ..... 243

МОДЕЛЬ ПРОГРЕВА КАПЛИ ВОДЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ШЛАКОВОГО ПОЛЯ 245
*Ревякина Д.С., Синицын Н.Н.* ..... 245

ВЗАЄМНА РОЗЧИННІСТЬ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ..... 247
ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ..... 247
*Романовська Т.І.* ..... 247

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ АЛКАНСУЛЬФИНОВЫХ КИСЛОТ ..... 248
*Русакова Н.П.[1], Туровцев В.В.[1,2], Орлов Ю.Д.[1]* ..... 248

СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ КОМПОЗИТОВ $Ni\text{-}TiO_2$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ..... 250
ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ, НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ СВИННОЙ ЛИПАЗЫ ..... 252
*Савина А.А.[1], Соловьева Д.О.[1,2], Зайцев С.Ю.[1], Олейников В.А.[2]* ..... 252

НАНОПРОФИЛИРОВАНИЕ РЕЗИСТНОЙ МАСКИ ПРИ СОЗДАНИИ Т-ОБРАЗНОГО ЗАТВОРА СВЧ ПТШ ..... 254
*Савченко Л.А.* ..... 254

СОВМЕЩЕННОЕ ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ С РЕАКЦИЕЙ СИНТЕЗА ЭТИЛПРОПИОНАТА ПРИ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ..... 256

*Садаева А.А, Тойкка М.А.* ..... 256

ЯВЛЕНИЕ ИЗОПАРАМЕТРИЧНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ..... 257
*транс*-2,3-бис(3-БРОМ-5-НИТРОФЕНИЛ)ОКСИРАНА..... 257
С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ..... 257
*Садовая И.В., Шпанько И.В.* ..... 257

ОПТИМИЗАЦИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ FE–Y ..... 259
*Саенко И.С.[1,2], Удовский А.Л.[1], Фабричная О.Б. [2]* ..... 259

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПОКСИДНО-КРЕМНЕЗЁМНЫХ..... 261
КОМПОЗИТОВ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ..... 261
*Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М.* ..... 261

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЕ БУТАНОЛА-1 В МАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД ..... 263
*Сафаров А.Р., Алиев А.М., Алиева Х.А.* ..... 263

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ ..... 265
*Сафонов В.М.[1], Мялкин И.В[1], Моров Д.В.[2], Корзун Е.Л.[3], Смирнова Н.Н.[4]* ..... 265

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ МЕЖДУ ШЛАКОМ И МЕТАЛЛОМ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ ..... 267
*Сафонов В.М.,[1] Мялкин И.В. [1], Смирнов А.Н.,[2]* ..... 267

*Прошуренко Д.М.,[2] Писмарев К.Е.,[3] Смирнова Н.Н.[4]* ..... 267

ОЦЕНКА КРИТЕРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ИНТЕРВАЛОВ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ В ФОРМУЛЕ РУСАНОВА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ..... 269
*Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Новожилова Д.А.* ..... 269

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ..... 271
НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА..... 271
*Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.* ..... 271

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ МЕТОДАМИ ..... 273
*Селезнев Б.И.[1], Федоров Д.Г. [2],* ..... 273

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO НА ЗАРОДЫШЕВЫХ СЛОЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ SILAR ..... 275
*Семенова А.А., Лашкова Н.А., Максимов А.И., Мошников В.А.* ..... 275

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА В РЕАКЦИИ СО СТАБИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ ..... 277
*Сигаева А.К., Одарюк И.Д.* ..... 277

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ АЦИДОЛИЗА ЭПИХЛОРГИДРИНА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИМЕТИЛАНИЛИНОВ ..... 279
*Синельникова М.А., Швед Е.Н., Оврамко Н.А.* ..... 279

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНЗОАТОВ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ В РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С ..... 280
БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ ..... 280
*Синельникова М.А., Швед Е.Н., Степук В А., Мищенко К.А.* ..... 280

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ ДВИЖЕНИЯ КАПЛИ ВОДЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ШЛАКОВОГО ПОЛЯ ..... 281
*Синицын Н.Н., Прокопьева Д.С.* ..... 281

РАДИКАЛЬНЫЙ ЦЕНТР И СПИНОВАЯ ПЛОТНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ ..... 283
*Ситников В.Н.* [1], *Чернова Е.М.* [1], *Орлов Ю.Д.* [1], *Туровцев В.В.* [1,2] ..... 283

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ L-АРГИНИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ..... 284
*Скворцов И.А., Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Крутов П.Д.* ..... 284

1,5-ВОЛЬТОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПАРЫ Na-CuS ..... 286
*Слободян Э.П., Могила Т.Н., Полищук Т.Б., Линник Д.С.* ..... 286

RAMAN SPECTROSCOPY OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON LAYERS FUNCTIONALIZED WITH SILVER ..... 288
СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ САРКОЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ..... 290
*Смирнова Д.К., Лыткин А.И.* ..... 290

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМА (III) С ЭДТА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ..... 291
*Соболева Ю. О., Агеенко Е. И., Николайчук П. А.* ..... 291

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ И СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ..... 293
*Солоненко А.П.* ..... 293

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ СО СПИРТАМИ ..... 295
*Соттикулов Э.С., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т.* ..... 295

ОПТИМИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ ..... 297
*Сохина С.И.* [*], *Селютин Ю.В.***, *Шевченко О.Н.* [*] ..... 297

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КИСЛОТНО-СУЛЬФИДНЫХ ..... 299
И КИСЛОТНО-СЕЛЕНИДНЫХ СМЕСЕЙ ..... 299
*Стецик В. В., Сычева К. В., Цыбулько В. А.* ..... 299

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ИНИЦИИРОВАННОЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КЕТОПЕРОКСИДАМИ ..... 301
*Стёпин С.Г.* [1], *Дикусар Е.А.* [2] ..... 301

КИНЕТИКА ЗАМЕЩЕНИЯ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА ..... 302
$^{16}O/^{18}O$ В $MnO_4^-$ ..... 302
*Тарасов В.П., Киракосян Г.А.* ..... 302

ПОВЫШЕНИЕ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОТОКА В АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ..... 304
*Тимченко В.И., Сорока В.А.* ..... 304

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРАЗИДНЫМИ И АМИДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ..... 306
*Тиунова Т.Г., Батуева Т.Д., Кондрашова Н.Б.* ..... 306

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ СУПЕРОКСИД-ИНИЦИИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ ..... 308
*Тихонов И.В., Бородин Л.И.* ..... 308

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ..... 310
ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИГНИНА ..... 310
*Токарь А.В.* ..... 310

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ ..... 311
*Торосян Г.О., Петросян М. З., Алексанян Г. О. Симонян А. А. Давтян В. А.* ..... 311

PREPARATION OF DIESEL FUEL FROM COAL AND HYDROCARBON WASTE MIXTURE ..... 313
*Torosyan G.H., Isakov A.A.* ..... 313

ADSORPTION OF CYANIDE IONS ON COPPER-DOPED ACTIVATED CARBON: A DFT STUDY ..... 315
*To Thi Hoa, Nguyen Thi Huong, Nguyen Thi Thu Ha** ..... 315

РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА ..... 317
МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ШАХТНЫХ ВОД ..... 317
*Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Воробьева В.И., Флейшер А.Ю.* ..... 317

ДИБРОМБРОМАТЫ КАТИОННЫХ ПАВ В ПРОЦЕССАХ ..... 319
РАСЩЕПЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНИЛТОЛУОЛСУЛЬФОНАТА ..... 319
*Туровская М.К., Михайлов В.А., Прокопьева Т.М.* ..... 319

QSPR ТЕРМОХИМИЯ ГИДРОПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ..... 321
*Туровский Н.А., Павленко Р.Р.* ..... 321

ЗАДАЧА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ И СПЕКТРОСКОПИИ ..... 322
*Туровцев В.В., Каплунов И.А., Орлов Ю.Д.* ..... 322

АМИДИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛКИЛАМИНАМИ И СУЛЬФАНИЛАМИДОМ ..... 324
*Тюрина Т. Г., Крюк Т. В.* ..... 324

МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ МОДЕЛИ ДЛЯ СОГЛАСОВАННОГО ОПИСАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ SIGMA - ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ..... 326
*Удовский А.Л.* ..... 326

МАГНИТНАЯ ДИАГРАММА ФЕРРО-, АНТИ-ФЕРРО- И ПАРАМАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В ВИДЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ

МЕТАСТАБИЛЬНОГО “РОГА” НИШИЗАВЫ И АНОМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОЦК - СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe – Cr ..... 328
*Удовский А.Л., Васильев Д.А.* ..... 328

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА ВЕЛИЧИНУ БЛОКОВ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ В ОЦК БИНАРНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМ FE-(CR, V, MO)..... 330
*Удовский А.Л.[1)],Смирнов И.С. [2)], Монахов И.С.[2,3)], Новоселова [2,3)]* ..... 330

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕХПОДРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ С УЧЕТОМ КОНФИГУРАЦИОННЫХ И МАГНИТНЫХ СТЕПЕЙ СВОБОДЫ ДЛЯ РАСЧЕТОВ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ SIGMA- ФАЗЫ В СИСТЕМЕ FE-V ..... 332
*Удовский А.Л., Купавцев М.В.* ..... 332

РАЗВИТИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ..... 334
*Федоренко А. М.[1], Томилин С. В.[2]* ..... 334

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ С ХЛОРАТОМ НАТРИЯ ..... 336
*Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С.* ..... 336

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИАНОЦИКЛОГЕКСАНОВ И СРАВНЕНИЕ ИХ С 1-ЦИАНО-ГЕТЕРОЦИКЛОГЕКСАНАМИ (ГЕТЕРОАТОМЫ=N, SI, P)..... 338
*Хаустова Л.Е., Чан Динь Фиен, Шлыков С.А.* ..... 338

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ..... 340
*Хилько С.Л., Рогатко М.И., Невечеря О.И.* ..... 340

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ..... 341
*Хилько С.Л., Рогатко М.И., Невечеря О.И.* ..... 341

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ВАНИЛИНОВ ..... 343
В РЕАКЦИЯХ С 2,2'–ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ ..... 343
*Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.* ..... 343

ОСОБЕННОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И ОКСИМОВ ДОДЕЦИЛИМИДАЗОЛИЯ ..... 345
*Хилько С.Л., Котенко А.Н., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.,* ..... 345

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРОАЛКАНОВ И АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ $C_1$–$C_6$, ЭНТАЛЬПИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ C–$NO_2$ И ЭНТАЛЬПИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО ЭЛИМИНИРОВАНИЯ $HNO_2$ ..... 347
*Храпковский Г.М., Аристов И.В., Гарифзянова Г.Г.,* ..... 347

*Егоров Д.Л., Шамов А.Г.* ..... 347

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПТГМ-ИССЛЕДОВАНИЯ T-x-y ДИАГРАММ С НЕПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ИЗОПЛЕТАМИ ..... 349
*Цыбикмитова Э.Б.-Д.[1], Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[2]* ..... 349

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАННОЙ (СО) ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ И ФЕНОЛА-85..... 351
*Чередников В. А.* ..... 351

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЦИНКА ИЗ ЛОМА ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ ..... 353
*Чередников В. А.* ..... 353

АНАЛИЗ СОСТАВА КИСЛОТОУПОРНЫХ ПЛИТОК ..... 355
*Черненко Г. Н.* ..... 355

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЛЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ..... 357
*Чернова Е.М.[1], Ситников В.Н.[1], Орлов Ю.Д.[1], Туровцев В.В.[1,2]* ..... 357

ВИКОРИСТАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ..... 358
ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ МЕТАЛОГІДРИДНОЇ СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ ..... 358
*Чорна Н.А.* ..... 358

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕТИЛАМИДА РОДАМИНА В ..... 360
*Шапошников М.Н., Яненко Б.В., Зайцев С.Ю.* ..... 360

ОБЩИЕ ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ НАВЬЕ−СТОКСА И КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ СТАЦИОНАРНЫХ ТЕЧЕНИЙ 362
*Шеретов Ю.В* ..... 362

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И БАРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЕСЧАНИКА И КЕРАМИКИ ..... 364
*Эмиров С.Н.[1], Бейбалаев В.Д.[1,2*], Гаджиев Г.Г.[3], Амирова А.А.[3], Аливердиев А.А.[1,2,*]* ..... 364

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ОКСИРАНОВОМ ЦИКЛЕ В СИСТЕМЕ ТЕТРАГИДРОФУРАН:ЭПИХЛОРГИДРИН ..... 366
*Ютилова К.С., Шувакин С.И., Швед Е.Н., Беспалько Ю.М.* ..... 366

НАНОСТРУКТУРЫ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА ..... 367
*Юхновец О.И., Левкевич Е.А., Максимов А.И.* ..... 367

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАЗМОЛА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ZNO ..... 369
*Якушова Н.Д.[1], Пронин И.А.[1], Сычев М.М.[2], Аверин И.А.[1], Мошников В.А.[1,3]* ..... 369

**A**

*Alopina E.V.* .....11

**B**

*Bulgakova S.A.* .....207

**D**

*Dobryakov Yu. G.*.....11
*Dodonov V.A.* .....209

**G**

*Gulenova M.V.* .....209

**I**

*Isakov A.A.* .....313

**K**

*Khamrakulov Z.*.....151
*Khamrakulova K.* .....151
*Kir'yanov K.V.* .....207, 209
*Kiwi-Minsker L.* .....212

**L**

*Le Minh Cam*.....210

**M**

*Myalkin I.V.*.....207, 209

**N**

*N.N. Smirnova*.....207
*Nguyen Thi Huong*.....315
*Nguyen Thi Mo*.....210
*Nguyen Thi Thu Ha*.....315
*Nikonorova A.A.*.....11

**O**

*Odinaev Sh.A.* ..... 218

**P**

*Povar Igor* ..... 233

**S**

*Safonov V.M.* ..... 207, 209
*Smerdov R.S.*..... 288
*Smirnova N. N.* ..... 209
*Smirnova N.A.*..... 11
*Spinu Oxana* ..... 233
*Spivak Yu.M.*..... 288

**T**

*To Thi Hoa*..... 315
*Torosyan G.H.* ..... 313
*Tukhtaev S.* ..... 151

**А**

*Абрамянц М.Г.*..... 165
*Абрашова Е. В.* ..... 3
*Аверин И.А.*..... 369
*Агеенко Е. И.* ..... 291
*Александров В.Д.*..... 5, 7
*Александрова О.В.* ..... 5
*Алексанян Г. О.* ..... 311
*Аливердиев А.А.* ..... 9, 364
*Алиев А.М.*..... 263
*Алиева Х.А.* ..... 263
*Алиханян А.С.* ..... 82, 89, 179
*Амирова А.А.* ..... 364
*Амируллоева Н.В.* ..... 13
*Анищенко В.Н.*..... 92
*Антрапцева Н.М.* ..... 15, 51
*Аристов И.В.*..... 347
*Арсентьев М. Ю.* ..... 3
*Артамонова И.В.* ..... 17
*Артемов А.Н.* ..... 184
*Астафьева С.А.*..... 122
*Атрошенко Д.Л.*..... 182
*Ахмедов Э.Н.* ..... 9, 19

*Ахмедова Д.В.* .....21
*Ахметкаримова Ж.С.*.....220

***Б***

*Багиев В.Л.* .....21
*Бадаев Ф.З.* .....23
*Базулев А.Н.* .....269
*Баланкина Е.С.* .....25
*Баранова О.В.* .....54
*Баташев С.А.*.....271
*Батуева Т.Д.* .....306
*Бахтин С.Г.*.....27
*Безбожная Т.В.*.....28
*Бейбалаев В.Д.* .....364
*Бекназаров Х.С.* .....30, 295
*Белая Н.И.* .....32, 34
*Белов А.Н.*.....36, 37
*Белорус А.О.*.....39
*Белоусова И.А.* .....239
*Белый А.В.* .....34, 45
*Бельская Л.В.* .....41, 43
*Березин М.Б.* .....47
*Березина Н.М.*.....47
*Берестнева Ю.В.*.....49, 243
*Беспалько Ю.М.*.....366
*Беспалько Ю.Н.* .....27
*Била Г.Н.* .....51
*Бимбаев Э.С.*.....52
*Бобков А. А.*.....39
*Бовт Е.А.*.....54
*Бойко А.А.* .....13
*Бондарев Д.А.*.....56
*Бородин Л.И.*.....308
*Булгакова С.А.* .....205
*Бычкова С.А.*.....75

***В***

*Васильев Д.А.* .....328
*Вафаев О.Ш.*.....58, 60
*Вдовиченко А.Н.* .....243
*Виноградова М.С.*.....62
*Вишневский В.Ю.* .....243
*Вишникин А.Б.* .....227
*Водкайло Е. Г.*.....39
*Волкова Л.К.* .....64
*Воробьева В.И.* ..... 66, 317
*Воробьева В.П.* ..... 222
*Воронина О.А.* ..... 68
*Высоцкий Ю.Б.*..... 125

***Г***

*Гагаринова С.К.* ..... 70
*Гаджиев Г.Г.*..... 364
*Газанова Н.Ш.* ..... 78
*Гайдаш Т.С.*..... 119
*Гарифзянова Г.Г.* ..... 347
*Гаркавченко Э.В.*..... 62
*Гель В.И.* ..... 72
*Глазунов А.А.* ..... 177
*Гневашева Т.В.* ..... 62
*Голубев В.А.*..... 87
*Гомеля Н.Д.* ..... 317
*Горболетова Г.Г.* ..... 75
*Горичев И.Г.* ..... 17
*Графутин В.И.* ..... 76
*Грибченкова Н.А.* ..... 82
*Григорян К. Р.* ..... 80
*Гридчин С.Н.* ..... 84
*Гробов А. М.* ..... 145
*Гузов Е.А.*..... 85
*Гурина Д.Л.*..... 87

***Д***

*Давтян В. А.* ..... 311
*Давыдова И.М.* ..... 188
*Дементьев А.И.*..... *89*
*Демидов Д.Н.* ..... 91
*Демко М.А.*..... 45
*Денисенко Т.А.*..... 227
*Дерий А.А.*..... 15
*Джалилов А.Т.*..... 30, 58, 60, 216, 295
*Дикун А.М.* ..... 92
*Дикусар Е.А.* ..... 94, 301
*Довгий В.Т.*..... 192
*Дорошкевич В.С.* ..... 34, 54
*Дюсекенов А.М.* ..... 220

***Е***

*Евстигнеев Д.А.* ..... 56

*Евстигнеева Н.В.*.....115
*Евстюхина И.А.*.....76
*Егоров Д.Л.*.....347
*Еремеев Н.Л.*.....96, 182
*Еременко И.Л.*.....200
*Ефимов П.В.*.....98
*Ефимова Н.В.*.....141

***Ж***

*Желаннов А.В.*.....99
*Жердев Н.В.*.....101
*Жихарев И.В.*.....184
*Жукова А.А.*.....85

***З***

*Заворотнев Ю.Д.*.....103
*Зайцев И.С.*.....105
*Зайцев С.Ю.*.....68, 105, 107, 194, 252, 360
*Зарайский А.П.*.....109
*Заречная О.М.*.....34, 111
*Захаров А.Ю.*.....103, 113, 115, 117
*Захаров М.А.*.....101
*Захаров П.А.*.....36
*Зеленая А.Э.*.....52, 139, 159, 349
*Зозуля А.П.*.....5
*Зубарева Т.М.*.....119
*Зубков В.В.*.....121

***И***

*Исоян А.Л.*.....121
*Истомина Т.С.*.....122
*Ищенко А.В.*.....124

***К***

*Казин В.Н.*.....85
*Камкин Н.Н.*.....89
*Капитанов И.В.*.....239
*Каплунов И.А.*.....322
*Кара-Мурза С.В.*.....184
*Карачинов В.А.*.....56
*Карачинов Д.В.*.....56
*Карташинская Е.С.*.....125
*Каюмова Д.Б.*.....89
*Киракосян Г.А.*.....302
*Киселёва А.В.*.....98
*Клементьев А.Н.*.....72
*Клименков Б.Д.*.....39
*Ключарев В.В.*.....149
*Ключарева С.В.*.....149
*Кобзев С.П.*.....143
*Ковтун А.И.*.....126
*Колотушкин В.П.*.....76
*Кондрашова Н.Б.*.....306
*Конькова Т.С.*.....223
*Коптелов А.А.*.....128
*Коптелов И.А.*.....128
*Корзун Е.Л.*.....265
*Коробейничева О.И.*.....37
*Костылева А.А.*.....130
*Котенко А.Н.*.....345
*Котова О.В.*.....5
*Котомкин А.В.*.....132
*Кочкодан О.Д.*.....134
*Кошевой В.Л.*.....39
*Кравченко Е.М.*.....135
*Красильников В.В.*.....137, 167
*Краснеков Д.С.*.....139
*Красноперова А.П.*.....141
*Крижанович А. В.*.....3
*Крутов П.Д.*.....284
*Крутова О.Н.*.....284
*Крюк Т. В.*.....324
*Крюк Т.В.*.....143
*Кузаев А. К.*.....145
*Кузнецова В.П.*.....62
*Кукушкин С.А.*.....147
*Купавцев М.В.*.....332

***Л***

*Лагусева Е.И.*.....153
*Ларин В. И.*.....237
*Лашкова Н.А.*.....275
*Левашов А.В.*.....182
*Левашов П.А.*.....96, 182
*Левкевич Е.А.*.....367
*Леднев С.Н.*.....155
*Леонтьева А. В.*.....117
*Линник Д.С.*.....157, 286

*Лисовская О.В.* .....135
*Лобанова И.Г.* .....159
*Локтионов И.К.* .....161, 163
*Ломов Д.А.,* .....165
*Лукьянова О.А.* .....137, 167
*Луцык В.И.* .....52, 139, 159, 222, 349
*Лыга Р.И.* .....261
*Лыткин А.И.* .....284, 290
*Лящук С.Н.* .....165, 169

***М***

*Магомедов М.Н.* .....171, 173
*Магомедов Р.А.* .....9
*Мазур О.Ю.* .....175
*Макарова Р.А.* .....343
*Максимов А.И.* .....275, 367
*Макух Т.А.* .....243
*Малашенко В.В.* .....177
*Малашенко Т.И.* .....177
*Малкерова И.П.* .....179
*Манк В.В.* .....190
*Манчук Н.М.* .....15
*Матвеев А.А.* .....128
*Матвеева В.Г.* .....212
*Матвиенко В.Г.* .....180
*Матолыгина Д.А.* .....182
*Мачтин В.А.* .....155
*Медведев Ю.В.* .....184
*Мезин Н.И.* .....186
*Мейланов Р.Р.* .....9
*Мельник О.П.* .....190
*Мельник Т.Н.* .....188
*Мерзликина М.А.* .....64
*Метлин А.А.* .....75
*Метлов Л.С.* .....103, 192
*Мех Ю.В.* .....227
*Милаева И.В.* .....68
*Милаёва И.В.* .....194
*Милосердин В.Ю.* .....76
*Мирошниченко Е.А.* .....196, 223
*Мисюра А.Г.* .....126
*Михайлов В.А.* .....119, 239, 319, 345
*Михальчук В.М.* .....157, 261
*Мищенко А.Ю.* .....76
*Мищенко К.А.* .....280
*Могила Т.Н.* .....286
*Мойсеенко С.В.* .....198
*Монахов И.С.* .....330
*Моренко В.В.* .....200
*Моров Д.В.* .....265
*Морозова Е.А.* .....179
*Москаленко И.В.* .....201
*Москвич Б.Р.* .....51
*Моталов В.Б.* .....203
*Мошников В.А.* .....275, 369
*Мялкин И.В.* .....205, 265, 267

***Н***

*Невечеря О.И.* .....340, 341
*Немыгина Н.А.* .....212
*Непомнящих Е.В.* .....135
*Никифоров В.А.* .....153
*Николаева Е.В.* .....214
*Николаенко Ю.М.* .....184
*Николайчук П. А.* .....291
*Никошвили Л.Ж.* .....212
*Новиков В.Ю.* .....137, 167
*Новожилова Д.А.* .....269
*Новоселова* .....330
*Носов М.А.* .....177
*Нуркулов Ф.Н.* .....216

***О***

*Оврамко Н.А.* .....279
*Овчинникова Е.Д.* .....182
*Одарюк И.Д.* .....54, 135, 200, 277
*Одинцова Е.Г.* .....87
*Олейников В.А.* .....252
*Ордабаева А.Т.* .....220
*Орлов Ю.Д.* .....36, 132, 223, 248, 283, 322, 357
*Осидзе Ю.В.* .....125
*Осипов А.В.* .....147

***П***

*Павленко Р.Р.* .....321
*Павлова А.И.* .....62
*Панкратов Е.А.* .....153
*Панченко П.Б.* .....119
*Парфенова М.Д.* .....222

*Пащенко Л.Л.* ..... 223
*Петрик Г.Г.* ..... 225
*Петров М.Н.* ..... 254
*Петросян М. З.* ..... 311
*Петрушина Г.А.* ..... 227
*Писмарев К.Е.* ..... 267
*Плисс Е.М.* ..... 201, 229
*Плисс Р.Е.* ..... 229
*Погибко В.М.* ..... 231
*Покинтелица А.Е.* ..... 235
*Покинтелица Е.А.* ..... 235
*Полищук Т.Б.* ..... 286
*Правда А. А* ..... 237
*Приседский В.В.* ..... 231, 241
*Прокопьева Д.С.* ..... 281
*Прокопьева Т.М.* ..... 119, 239, 319, 345
*Пронин И.А.* ..... 369
*Прохоров А. Ю.* ..... 117
*Прошуренко Д.М.* ..... 267
*Пулялина А.Ю.* ..... 70

***Р***

*Разумова Н.Г.* ..... 239
*Ракша Е.В.* ..... 49, 243
*Ревякина Д.С.* ..... 245
*Редько А.Н.* ..... 92
*Решидова И.Ю.* ..... 184
*Рогатко М.И.* ..... 340, 341
*Рогозина А.А.* ..... 128
*Родякина С.Н.* ..... 89
*Романовська Т.І.* ..... 247
*Рудаков Е.С.* ..... 64
*Рудаков С.Г.* ..... 76
*Русаков А.И.* ..... 229
*Русакова Н.П.* ..... 132, 248
*Руссиян С.А.* ..... 163
*Рыбаченко В.И.* ..... 92

***С***

*Савин С.С.* ..... 182
*Савина А.А.* ..... 252
*Савоськин М.В.* ..... 243
*Савченко Л.А.* ..... 254
*Савчук А.А.* ..... 250
*Садаева А.А* ..... 256
*Садовая И.В.* ..... 257
*Саенко И.С.* ..... 259
*Сайфутдинова М.В.* ..... 261
*Самойлова Е.Э.* ..... 198
*Самсонов В.М.* ..... 269
*Сарф Е.А.* ..... 41, 43
*Сафаров А.Р.* ..... 263
*Сафонов В.М.* ..... 205, 265
*Сафонов В.М.* ..... 267
*Сдобняков Н.Ю.* ..... 269
*Севостьянова Н.Т.* ..... 271
*Селезнев Б.И.* ..... 99, 273
*Селютин Ю.В.* ..... 297
*Семененко Т.С.* ..... 134
*Семенова А.А.* ..... 275
*Семёнова Е.В.* ..... 212
*Семенова Р.Г.* ..... 343
*Сердюк А.А.* ..... 239
*Сигаева А.К.* ..... 277
*Сидак И.Л.* ..... 231
*Симонян А. А.* ..... 311
*Синельникова М.А.* ..... 279, 280
*Синицын Н.Н.* ..... 62, 130, 245, 281
*Сирик А.В.* ..... 155
*Ситников В.Н.* ..... 283, 357
*Скворцов И.А.* ..... 284
*Скиба М.И.* ..... 66
*Скнар И.В.* ..... 250
*Скнар Ю.Е.* ..... 250
*Слободян Э.П.* ..... 286
*Словьев М.Е.* ..... 229
*Смирнов А.Н.* ..... 267
*Смирнов И.С.* ..... 330
*Смирнов С.А.* ..... 182
*Смирнова Д.К.* ..... 290
*Смирнова Н.Н.* ..... 205, 265, 267
*Соболев А.Ю.* ..... 7
*Соболева Ю. О.* ..... 291
*Соболь О.В.* ..... 7
*Соловьева Д.О.* ..... 252
*Солоненко А.П.* ..... 293
*Сорока В.А.* ..... 304
*Соттикулов Э.С.* ..... 295
*Софронов Д.С.* ..... 141
*Сохина С.И.* ..... 297
*Старостюк Н.Ю.* ..... 186
*Стеблевский А.В* ..... 82

*Степанова Ю.А.* .....27
*Стёпин С.Г.* .....94, 301
*Степук В А.*.....280
*Стефанович Л.И.* .....175
*Стецик В. В.* .....299
*Сульман М.Г.* .....212
*Сульман Э.М.* .....212
*Сыроватский В.А.* .....7
*Сычев М.М.* .....369
*Сычева К. В.*.....299

***Т***

*Таджиходжаев З.А.* .....58, 60
*Таран Н.А.* .....125
*Тарасов В.П.* .....302
*Татауров М.В.* .....70
*Тимченко В.И.*.....304
*Тиунова Т.Г.* .....122, 306
*Тихий А.А.*.....184
*Тихонов И.В.*.....201, 308
*Тихонова Г.А.* .....45
*Тишков В.И.* .....96, 182
*Тойкка М.А.*.....256
*Токарь А.В.*.....310
*Томилин С. В.*.....334
*Торосян Г.О.*.....311
*Трус И.Н.* .....317
*Туровская М.К.* .....319
*Туровский Н.А.*.....49, 321
*Туровцев В.В.* .....132, 248, 283, 357
*Туровцев В.В.,* .....322
*Тухтаев С.*.....336
*Тюрина Т. Г.*.....324
*Тюрина Т.Г.* .....111, 143

***У***

*Удовский А.Л.* ....76, 91, 259, 326, 328, 330, 332

***Ф***

*Фабричная О.Б.* .....259
*Фатеев Ю.Ф.*.....66
*Федоренко А. М.* .....334
*Федоров Д.Г.*.....273
*Флейшер А.Ю.* .....317
*Фролова С.А.* .....5
*Фунтиков Ю.В.* .....76

***Х***

*Хайри А.Х.*.....23
*Хамдамова Ш.Ш.* .....336
*Хаустова Л.Е.* .....338
*Хилько С.Л.*.....340, 341, 343, 345
*Храпковский Г.М.*.....214, 347
*Хрупов В.А.* .....220

***Ц***

*Царькова М.С.*.....68, 105, 194
*Цыбикмитова Э.Б.-Д.* .....349
*Цыбулько В. А.* .....299

***Ч***

*Чан Динь Фиен* .....338
*Чередников В. А.* .....351, 353
*Черненко Г. Н.*.....355
*Черников В.В.* .....284
*Чернова Е.М.* .....283, 357
*Чигиринец Е.Э.* .....66
*Чорна Н.А.* .....358
*Чотий К.Ю.*.....92

***Ш***

*Шалюто К.П.*.....32
*Шамов А.Г.*.....214, 347
*Шапошников М.Н.* .....360
*Шарапов А.С.* .....76
*Швед Е.Н.* .....27, 279, 280, 366
*Шевченко О.Н.* .....297
*Шевчук Н.А.* .....143
*Шеретов Ю.В* .....362
*Шеретов Ю.В.* .....362
*Шиладжян А. А.*.....80
*Шлыков С.А.*.....338
*Шнайдер А.А.* .....115
*Шпанько И.В.*.....257
*Шувакин С.И.*.....366

**Щ**

*Щебетовская Н.В.* .....235
*Щербаков И.Н.* .....34

**Э**

*Эмиров С.Н.* .....364
*Эркаев А.М.* .....30
*Эфрос Н.Б.* .....184

**Ю**

*Юрченко В.М.* .....188
*Ютилова К.С.* .....366
*Юхно Г.Д.* .....141
*Юхновец О.И.* .....367

**Я**

*Якушев Р.М.* .....122
*Якушова Н.Д.* .....369
*Яненко Б.В.* .....360
*Ярышев Н.Г.* .....89

*Научное издание*

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

Сборник докладов
Седьмой Международной научной конференции

Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017 г.

Редактор *А.Ю.Захаров*
Компьютерная вёрстка *Н.В. Евстигнеева*
==========
Подписано в печать 04.05.2017. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.
Тираж 70 экз. Заказ № 959
Отпечатано в ЗАО "Новгородский технопарк"
173003, Великий Новгород, ул. Б.Санкт-Петербургская, 41
Тел. (816 2) 73-17-05