

ISSN 2415-7058

Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

3/2021

Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»

Главный редактор – д-р физ.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**.

Зам. главного редактора – д-р биол. наук, проф. **О.С. Горецкий**.

Ответственный секретарь – канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**.

Члены редколлегии: д-р хим. наук, проф. **А.С. Алемасова**; канд. хим. наук, доц. **А.В. Белый**; доктор философии, профессор **С.В. Белый** (Тройский университет, США); д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Данилов**; д-р физ.-мат. наук, проф., акад. НАН Беларуси **С.А. Жданок** (Беларусь); д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник** (РФ); д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р физ.-мат. наук, доц. **И.А. Моисеенко**; д-р биол. наук, проф. **В.И. Соболев** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р техн. наук, проф. **В.И. Сторожев**; д-р физ.-мат. наук, д-р техн. наук, проф. **В.К. Толстых**; д-р хим. наук, проф. **Т.Г. Тюрина**; д-р биол. наук, проф. **Н.Н. Ярошенко**.

The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences”

The Editor-in-Chief – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bespalova**.

The Deputy of the Editor-in-Chief – Dr. of biol., prof. **O.S. Goretskii**.

Executive Secretary – Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**.

The Members of the Editorial Board: Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Cand. of chem., docent **A.V. Belyj**; Dr. of Philosophy, prof. **S.V. Belyi** (Troy University, USA); Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchikov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchikov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of tech., prof. **V.V. Danilov**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Zhdanok** (Belarus); Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., docent **S.A. Melnik** (Russian Federation); Dr. of phys. and math., prof. **A.G. Miloslavsky**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mikhal'chuk**; Dr. of phys. and math., docent **I.A. Moiseyenko**; Dr. of biol., prof. **V.I. Sobolev** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of phys. and math., Dr. of tech., prof. **V.K. Tolstykh**; Dr. of chem., prof. **T.G. Tyurina**; Dr. of biol., prof. **N.N. Jaroshenko**.

Адрес редакции: ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, 83001

Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92.

E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru **URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>

Научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» включен в **Перечень** рецензируемых научных изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук (приказы МОН ДНР № 1134 от 01.11.2016 г. и № 1468 от 26.12.2017 г.) по следующим группам научных специальностей: 01.01.00 – Математика; 01.02.00 – Механика; 01.04.00 – Физика; 02.00.00 – Химические науки; 03.02.00 – Общая биология.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
Протокол № 7 от 03.12.2021 г.*

Вестник Донецкого национального университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 3

Донецк 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Физика

- Абрамова О.П.* Ячейка памяти на основе кубитных состояний в модельной фрактальной связанной структуре 3
- Абрамов В.С.* Черные дыры, релятивистские джеты, корональные дыры на Солнце, активные микрообъекты во фрактальных моделях 16
- Сорока Н.В., Корсунов К.А.* Расчёт электродинамических характеристик воздушной СВЧ-плазмы атмосферного давления 30

Химические науки

- Заречная О.М., Михайлов В.А.* Нековалентные взаимодействия в синтезе ковалентно-связанных гетероатомных соединений. I. Алкилирование имидазольного цикла 35
- Хилько С.Л., Котенко А.А., Рогатко М.И.* Взаимодействие соли гуминовой кислоты с дикатионным имидазольным ПАВ на границе раздела раствор – воздух 54

Биологические науки

- Агурова И.В., Сыщиков Д.В.* Фиторекультивация как перспективный метод улучшения состояния эдафотопов техногенно нарушенных земель 61
- Сафонов А.И.* Идентификация некоторых родов астровых по палинологическим оттискам 69

Памяти ученого

- Николай Николаевич Ярошенко (08.12.1935 – 08.09.2021) 78

Bulletin of Donetsk National University

SCIENTIFIC JOURNAL

FOUNDED IN 1997

Series A. Natural Sciences

No 3

Donetsk 2021

CONTENTS

Physics

- Abramova O.P.* Memory cell based on cubit states in a model fractal coupled structure 3
- Abramov V.S.* Black holes, relativistic jets, coronal holes in the Sun, active microobjects in fractal models 16
- Soroka N.V., Korsunov K.A.* Calculation of electrodynamic characteristics of atmospheric pressure air microwave plasma 30

Chemical sciences

- Zarechnaya O.M., Mikhailov V.A.* Noncovalent interactions in the synthesis of covalently bonded heteroatom compounds. I. Imidazole ring alkylation 35
- Khil'ko S.L., Kotenko A.A., Rogatko M.I.* Interaction of humic acid salt with a dicationic imidazolic surfactant at solution-air interface 54

Biological sciences

- Agurova I.V., Syshchykov D.V.* Phytoremediation as promising methods for improving the state of the edaphotopes of technogenous disturbed lands 61
- Safonov A.I.* Identification of some genus of asteraceae by palynological prints 69

To the memory of a scientist

- Yaroshenko Nikolaj Nikolaevich (08.12.1935 – 08.09.2021)* 78

Ф И З И К А

УДК 539:519.517.3

**ЯЧЕЙКА ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ КУБИТНЫХ СОСТОЯНИЙ
В МОДЕЛЬНОЙ ФРАКТАЛЬНОЙ СВЯЗАННОЙ СТРУКТУРЕ**

© 2021. *О.П. Абрамова*

Исследовано поведение поля деформации модельной фрактальной связанной структуры. Показано наличие таких суперпозиционных кубитных состояний в связанной структуре, для которых отсутствует затухание. Эти состояния могут быть ячейками памяти. Установлена возможность внешнего и внутреннего управления структурой ячейки памяти. Внешнее управление ячейкой памяти в связанной структуре выполнено за счет выбора различных фрактальных индексов (не зависящих от итерационных процессов) у отдельных структур. Показано, что существует критическое значение фрактального индекса отдельных структур, при переходе через которое возникает эффективное затухание. Этот эффект может быть использован для контроля за сохранением информации в ячейке памяти. Когда фрактальные индексы зависят от итерационного процесса, возникает самоорганизация (внутреннее управление). На примере синусоидального закона изменения фрактального индекса отдельных структур показано, что возникают структуры типа: вертикальных, горизонтальных, наклонных полос; решеточные структуры различной ориентации. Показано, что изменения полей деформации в ячейке памяти носят анизотропный характер.

Ключевые слова: связанные фрактальные структуры, ячейка памяти, суперпозиция кубитных состояний, поле деформации, управление структурой ячейки памяти.

Введение. В работе [1] описание комплексного поля деформации модельных фрактальных связанных структур было выполнено на основе различных кубитных состояний отдельных структур типа кругового и эллиптического цилиндров. Отличительной особенностью поведения поля деформации таких связанных структур является наличие кубитных состояний, для которых отсутствует затухание (мнимая часть поля деформации равна нулю). Такие состояния могут быть ячейками памяти.

Актуальность работы связана с проблемой создания квантовых компьютеров [2, 3], которые кодируют информацию в кубитах; с квантовой криптографией, где запись информации в ячейке памяти осуществляется ниже уровня шума. Физическими системами, реализующими кубиты, могут быть любые объекты, имеющие два квантовых состояния. Современные нанотехнологии позволяют создавать такие активные объекты. В качестве активных объектов могут выступать различные наноструктуры, метаматериалы [4–6], сверхпроводники [7]. Эти активные объекты могут находиться в суперпозиционных кубитных состояниях, проявлять стохастические свойства, квантовую запутанность, что является основой для создания квантовых компьютеров. Контролируемое управление, хранение квантовой информации, возможность ее извлечения являются важными этапами для квантовых коммуникаций. Современные нанотехнологии используют различные периодические структуры и метаматериалы [4], где контроль за амплитудой и фазой поля деформации осуществляется за счет внешнего управления. При наличии итерационного процесса в ячейке памяти возникают квантовый хаос и явление самоорганизации (внутреннее

управление). Поэтому вопрос о сохранении ячейки памяти для фрактальных связанных структур требует дополнительного исследования. Для описания квантового хаоса используются случайные матрицы [8]. Элементы случайных матриц формируются в результате итерационного процесса. При этом возникает необходимость описания и учета эффекта упорядочения отдельных операторов полей деформаций в связанной структуре [9, 10] на основе различных кубитных состояний.

Целью данной работы является описание поля деформации ячейки памяти во фрактальной связанной структуре с элементами цилиндрического типа, внутреннее и внешнее управление ее структурой.

Ячейка памяти модельной фрактальной связанной структуры. Для описания поля деформации ячеек памяти рассмотрим модельную связанную структуру, которая состоит из двух фрактальных цилиндров эллиптического типа ($i=1, 2$), находящихся в объемной дискретной решетке $N_1 \times N_2 \times N_3$, узлы которой задаются целыми числами n, m, j . Нелинейные уравнения для безразмерной комплексной функции смещения u узла решетки имеют вид [1, 9, 10]

$$u = \sum_{i=1}^2 u_{Ri}; \quad u_{Ri} = R_i k_{ui}^2 (1 - 2 \operatorname{sn}^2(u - u_{0i}, k'_{ui})); \quad i = 1, 2; \quad (1)$$

$$k_{ui}^2 = (1 - \alpha_i) / Q_i; \quad k'_{ui} = (1 - k_{ui}^2)^{1/2}; \quad p_{0i} = p_{0i} + p_{1i}n + p_{2i}m + p_{3i}j; \quad (2)$$

$$Q_i = p_{0i} - b_{1i}(n - n_{0i})^2 / n_{ci}^2 - b_{2i}(m - m_{0i})^2 / m_{ci}^2 - b_{3i}(j - j_{0i})^2 / j_{ci}^2. \quad (3)$$

Здесь α_i – фрактальные размерности поля деформации u вдоль оси Oz ; u_{0i} – постоянные (критические) смещения; модули k_{ui} являются функциями от индексов n, m, j узлов решетки. Различные структуры характеризуются параметрами: $p_{0i}, p_{1i}, p_{2i}, p_{3i}, b_{1i}, b_{2i}, b_{3i}, n_{0i}, n_{ci}, m_{0i}, m_{ci}, j_{0i}, j_{ci}, R_i$. В нашей модели выбор различных состояний кубитов в плоскости nOm определяется ненулевыми коэффициентами при линейных слагаемых в функциях p_{0i}, Q_i из (2), (3). Начальное состояние (0,0) отдельной структуры определяется нулевыми коэффициентами $p_{1i} = 0, p_{2i} = 0$. В работе [1] были рассмотрены различные базисные и суперпозиционные состояния кубитов. В данной работе остановимся только на суперпозиционном состоянии (-1,-1), в котором параметры p_{1i}, p_{2i} имеют вид $p_{1i} = -0.00423, p_{2i} = -0.00572$.

Рассмотрим суперпозиционное состояние (-1,-1) двух фрактальных связанных структур (А), (В). В структуре (А) реализована операция скалярного умножения комплексных полей деформации отдельных структур (I) и (II), при этом поле деформации этой структуры описывается функцией $u_A = u_{R1} f_A(u_{R2})$ с соответствующей матрицей $\mathbf{M}_A$. Элементы матрицы $\mathbf{M}_A$ получены при решении уравнений (1)–(3) методом итераций по индексу n . Такая процедура моделирует связанные (зависимые) стохастические процессы исходных независимых стохастических процессов для структур (I) и (II), которые описываются функциями $u = u_{R1}$ и $u = u_{R2}$. Структура (I) представляет собой круговой цилиндр с постоянными полуосями $n_{c1} = m_{c1}$, а структура (II) – эллиптический цилиндр с переменными полуосями n_{c2}, m_{c2} .

Для учета упорядочения отдельных операторов полей деформаций в связанной структуре рассматривается структура (B), где реализована операция скалярного умножения комплексных полей деформации отдельных структур (II) и (I). Поле деформации этой структуры описывается функцией $u_B = u_{R2} f_B(u_{R1})$ с соответствующей матрицей $\mathbf{M}_B$. При численном моделировании полагалось, что $N_1=240$, $N_2=240$, $u_0=29.537$, $p_0=1.0423$, $b_{1i}=b_{2i}=1$, $n_{0i}=121.1471$, $m_{0i}=120.3267$, $j_{0i}=31.5279$, $j_{ci}=11.8247$, $b_{3i}=0$. Значения полуосей кругового цилиндра (I) $n_{c1}=m_{c1}=57.4327$ с $R_1=1$. Для эллиптического цилиндра (II) с $R_2=1$, имеем следующие размеры полуосей: вариант 1 – $n_{c2}=43.0746$, $m_{c2}=19.1443$; вариант 2 – $n_{c2}=55.2537$, $m_{c2}=14.9245$; вариант 3 – $n_{c2}=119.9327$, $m_{c2}=6.8758$.

Далее рассмотрим только связанные структуры (A), (B), в которых отдельные структуры (I) и (II), (II) и (I) имеют одинаковые фрактальные размерности α_i и одинаковые суперпозиционные кубитные состояния $(-1,-1)$, но отличаются порядком следования операторов полей деформации $u_A = u_{R1} f_A(u_{R2})$, $u_B = u_{R2} f_B(u_{R1})$.

В качестве примера на рис. 1 показано поведение поля деформации $u_A = \text{Re} u_A$ структуры (A) с одинаковой фрактальной размерностью $\alpha_i = 0.5$ отдельных структур (I) и (II). Переменные полуоси эллиптического цилиндра структуры (II) соответствуют вариантам 1, 2, 3. Изменение полуосей эллиптического цилиндра структуры (II) (внутреннее управление параметрами структуры) не приводит к появлению мнимой части функции смещения, что является характерной особенностью поведения поля деформации. Для $u_A = \text{Re} u_A$ характерно наличие стохастического пика, структура и область локализации в плоскости nOm которого изменяется при изменении полуосей эллиптического цилиндра (II) (рис. 1, а, б, в). Эти изменения носят анизотропный характер. При этом вдоль оси On происходит уширение пика из-за увеличения полуоси n_{c2} эллиптического цилиндра (II), амплитуда пиков порядка 10 (рис. 1, г), 12 (рис. 1, д), 11 (рис. 1, е) безразмерных единиц. Вдоль оси Om происходит сужение пика из-за уменьшения полуоси m_{c2} эллиптического цилиндра (II) (рис. 1, ж, з, и). Сечения $\text{Re} u_A$ (рис. 1, к, л, м) подтверждают анизотропный характер перестройки структуры внутренней области стохастического пика: наблюдается изменение формы и структуры отдельных эллиптических колец, эффект перемешивания отдельных траекторий.

Как и для структуры (A) особенностью поведения поля деформации связанной структуры (B) с одинаковыми суперпозиционными состояниями $(-1,-1)$ отдельных структур является отсутствие эффективного затухания во всей области ($\text{Im} u_B = 0$). Для $\text{Re} u_B$ также характерно наличие уширенного стохастического пика со структурой близкой к пику $\text{Re} u_A$ (рис. 1), но $\text{Re} u_B - \text{Re} u_A \neq 0$. При этом выполняются условия

$$u_B - u_A = u_{R2} f_B(u_{R1}) - u_{R1} f_A(u_{R2}) \neq 0, \quad \mathbf{M}_B - \mathbf{M}_A \neq 0, \quad (4)$$

что связано с зависимостью рассматриваемых стохастических процессов. Это свидетельствует о том, что операторы полей смещений отдельных структур (II), (I) и (I), (II) не коммутируют в связанных структурах (B) и (A). Результаты численного моделирования для структуры (B) в данной работе не приводим.

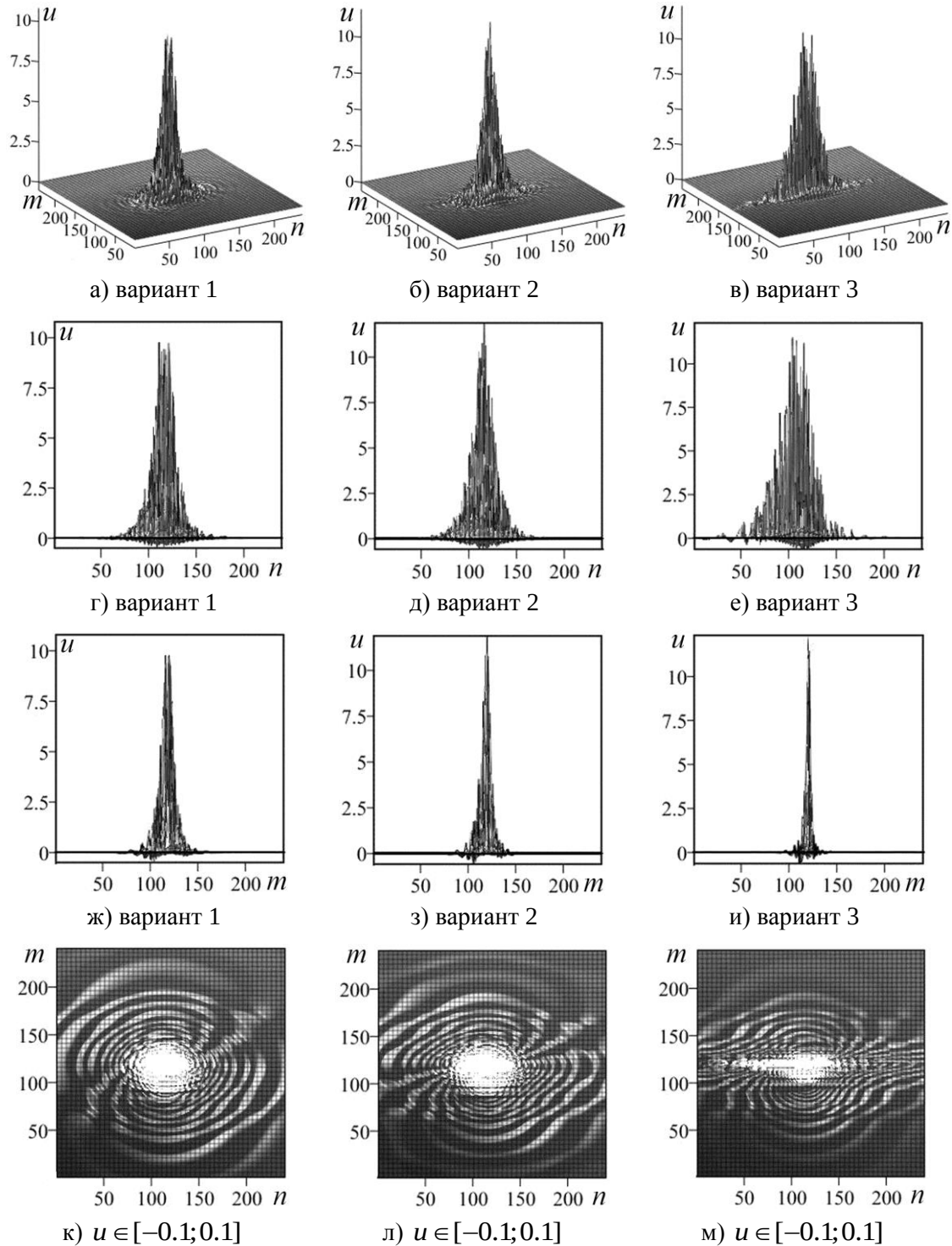


Рис. 1. Зависимости поля деформации структуры (A) при $\alpha_i = 0.5$ от переменных полуосей структуры (Π): $u = u_A = \operatorname{Re} u_A$ (а, б, в) – общий вид; проекции на плоскости nOu (г, д, е), mOu (ж, з, и); (к, л, м) – сечения (вид сверху).

Внешнее управление ячейкой памяти. Внешнее управление структурой ячейки памяти будем выполнять за счет различного выбора постоянных фрактальных размерностей α_i отдельных структур (I), (II). При этом фрактальные индексы α_i

не зависят от итерационных процессов. На рис. 2 представлено поведение полей деформации $u_A = \text{Re} u_A$ структуры (A) для одинаковых фрактальных размерностей структур (I), (II): $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.0$ (рис. 2, а, г), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.9$ (рис. 2, б, д), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.99$ (рис. 2, в, е); полуоси структуры (II) соответствуют варианту 1. При увеличении фрактальных размерностей структур (I), (II) наблюдается изменение формы и структуры стохастических пиков, которое сопровождается резким уменьшением амплитуд с 46 (рис. 2, а), 0.33 (рис. 2 б) до 0.0036 (рис. 2, в) безразмерных единиц. Сечения (рис. 2, г, д, е) подтверждают существенную перестройку структуры внутренней области от волнообразного состояния (рис. 2, г) к практически регулярному поведению (рис. 2, е). При $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.0$ поле деформации становится нулевым $u_A = \text{Re} u_A = 0$. Это допускает возможность интерпретации такого изменения фрактальных размерностей как операции стирания информации в ячейке памяти.

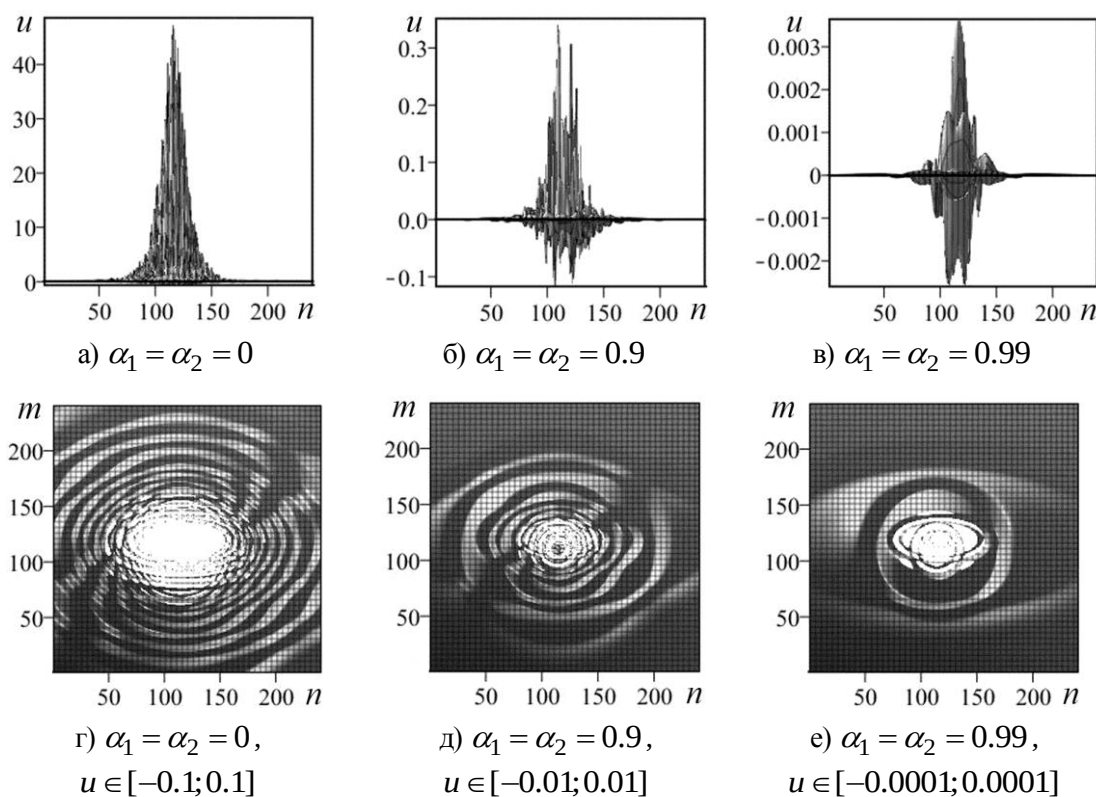


Рис. 2. Зависимости поля деформации структуры (A) от одинаковых фрактальных размерностей структур (I), (II): $u = u_A = \text{Re} u_A$ (а, б, в) – проекции на плоскость nOu , (г, д, е) – сечения (вид сверху); $0 \leq \alpha_i < 1$.

Далее рассмотрим структуру (A), где фрактальные размерности α_i отдельных структур (I) и (II) выбраны различными. В этом случае для эллиптического цилиндра (II) с $R_2 = 1$, имеем параметры варианта 1. На рис. 3 приведены зависимости поля деформации структуры (A) от различных совместных изменений фрактальных размерностей $0 \leq \alpha_i < 1$ структур (I), (II): увеличение α_1 для структуры (I) и уменьшение α_2 для структуры (II) на отрезке $[0; 0.99]$. Для проекций на плоскости nOu (рис. 3, а, г, ж, к), mOu (рис. 3 б, д, з, л) наблюдаются следующие характерные особенности поведения поля

деформации. Происходит изменение амплитуд и формы стохастических пиков. Сечения (рис. 3, в, е, и, м) $u \in [-10^{-4}; 10^{-4}]$ позволяют извлечь более детальную информацию.

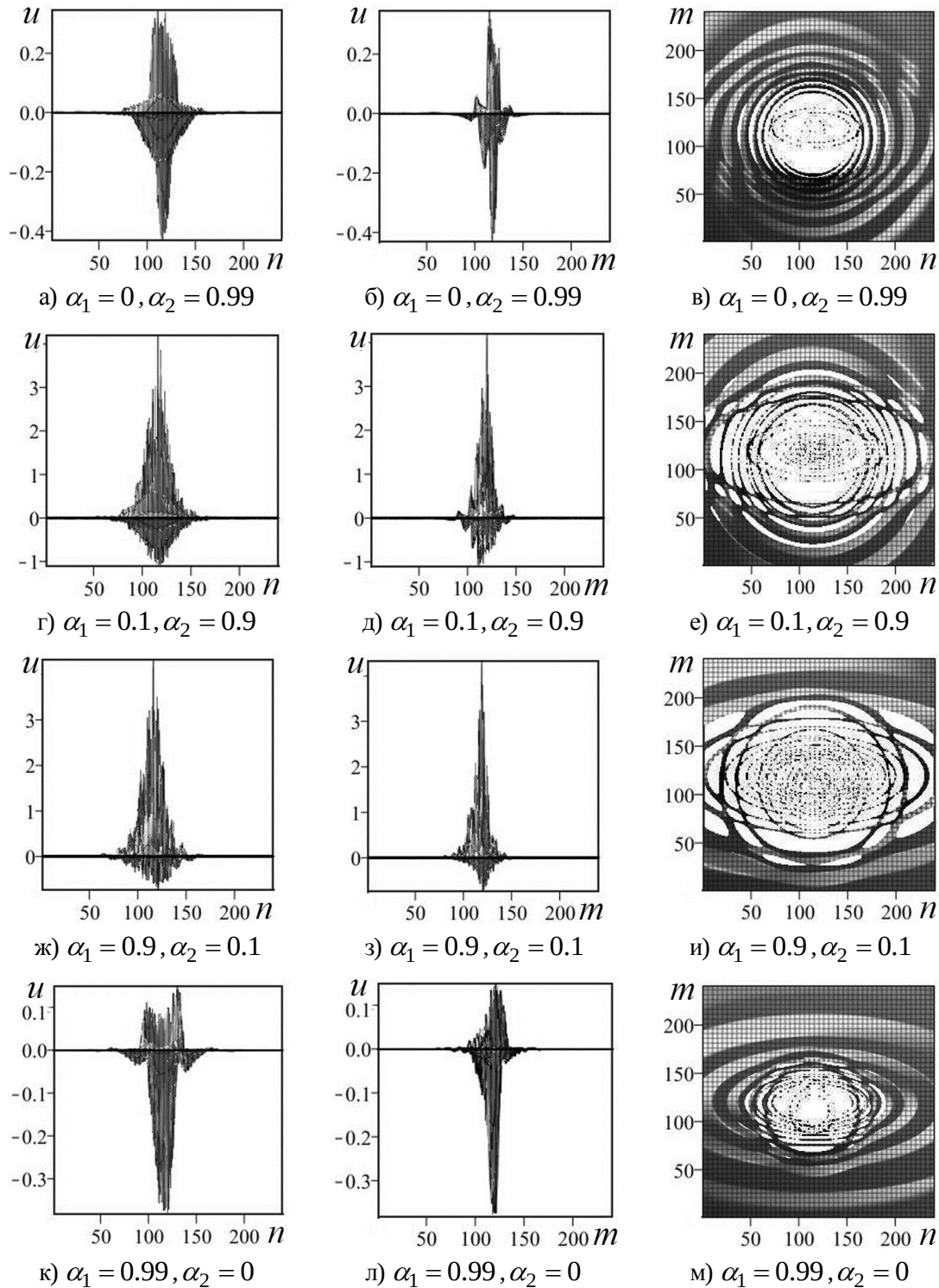


Рис. 3. Зависимости поля деформации структуры (A) от различных фрактальных размерностей структур (I), (II): проекции $u = u_A = \text{Re } u_A$ на плоскости nOu (а, г, ж, к), mOu (б, д, з, л); (в, е, и, м) – $u \in [-10^{-4}; 10^{-4}]$ сечения (вид сверху); $0 \leq \alpha_i < 1$.

Круговой цилиндр структуры (I) с $\alpha_1 = 0$ определяет внешнее регулярное волнообразное поведение поля деформации, а эллиптический цилиндр структуры (II) с $\alpha_2 = 0.99$ определяет внутреннее стохастическое поведение поля деформации (ядра) (рис. 3, в). При дальнейшем совместном изменении фрактальных размерностей происходит существенное изменение структуры как ядра, так и внешней области: наблюдается пересечение (рис. 3, е), разрывы (рис. 3, и) регулярных и стохастических колец; возникновение колец с суперпозицией (рис. 3, м) регулярного и стохастического поведения.

При $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.0$ поле деформации становится нулевым $u_A = \operatorname{Re} u_A = 0$, что следует из основных уравнений (1)–(3). Это допускает возможность интерпретации как операции стирания информации в ячейке памяти.

При дальнейшем увеличении значений фрактальных размерностей $\alpha_i > 1$ отдельных структур (I), (II) (рис. 4, рис. 5) следует ожидать существенной перестройки поля деформации в связанной структуре (A).

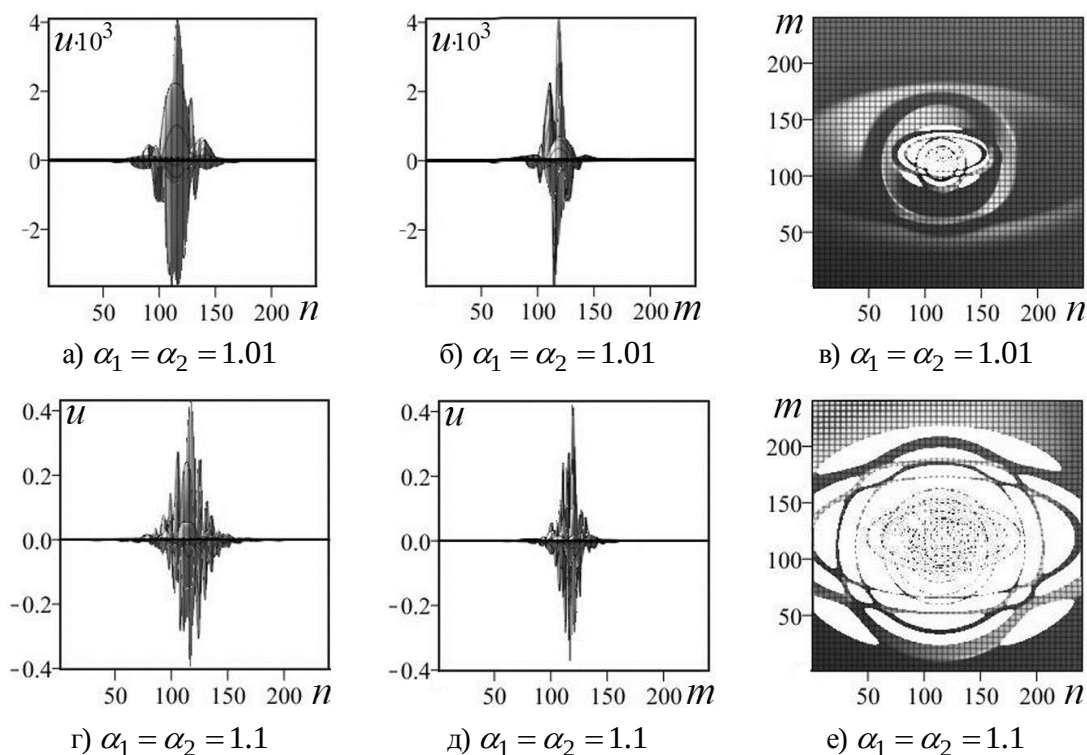


Рис. 4. Зависимости поля деформации структуры (A) от одинаковых фрактальных размерностей структур (I), (II): проекции $u = u_A = \operatorname{Re} u_A$ на плоскости nOu (а, г), mOu (б, д); (в, е) – сечения $u \in [-10^{-4}; 10^{-4}]$ (вид сверху); $1 < \alpha_i \leq 1.1$.

В качестве примера на рис. 4 приведены зависимости поля деформации структуры (A) от одинаковых фрактальных размерностей структур (I), (II) при $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.01$ и $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.1$. При этом амплитуды пиков возрастают от $4 \cdot 10^{-3}$ (рис. 4, а, б) до 0.4 (рис. 4, г, д), наблюдается особенности типа наплыва вблизи стохастического ядра пиков. Сечение (рис. 4, в) подтверждает образование практически регулярной выпуклой области (наплыва) вокруг стохастического ядра. При увеличении фрактальной размерности

сечение (рис. 4, е) характеризуется образованием уширенных колец сложной формы (в отличие от круговых и эллиптических колец из рис. 3). Внутри ядра присутствуют стохастические кольца (рис. 4, е). Отметим, что мнимая часть функции смещения остается равной нулю.

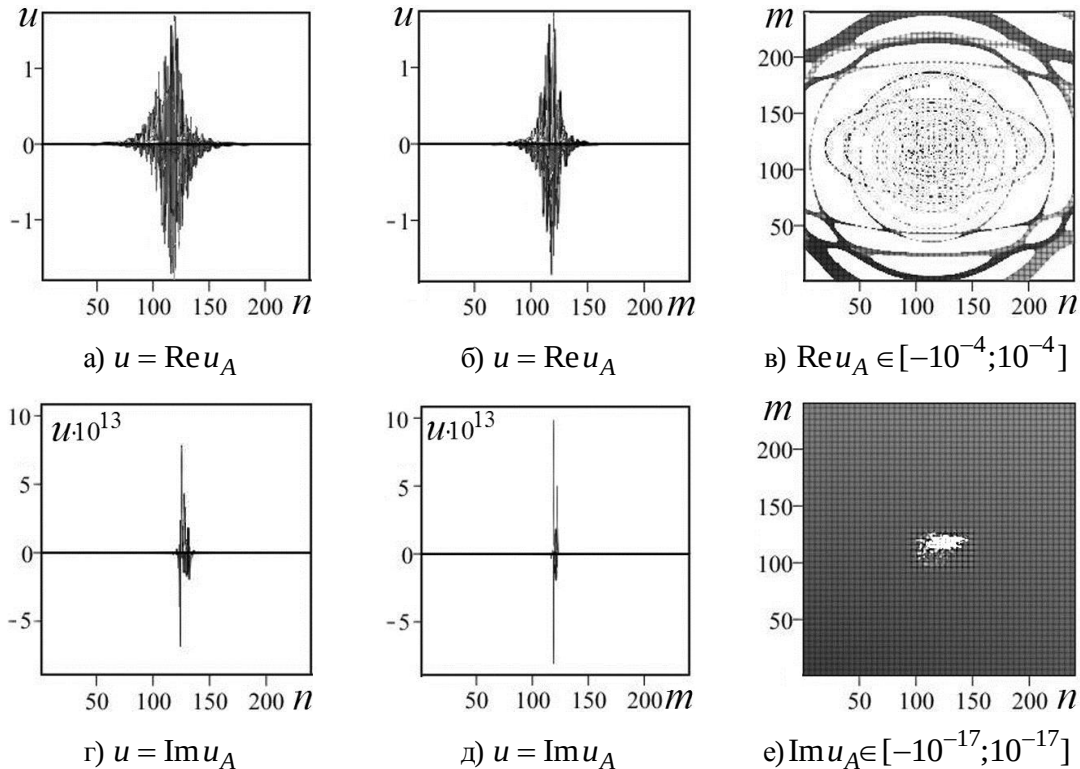


Рис. 5. Зависимости поля деформации структуры (A) от одинаковых фрактальных размерностей структур (I), (II): проекции $\operatorname{Re} u_A$ и $\operatorname{Im} u_A$ на плоскости nOu (а, г), mOu (б, д); сечения (в, е) (вид сверху); $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.2$.

Дальнейшее увеличение фрактальной размерности приводит к появлению мнимой части функции смещения $\operatorname{Im} u_A \neq 0$ (рис. 5, г, д, е). Амплитуда пиков $\operatorname{Re} u_A$ (рис. 5, а, б, в) увеличивается по сравнению с (рис. 4, г, д, е), а форма пиков становится асимметричной. При этом область стохастического ядра расширяется с образованием пересекающихся колец круговой и эллиптической формы (рис. 5, в). Появление мнимой части $\operatorname{Im} u_A \neq 0$ допускает интерпретацию как возможного механизма потери части информации из ячейки памяти.

Сравнение поведения полей деформации структуры (A) показывает, что существует критическое значение фрактальной размерности $\alpha = \alpha_{cr} = 1.12$, где $1.1 < \alpha < 1.2$, при переходе через которое возникает затухание.

Внутреннее управление ячейкой памяти. Современные нанотехнологии используют различные периодические структуры и метаматериалы [4], где контроль за амплитудой и фазой поля деформации осуществляется за счет внешнего управления. Вопрос о сохранении ячейки памяти при наличии итерационного процесса для фрактальных связанных периодических структур требует дополнительного исследования.

В данной работе на примерах различных синусоидальных законов изменения фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II) связанной структуры (A) исследуем поведение поля деформации, изменение структуры ячейки памяти в зависимости от итерационного процесса. В этом случае возникает самоорганизация (внутреннее управление). Реализуем различные синусоидальные законы изменения фрактальных размерностей α_1 и α_2 отдельных структур (I) и (II) связанной структуры (A) в выражениях (2) как различные функции от решеточных индексов n, m (рис. 6, рис. 7). Отметим, что мнимая часть поля деформации $\text{Im} u_A = 0$ для рис. 6, рис. 7.

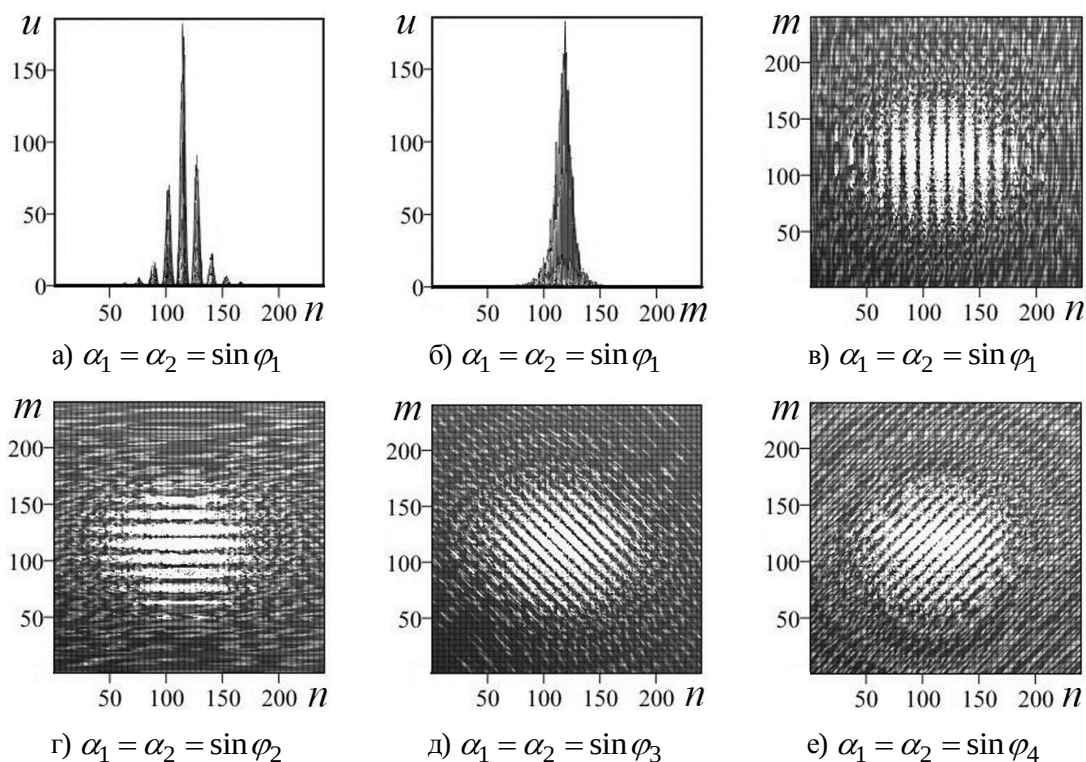


Рис. 6. Зависимости поля деформации структуры (A) для одинаковых синусоидальных законов изменения фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II): проекции $u = u_A = \text{Re} u_A$ на плоскости nOu (а), mOu (б); (в, г, д, е) – сечения $u \in [-0.1; 0.1]$ (вид сверху).

На рис. 6 приведены зависимости поля деформации структуры (A) для одинаковых синусоидальных законов изменения фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II) от решеточных индексов n, m : $\alpha_1 = \alpha_2 = \sin \varphi_1$, $\varphi_1 = 6\pi(n-1)/39$ (рис. 6, а, б, в); $\alpha_1 = \alpha_2 = \sin \varphi_2$, $\varphi_2 = 6\pi(m-1)/39$ (рис. 6 г); $\alpha_1 = \alpha_2 = \sin \varphi_3$, $\varphi_3 = \varphi_1 + \varphi_2$ (рис. 6, д); $\alpha_1 = \alpha_2 = \sin \varphi_4$, $\varphi_4 = \varphi_1 - \varphi_2$ (рис. 6, е). Зависимость поля деформации $u = u_A = \text{Re} u_A$ для проекции на плоскость nOu (рис. 6, а) представляет собой цуг (последовательность пиков различной амплитуды вдоль оси On). Это связано с наличием синусоидального закона $\sin(6\pi(n-1)/39)$ для фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II) от решеточного индекса n , по которому выполняется итерационный процесс. Вдоль оси Om итерационный процесс отсутствует, поэтому для проекции $u = u_A = \text{Re} u_A$ на плоскость

mOu наблюдается уширенный стохастический пик (рис. 6, б). Сечение (рис. 6, в) показывает, что ядро связанной структуры (A) представляет собой последовательность уширенных стохастических полос, параллельных оси Om . Вокруг ядра наблюдаются стохастические эллиптические кольца с внутренней периодичностью (внешняя область связанной структуры (A)).

Отметим, что при выборе итерационного процесса вдоль оси Om цуг будет наблюдаться для проекции на плоскость mOu , а уширенный стохастический пик будет наблюдаться для проекции на плоскость nOu . В этом случае ядро связанной структуры (A) будет представлять собой последовательность уширенных стохастических полос, параллельных оси On . Таким образом, выбор итерационного процесса позволяет дополнительно выполнять контроль за полем деформации связанной структуры (A).

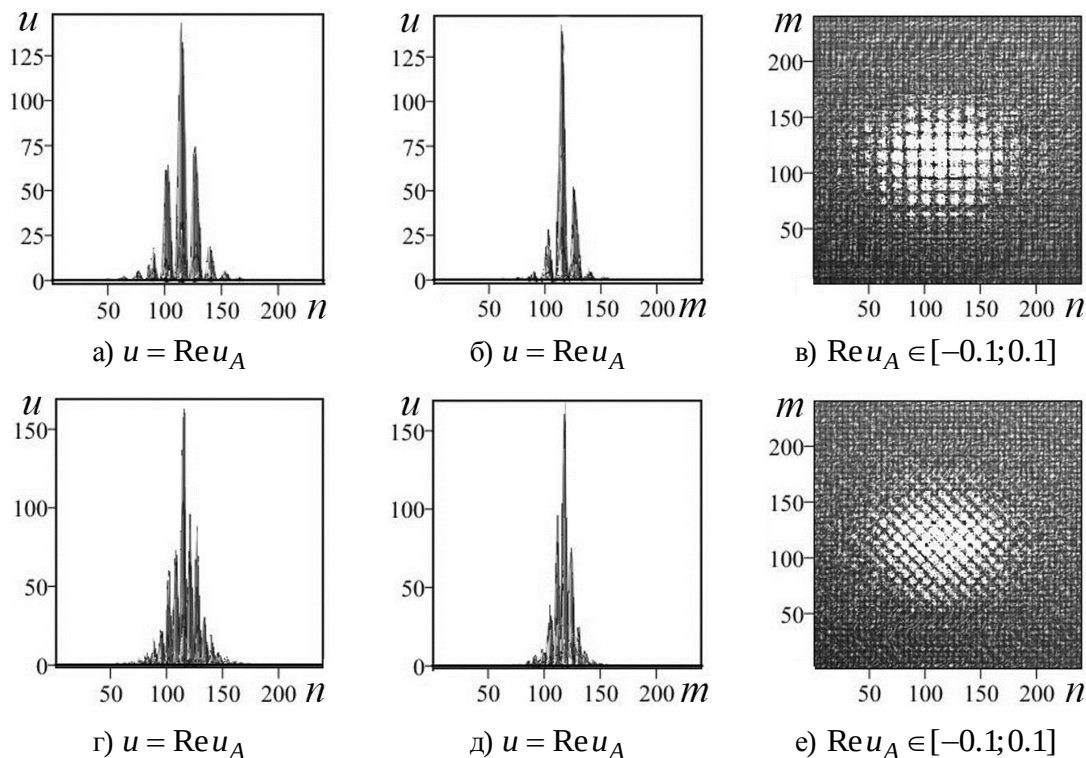


Рис. 7. Зависимости поля деформации структуры (A) для различных синусоидальных законов изменения фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II): проекции $u = u_A = \text{Re } u_A$ на плоскости nOu (а, г), mOu (б, д); (в, е) – сечения $u \in [-0.1; 0.1]$ (вид сверху).

Когда одинаковые фрактальные размерности отдельных структур (I), (II) $\alpha_1 = \alpha_2 = \sin \varphi_2$, $\varphi_2 = 6\pi(m-1)/39$ зависят от решеточного индекса m (рис. 6, г), то ядро связанной структуры (A) представляет собой последовательность уширенных стохастических полос, параллельных оси On . Вокруг ядра наблюдаются другие стохастические эллиптические кольца с внутренней периодичностью и разрывные траектории.

При выборе фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II), зависящих от суперпозиции решеточных индексов n, m : $\alpha_1 = \alpha_2 = \sin \varphi_3$, $\varphi_3 = \varphi_1 + \varphi_2$ (рис. 6, д);

$\alpha_1 = \alpha_2 = \sin \varphi_4$, $\varphi_4 = \varphi_1 - \varphi_2$ (рис. 6, е) в ядре связанной структуры (А) возникают наклонные периодические структуры. Отметим, что угол поворота для наклонных структур ядра выполняется против (рис. 6, д) и по часовой стрелке (рис. 6, е). При этом наблюдается существенное различие для поля деформации связанной структуры (А).

На рис. 7 приведены зависимости поля деформации структуры (А) для различных ($\alpha_1 \neq \alpha_2$) синусоидальных законов изменения фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II) от решеточных индексов n, m : $\alpha_1 = \sin \varphi_1$, $\alpha_2 = \sin \varphi_2$, $\varphi_1 = 6\pi(n-1)/39$, $\varphi_2 = 6\pi(m-1)/39$ (рис. 7, а, б, в); $\alpha_1 = \sin \varphi_3$, $\alpha_2 = \sin \varphi_4$, $\varphi_3 = \varphi_1 + \varphi_2$, $\varphi_4 = \varphi_1 - \varphi_2$ (рис. 7, г, д, е).

По сравнению с рис. 6 а, б здесь зависимости поля деформации $u = u_A = \text{Re} u_A$ для проекций на плоскости nOu (рис. 7, а) и mOu (рис. 7, б) представляют собой цуги (последовательности пиков различной амплитуды) как вдоль оси On , так и вдоль оси Om , соответственно. Это связано с тем, что фрактальная размерность α_1 является функцией от решеточного индекса n , а фрактальная размерность α_2 является функцией от решеточного индекса m . Сечение (рис. 7 в) показывает, что ядро связанной структуры (А) представляет собой решетку из субэлементов квадратной формы. Для варианта, когда фрактальные размерности α_1 , α_2 являются функциями от двух решеточных индексов n, m , вместо ярко выраженных цугов (рис. 7, а, б), наблюдаются стохастические пики с тонкой структурой (рис. 7, г, д). Сечение (рис. 7, е) показывает, что ядро связанной структуры (А) теперь представляет собой решетку из субэлементов ромбической формы. Такое поведение поля деформации (появление субэлементов ромбической формы) связано с наличием совместных поворотов наклонных структур как против, так и по часовой стрелке, по сравнению с рис. 6, д и рис. 6, е (где повороты выполняются раздельно).

Выбирая другие функции для фрактальных размерностей α_1 , α_2 можно ожидать, что ядро связанной структуры (А) будет представлять собой нерегулярную решетку из субэлементов различных форм (типа квантовых точек, кривых полос, гексогональных ячеек). Современные нанотехнологии позволяют создавать такие структуры, например, на поверхности тонких пленок.

Операторы полей смещений отдельных структур (II), (I) и (I), (II) не коммутируют в связанных структурах (В) и (А) в итерационном процессе. Учет упорядочения отдельных операторов полей деформаций в связанной структуре (В) приводит к другому поведению поля деформации в зависимости от функций фрактальных размерностей α_2 , α_1 отдельных структур (II), (I). Результаты численного моделирования для структуры (В) в данной работе не приводим.

Выводы. Показано, что ярко выраженной особенностью поведения поля деформации связанных структур (А), (В) с одинаковыми суперпозиционными кубитными состояниями (-1,-1) отдельных структур является отсутствие мнимой части функции смещения во всей области ($\text{Im} u_A = \text{Im} u_B = 0$) при $0 < \alpha_1 < 1.12$, $0 < \alpha_2 < 1.12$, что свидетельствует об отсутствии эффективного затухания. Это дает возможность интерпретировать связанные структуры (А), (В) с одинаковыми суперпозиционными состояниями (-1,-1) отдельных структур (I), (II) как ячейки памяти. Показано, что существует критическое значение фрактальной размерности $\alpha = \alpha_{cr} = 1.12$, при переходе через которое возникает затухание.

Установлена возможность внутреннего и внешнего управления параметрами структуры ячейки памяти за счет изменения полуосей эллиптического цилиндра структуры (II) и фрактальных размерностей α_i отдельных структур (I), (II); выполнения операции записи, стирания информации в ячейке памяти. Изменения полей деформации связанных структур носят анизотропный характер.

Исследовано поведение поля деформации структуры (A) от постоянных (одинаковых и различных) фрактальных размерностей отдельных структур (I), (II) (внешнее управление ячейкой памяти). Показано, что при изменении фрактальных размерностей наблюдается перестройка формы и структуры стохастических пиков, ядра связанной структуры (A).

Внутреннее управление ячейкой памяти выполнено за счет реализации различных синусоидальных законов изменения фрактальных размерностей α_1 и α_2 отдельных структур (I) и (II) связанной структуры (A), как различных функций от решеточных индексов n , m . Показано, что в ядре связанной структуры (A) возникают субструктуры типа вертикальных, горизонтальных, наклонных полос, решеточные структуры с субэлементами различной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова О.П. Поле деформации и кубитные состояния фрактальных структур с элементами цилиндрического типа / О.П. Абрамова // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 3-15.
2. Nielsen M. and Chuang I. Quantum Computation and Quantum Information / M. Nielsen and I. Chuang. – Cambridge University Press, New York, 2010. – 698 p.
3. Boumeister D. Physics of Quantum Information / D. Boumeister, A. Eckert, A. Zeilinger. – New York: Springer, 2001. – 325 p.
4. Нелинейности в периодических структурах и метаматериалах / под ред. Ю.С. Кившаря и Н.Н. Розанова. – М.: Физматлит, 2014. – 384 с.
5. Abramov V.S. Active Nanoobjects, Neutrinos and Higgs Fields in Anisotropic Models of Fractal Cosmology / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2019. – No 83(12). – P. 1516-1620.
6. Abramov V.S. Active Nanoobjects, Neutrino and Higgs Boson in a Fractal Models of the Universe / V.S. Abramov // C.H. Skiadas and Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG, 2020. – P. 1-14.
7. Омелянчук А.Н. Квантовые когерентные явления в джозефсоновских кубитах / А.Н. Омелянчук, Е.В. Ильичев, С.Н. Шевченко. – К.: Наукова думка, 2013. – 168 с.
8. Stöckmann H.-J. Quantum Chaos. An Introduction / H.-J. Stöckmann. – Philipps-Universität Marburg, Germany, 2007. – 384 p.
9. Abramova O.P. Effect of Ordering of Displacement Fields Operators of Separate Quantum Dots, Elliptical Cylinders on the Deformation Field of Coupled Fractal Structures / O.P. Abramova, A.V. Abramov // C.H. Skiadas and I. Lubashevsky (eds.), 11th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG, 2019. – P. 15-26.
10. Abramova O.P. Coupled Fractal Structures with Elements of Cylindrical Type / O.P. Abramova, A.V. Abramov // C.H. Skiadas and Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG, 2020. – P. 15-26.

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

MEMORY CELL BASED ON CUBIT STATES IN A MODEL FRACTAL COUPLED STRUCTURE

O.P. Abramova

The behavior of the deformation field of the model fractal coupled structure is investigated. It is shown, that there is such superposition qubit states in the coupled structure for which there is no damping. These states can be memory cells. The possibility of external and internal control of the structure of the memory cell has been established. External control of the memory cell in the coupled structure is performed by choosing different fractal indices (do not depend on iterative processes) for separate structures. It is shown, that there is a critical value of the fractal index of separate structures, when passing through which effective damping occurs. This effect can be used to control the storage of information in the memory cell. When fractal indices depend on an iterative process, self-organization (internal control) occurs. By the example of the sinusoidal law of change in the fractal index of separate structures, it is shown, that structures of the following type arise: vertical, horizontal, inclined stripes; lattice structures of various orientations. It is shown that changes in deformation fields in the memory cell are anisotropic.

Keywords: coupled fractal structures, memory cell, superposition of qubit states, deformation field, control of memory cell structure.

Абрамова Ольга Петровна

кандидат физико-математических наук, доцент;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: oabramova@ua.fm

Abramova Olga Petrovna

Candidate of Physics and Mathematical Sciences,
Docent,
Donetsk National University, Donetsk, DPR.
E-mail: oabramova@ua.fm

УДК 539.213; 530.1; 524.3; 524.8

ЧЕРНЫЕ ДЫРЫ, РЕЛЯТИВИСТКИЕ ДЖЕТЫ, КОРОНАЛЬНЫЕ ДЫРЫ НА СОЛНЦЕ, АКТИВНЫЕ МИКРООБЪЕКТЫ ВО ФРАКТАЛЬНЫХ МОДЕЛЯХ

© 2021. В.С. Абрамов

Установлены связи основных параметров бозона Хиггса с параметрами черных дыр. На основе функций плотности распределения числа квантов в основном и возбужденном состояниях для реликтовых фотонов получена нижняя оценка массы для сверхмассивной черной дыры. На основе функций плотности распределения интенсивности излучения получена оценка массы вблизи верхней границы. Описание центральной области сверхмассивной черной дыры выполнено в терминах Бозе конденсата из черных дыр. Введены различные состояния для черной дыры с промежуточной массой. Выполнены оценки: масс для легких черных дыр, бинарных и сверхмассивных черных дыр; скоростей движения релятивистских джетов (выбросов материи); ширины активных областей корональных дыр на Солнце; ряда параметров активных микрообъектов. Эти оценки согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: черные дыры, Бозе конденсат из черных дыр, бозон Хиггса, реликтовые фотоны, интенсивность излучения, релятивистские джеты, корональные дыры на Солнце, активные микрообъекты.

Введение. Лауреатами Нобелевской премии по физике за 2020 год стали Роджер Пенроуз, Райнхард Генцель, Андреа Гез. Используя общую теорию относительности, Р. Пенроуз теоретически предсказал гравитационный коллапс массивных звезд, пространственно-временные сингулярности, рождение черных дыр [1, 2]. Р. Генцель, А. Гез открыли и описали сверхмассивную черную дыру в центре нашей галактики Млечный Путь [3, 4]. Ранее К.С. Торн [5] показал, что у звезды под действием ее собственной гравитации может начаться коллапс: пространство вокруг нее становится искривленным, звезда исчезает и возникает черная дыра.

Экспериментально установлено, что слияние двух черных дыр [6], двух нейтронных звезд [7] сопровождается излучением гравитационных волн. В работах [8, 9] было выполнено описание параметров гравитационных волн, реликтовых фотонов и их связей с параметрами бозона Хиггса в рамках модели сверхизлучения Дикке. При этом возможны сверхбезызлучательные состояния гравитационных полей [10, 11]. Однако, механизмы переходов от черных дыр с легкими массами (порядка $29 \div 32 M_{\odot}$ [6, 7], где $M_{\odot}$ – масса Солнца) к сверхмассивным (порядка $4 \div 5 \cdot 10^6 M_{\odot}$ [3, 4]) и релятивистским (порядка $10^{11} M_{\odot}$) черным дырам в настоящее время не описаны. Создание таких теоретических моделей требует учета стохастических процессов, функций распределения масс черных дыр во Вселенной, эффекта упорядочения операторов и наличие кубитных состояний [12, 13] для бинарных черных дыр и нейтронных звезд.

Также возникает необходимость описания выбросов материи (релятивистских джетов) из сверхмассивной черной дыры [14]. Использование экспериментальных методов с высоким угловым разрешением [15] дает возможность изучать природу поля Хиггса на примере поведения солнечных активных областей (корональных дыр). Параметры активных объектов определяются связями с бозоном Хиггса и с различной природой поля Хиггса. В [16] экспериментально получено доказательство распада бозона Хиггса на лептонную пару и фотон, что свидетельствует о наличии асимметрии

материи и антиматерии [16, 17]. Процессы образования и распада тетракварков экспериментально исследованы в [18]. Авторы полагают, что структура нового тетракварка содержит очарованные дикварк и антидикварк, которые связаны между собой глюонным взаимодействием. В [19] облучали мишень из газообразного дейтерия пучком протонов и измеряли сечение реакций с образованием изотопа гелия. Авторы оценили барионную плотность для ранней Вселенной в ходе процесса первичного нуклеосинтеза. Однако, вклады антинейтрино с ненулевой массой покоя в поля Хиггса не описаны.

Целью данной работы является описание параметров черных дыр, релятивистских джетов, активных микрообъектов, их связей с бозоном Хиггса и полем Хиггса различной природы (учет антинейтрино с ненулевой массой покоя) в рамках ряда моделей фрактальной космологии.

Модели для описания масс черных дыр. В работах [8, 9] для описания гравитационных волн и реликтовых фотонов от бинарных черных дыр и нейтронных звезд использовалась модель сверхизлучения Дикке. Для отношения интенсивностей излучения (максимальной I_m к начальной $I(0)$) было получено выражение

$$I_m/I(0) = (a_0 + a_m)(a_0 - a_m + 1); \quad a_0^2 = a_m^2 + z'_\mu(z'_\mu + 2)/4; \quad a_m^2 = z'_{A2}; \quad N_{ra} = z'_{A2} + z'_\mu. \quad (1)$$

Здесь $z'_{A2} = 1034.109294$ и $z'_\mu = 7.18418108$ – обычное и космологическое красные смещения; число реликтовых фотонов $N_{ra} = 1041.293475$; отношение интенсивностей $I_m/I(0) = 81.06580421$. Сверхбезызлучательные состояния (из которых интенсивность излучения равна нулю) были рассмотрены в рамках моделей A_0, A_1 [8, 9]. В модели A_0 было получено характерное значение числа бозонов в равновесном состоянии $N_{0A} = 3.557716045 \cdot 10^5$. Это позволило определить характерную энергию $E_{0A} = N_{0A} E_G = 4.311073329 \text{ эВ}$, где энергия покоя гравитона $E_G = 12.11753067 \text{ мкэВ}$. В модели A_1 получена характерная функция плотности распределения $n'_{zg} = 0.114317037$, где $n'_{zg} + |n_{zg}| = 1$ для частиц Ферми типа. Эта функция позволяет определить характерные частоты ν'_{zg} , ν_{zg}^* , ν_{D0}

$$\nu'_{zg} = n'_{zg} \nu_{G0}; \quad \nu_{zg}^* = \nu'_{zg} / \psi_{01}; \quad \psi_{01} = \varepsilon_{01} / E_{H0}; \quad \nu_{G0} = N_{0A} \cdot \nu_{D0}. \quad (2)$$

Здесь $E_{H0} = 125.03238 \text{ ГэВ}$ и $\varepsilon_{01} = 126.9414849 \text{ ГэВ}$ – энергии бозона Хиггса, полученные без и с учетом поля Хиггса; частота $\nu_{G0} = 2.9304515 \text{ ГГц}$, $\psi_{01} = 1.015268884$ [8, 9]. На основе (2) находим численные значения $\nu'_{zg} = 335.0005326 \text{ МГц}$, $\nu_{zg}^* = 329.9623754 \text{ МГц}$, $\nu_{D0} = 8.236889799 \text{ кГц}$. Наше расчетное значение частоты ν_{zg}^* практически совпадает с частотой 330 МГц , на которой доминирует темная материя из наблюдений радиофиламентов [20].

Модель B_0 . Черные дыры с легкими массами M_{bh} описываются на основе спектров для чисел заполнения $n_{Ax} = n_{A0} S'_{0x}$ и $n_{Ax}^* = n_{A0} S_{xu}$ ($x = 1, 2, 3, 4$; спектральные параметры S'_{0x} и S_{xu} определены в [8, 9]) в рамках анизотропной модели, где основным параметр $n_{A0} = 58.04663887$ определен на основе выражений

$$n_{A0}=(z'_{\mu\lambda})^2-1=(z'_{\mu}+3/2)(z'_{\mu}-1/2); \quad z'_{\mu\lambda}=z'_{\mu}+1/2; \quad 1/z'_{\mu\lambda}=\sin\varphi'_{\mu\lambda};$$

$$n'_{A0}=(z'_{\mu\lambda})^2; \quad n'_{A0}-n_{A0}=1; \quad \varphi'_{\mu\lambda}=\varphi_a Q_{H2}; \quad (n_{h1}+n_{h2})-2n_{A4}=n_G. \quad (3)$$

На примере бинарных черных дыр в [8, 9] и выражений (3) получено число квантов второй черной дыры $n_{h2}=M_{h2}/M_s=n_{A0}/2=29.02331944$, первой черной дыры $n_{h1}=M_{h1}/M_s=35.98093926$ до их слияния. После слияния образуется черная дыра с числом квантов $2n_{A4}=M_{bh}/M_s=62.0042587$ и уносится гравитационными волнами число квантов $n_G=1/Q_{H2}=3$. В общем случае числа квантов n_{A0} , n_G и космологическое красное смещение z'_{μ} определяют число квантов глюонного поля $n_g=2n_G/[z'_{\mu}(z'_{\mu}+1)-n_{A0}]$. При $n_G=3$, постоянных параметрах z'_{μ} из (1), n_{A0} из (3) получим $n_g=8$. Если n_G , z'_{μ} , n_{A0} являются переменными, то число квантов глюонного поля n_g становится функцией от этих трех аргументов, что характерно для объемных фрактальных структур Вселенной.

Модель В₁. Для оценки масс сверхмассивных черных дыр запишем основные соотношения для энергий

$$E_{H0}/E_G = \nu_{H0}^*/\nu_{G0} = N_{HG}; \quad E_G/\nu_{G0} = E_{H0}/\nu_{H0}^* = 2\pi\hbar;$$

$$E_{H0}/E_{0A} = N_{0n}; \quad E_{H0}/\varepsilon_{0n} = N_{0n}^*; \quad N_{0n}^* = (1+n'_{zg})N_{0n}. \quad (4)$$

Здесь $\hbar$ – постоянная Планка.

С учетом (4) находим параметры $N_{HG}=1.031830522 \cdot 10^{16}$, $N_{0n}=2.900261036 \cdot 10^{10}$, $N_{0n}^*=3.231810284 \cdot 10^{10}$, энергию $\varepsilon_{0n}=3.86880321 \text{ эВ}$. Параметр N_{HG} является функцией от основных параметров N_{ra} , N_{0A} , N_{0n} вида

$$N_{HG} = N_{ra}N_{cv} = N_{0A}N_{0n} = N_{Dv}n_{ra} = N_{ra}N_{0A}n_{ra};$$

$$N_{cv} = N_{0A}n_{ra}; \quad N_{0n} = N_{ra}n_{ra}; \quad N_{Dv} = N_{ra}N_{0A}, \quad (5)$$

где дополнительные параметры равны: $n_{ra}=2.785248449 \cdot 10^7$, $N_{Dv}=3.704626502 \cdot 10^8$, $N_{cv}=9.909123093 \cdot 10^{12}$. Для объемных фрактальных структур Вселенной основные и дополнительные параметры из (5) могут быть операторами. В общем случае эти операторы не коммутируют, при описании легких и сверхмассивных черных дыр, возможно, появление стохастических свойств.

Вводим функции плотности распределения в основном f_{ra} и возбужденном f'_{ra} состояниях для реликтовых фотонов

$$f'_{ra} - f_{ra} = 1; \quad f'_{ra} = \langle \hat{c}_{ra} \hat{c}_{ra}^+ \rangle = N_{ra}/(N_{ra} - z'_{\mu}); \quad f_{ra} = \langle \hat{c}_{ra}^+ \hat{c}_{ra} \rangle = z'_{\mu}/(N_{ra} - z'_{\mu}), \quad (6)$$

где $\hat{c}_{ra}^+$, $\hat{c}_{ra}$ – операторы рождения, уничтожения реликтовых фотонов; $\langle \dots \rangle$ – символ операции усреднения.

На основе выражений (6) и (1) находим численные значения $f_{ra}=0.006947216$, $f'_{ra}=1.006947216$. Выражения (1)–(6) дают возможность выполнить оценку масс M_{0B} , M_{b0} , M'_{b0} черных дыр по формулам

$$M_{0B}=f'_{ra}M_{b0}; \quad M_{b0}/M_s=n_g(1+n'_{zg})n_{ra}/n_{A0}; \quad M'_{b0}=M_{0B}-M_{b0}=f'_{ra}M_{b0}. \quad (7)$$

Численные значения: $M_{0B}/M_s=4.307173111 \cdot 10^6$, $M_{b0}/M_s=4.277456693 \cdot 10^6$, $M'_{b0}/M_s=0.029716418 \cdot 10^6$. Наша оценка массы M_{0B}/M_s практически совпадает с массой центрального тела $4.31 \cdot 10^6$ сверхмассивной черной дыры в центре галактики Млечный Путь [3, 4]. Значение $2M'_{b0}/M_s=0.059432836 \cdot 10^6$ определяет ошибку $0.06 \cdot 10^6$, связанную с погрешностью измерения параметров орбиты звезды S2, вращающейся вокруг центрального тела [3, 4].

Модель В₂. Для фрактальной структуры Вселенной характерно распределение масс черных дыр, которые обнаружены в центре различных галактик. Так для сверхмассивной черной дыры в ядре галактики M87, получено изображение тени в радиодиапазоне с помощью Event Horizon Telescope [21, 22]. Для бинарной черной дыры MAXI J1820+070 обнаружены релятивистские джеты с помощью четырех Chandra X-ray observations [14].

Для оценки верхней границы массы $M_{J0}=N_{0A}M_{b0}$ будем представлять центральное тело сверхмассивной черной дыры как Бозе конденсат из черных дыр с массами M_{b0} . При этом допустимо представление для параметров

$$N_{0A}=\psi_{1A}N_{GE}^*; \quad \psi_{1A}^2=1+\Omega_m^*, \quad N_{GE}^*=M_s/M_E=R_{Gs}/R_{GE}.$$

Здесь M_E – масса Земли; R_{Gs} и R_{GE} – гравитационные радиусы Шварцшильда Солнца и Земли; $N_{GE}^*=3.32958 \cdot 10^5$. В этой модели плотность материи вблизи сверхмассивных черных дыр $\Omega_m^*=0.141730642$ близка к нашему расчетному значению $\Omega_m=0.141145722$ из [23, 24] и значению 0.141, полученному обсерваторией Planck на основе новой постоянной Хаббла H_0^* по затуханию γ -лучей на межгалактическом фоне. В результате находим $M_{J0}/M_s=15.21797631 \cdot 10^{11}$. Для экспериментального поиска сверхмассивных черных дыр вблизи верхней границы масс используют распределения яркости, изменения интенсивности излучения звезд при фотографировании с большим разрешением галактик, адаптивную оптическую спектроскопию для компенсации флуктуаций в атмосфере и спекл-спектроскопию [4]. Для максимальной интенсивности излучения I_m из (1) вблизи верхней границы масс допустимо представление

$$\begin{aligned} I_m &= I_1^* + I_2^*; \quad I_1^* = n'_{zg} I_m = v_{1J}^2 I_m \sin^2(\theta_W^*); \quad I_2^* = n_{zg} I_m = (u_{1J}^2 + v_{1J}^2 \cos^2(\theta_W^*)) I_m; \\ v_{1J}^2 &= k_{1J}^2 = 0.5(1 - I(0)/I_m); \quad u_{1J}^2 = (k'_{1J})^2 = 0.5(1 + I(0)/I_m); \quad u_{1J}^2 + v_{1J}^2 = 1; \\ I_1^*/I_m &= k_{1J}^2 \operatorname{sn}^2(u_{1W}; k_{1J}) = n'_{zg}; \quad I_2^*/I_m = \operatorname{dn}^2(u_{1W}; k_{1J}) = n_{zg}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь k_{1J} , k'_{1J} и u_{1W} – модули и эффективное смещение для эллиптических функций $\operatorname{sn}(u_{1W}; k_{1J})$, $\operatorname{cn}(u_{1W}; k_{1J})$, $\operatorname{dn}(u_{1W}; k_{1J})$; угол θ_W^* выполняет роль эффективного угла Кабибо для сверхмассивных черных дыр; параметры u_{1J} , v_{1J} зависят от начальной и максимальной интенсивности излучения и являются аналогами параметров преобразования Н.Н. Боголюбова в теории сверхпроводимости. Численные значения

равны: $k_{1J}^2 = 0.493832171$, $(k'_{1J})^2 = 0.506167829$, $\sin^2(\theta_W^*) = 0.231489651$, $\cos^2(\theta_W^*) = 0.768510349$, функции плотности распределения интенсивностей $f_{J1} = I_1^*/I_2^* = 0.129072187$, $f'_{J1} = I_m/I_2^* = 1.129072187$.

Выражения (8) позволяют выполнить оценку масс черных дыр M'_{J1} , M_{J1} вблизи верхней границы масс по формулам

$$M'_{J1} - M_{J1} = M_{J0}; \quad M'_{J1} = f'_{J1} M_{J0}; \quad M_{J1} = f_{J1} M_{J0}; \quad f'_{J1} - f_{J1} = 1. \quad (9)$$

На основе (9) получим численное значение $M_{J1}/M_s = 1.964217483 \cdot 10^{11}$, которое находится вблизи экспериментального значения $1.96 \cdot 10^{11} M_s$ для сверхмассивной черной дыры SDSS J140821.67+025733.2.

Для промежуточных масс черных дыр максимальная интенсивность излучения I_m^* может изменяться на отрезке $I(0) \leq I_m^* \leq I_m$. Эти изменения описываются переменными числом квантов n_m^* и параметром инверсии B_{Jm}

$$n_m^* = I_m^*/I_m = u_{1J}^2 + v_{1J}^2 B_{Jm}; \quad B_1^* = B_{Jm}(n'_{zg}) = -u_{1J}^2/v_{1J}^2 + \sin^2(\theta_W^*); \quad -1 \leq B_{Jm} \leq 1;$$

$$B_2^* = B_{Jm}(n_{zg}) = \cos^2(\theta_W^*); \quad n_{1J} = v_{1J}^2 + n'_{zg}; \quad n'_{1J} = u_{1J}^2 - n'_{zg}; \quad n_{1J} + n'_{zg} = 1. \quad (10)$$

Из (10) следует, что черная дыра с промежуточной массой может находиться в различных состояниях, которые определяются парой параметров n_m^* и B_{Jm} . Введем эти состояния: основное $J1$ ($n_m^* = 1$, $B_{Jm} = 1$), сверхбезызлучательное $J2$ ($n_m^* = u_{1J}^2$, $B_{Jm} = 0$), полностью инверсное состояние $J3$ ($n_m^* = u_{1J}^2 - v_{1J}^2$, $B_{Jm} = -1$), частично инверсное состояние $J4$ ($n_m^* = n'_{zg}$, $B_{Jm} = B_1^*$), отклоненное от основного $J5$ ($n_m^* = n_{zg}$, $B_{Jm} = B_2^*$). Параметры $B_1^* = -0.793489803$, $1+B_1^* = 0.206510197$, B_2^* , $n_{1J} = 0.391850792$, $n'_{1J} = 0.608149208$ несут информацию о характерных параметрах (скоростях, энергиях) релятивистского джета (выброса материи из сверхмассивной черной дыры) [14].

Релятивистские джеты. Для описания параметров релятивистского джета будем использовать основные модельные уравнения

$$Q_{H2} R_{AB} / 2R_{AH} = n'_F + 0.5; \quad \Omega_{0\nu} = (n'_F)^2; \quad \Omega_{\tau L} E_{W0} = \Omega_{\tau L}^* E_{Z0}. \quad (11)$$

Здесь параметр $Q_{H2} = 1/3$ определен выражением из (3) и связан с углами $\varphi'_{\mu\lambda}$, $\varphi_a = 22.43261135^\circ$, космологическим красным смещением z'_μ из нашей анизотропной модели расширяющейся Вселенной [8]; число квантов $n'_F = 0.054219932$ определяет уровень Ферми и плотность нейтрино $\Omega_{0\nu} = 0.002939801$; лептонное квантовое число $\Omega_{\tau L} = 0.002402187$ связано с квантовым числом $\Omega_{\tau L}^* = 0.002116741$ через энергии покоя $E_{W0} = 80.35235464$ ГэВ и $E_{Z0} = 91.188$ ГэВ для $W0$ и $Z0$ бозонов, соответственно; радиус Хаббла $R_{AH} = 13.75 \cdot 10^9 \cdot L_{c0}$.

Из (11) находим характерный радиус (горизонт частиц материи) $R_{AB} = 45.72314437 \cdot 10^9 \cdot L_{c0}$. Отметим, что $L_{c0} = 1 \text{ св.год} = c_0 \tau_{c0} = N_{c0} L_{ES} = 0.306597989 \text{ пк}$,

предельная скорость света в вакууме $c_0 = 2.99792458 \cdot 10^5 \text{ км с}^{-1}$, $N_{c0} = 6.324043414 \cdot 10^4$, $\tau_{c0} = 365.2503353 \text{ дней} = 3.155762897 \cdot 10^7 \text{ с}$, $L_{ES} = 1 \text{ ау} = 1.495995288 \cdot 10^8 \text{ км}$.

На основе (11) вводим показатель преломления n_{AB} среды из частиц материи

$$n_{AB} = Q_{AB}^2; \quad Q_{AB} = R_{AB} / R_{AH} = 2(n'_F + 0.5) / Q_{H2}. \quad (12)$$

Численные значения равны: $n_{AB} = 11.05775038$; $Q_{AB} = 3.325319591$. Далее находим скорости частиц v_{AH} , $v_{0\xi}$, v_{AW} и отношения скоростей ξ_{AH} , ξ_{0J} , ξ_{AW}

$$v_{AH}^2 = c_0^2 / n_{AB}; \quad v_{AH} S_{1u}^2 = v_{0\xi} S_{2u}^2 = v_{AW}; \quad \xi_{AH} = v_{AH} / c_0; \quad \xi_{0J} = v_{0\xi} / c_0. \quad (13)$$

Полученные значения равны: $v_{AH} = 9.015447983 \cdot 10^4 \text{ км с}^{-1}$, $v_{0\xi} = 1.803089597 \cdot 10^5 \text{ км с}^{-1}$, $v_{AW} = 196.9672387 \text{ км с}^{-1}$; $\xi_{AW} = v_{AW} / c_0 = 657.0119876 \cdot 10^{-6}$, $\xi_{AH} = 0.300722975$, $\xi_{0J} = 0.60144595$,

Из нашей модели $\mathbf{B}_2$ следует, что плотность материи вблизи сверхмассивных черных дыр $\Omega_m^* > \Omega_m$. Это приводит к изменению показателя преломления среды n_{AB} , радиуса R_{AB} из (12), плотности нейтрино $\Omega_{0\nu}$ из (11), скоростей частиц из (13). Учет этих изменений вблизи сверхмассивных черных дыр описываются новыми параметрами

$$\bar{n}_{AB} = \bar{Q}_{AB}^2; \quad \bar{Q}_{AB} = \bar{R}_{AB} / R_{AH} = 2(\bar{n}_{0\nu} + 0.5) / Q_{H2}; \quad \bar{\Omega}_{0\nu} = (\bar{n}_{0\nu})^2; \\ 2\bar{n}_{0\nu} = \Omega_m^* - S_{2u}; \quad \bar{v}_{AH} = c_0 / \bar{Q}_{AB}; \quad \bar{v}_{AH} S_{1u}^2 = \bar{v}_{0\xi} S_{2u}^2 = \bar{v}_{AW} \quad (14)$$

Численные значения: показателя преломления среды $\bar{n}_{AB} = 11.06252927$, радиуса $\bar{R}_{AB} = 45.73302352 \cdot 10^9 \cdot L_{c0}$, параметров $\bar{Q}_{AB} = 3.326038074$, $\bar{n}_{0\nu} = 0.054339679$, плотности релятивистского нейтрино $\bar{\Omega}_{0\nu} = 0.002952801$; скоростей $\bar{v}_{AH} = 9.013500487 \cdot 10^4 \text{ км с}^{-1}$, $\bar{v}_{0\xi} = 1.802700097 \cdot 10^5 \text{ км с}^{-1}$, $\bar{v}_{AW} = 196.9246903 \text{ км с}^{-1}$; отношения скоростей $\bar{\xi}_{AH} = 1 / \bar{Q}_{AB} = 0.300658013$, $\bar{\xi}_{0J} = 2\bar{\xi}_{AH} = 0.601316027$, $\bar{\xi}_{AW} = \bar{v}_{AW} / c_0 = 656.8700603 \cdot 10^{-6}$.

Далее с учетом (1), (2), (8) находим энергии частиц джета E_{0J} и E_{1J} , E_{2J} при отсутствии и наличии поля Хиггса, соответственно, по формулам

$$E_{0J} / E_{H0} = I_m / I(0) = I_1^* / I(0) + I_2^* / I(0); \quad E_{1J} = \psi_{01} E_{0J}; \quad E_{2J} = \psi_{02} E_{0J}. \quad (15)$$

Численные значения энергий равны: $E_{0J} = 10.13585044 \text{ ТэВ}$, $E_{1J} = 10.29061357 \text{ ТэВ}$, $E_{2J} = 9.978687329 \text{ ТэВ}$, где $\psi_{02} = 0.984494334$.

Эффективный угол Кабибо θ_W^* позволяет выполнить оценку угловой ширины ϕ_W^* джета на основе угловых параметров ϕ_{n0} , ϕ_{En} , ϕ_{E0} по формулам

$$\phi_W^* = \phi_{n0} / \sin^2(\theta_W^*); \quad \phi_{n0} = 2n_G \phi_{En} / n_g; \quad \phi_{En} = m_n \phi_{E0} / m_p (1 + S_{1u}), \quad (16)$$

где параметры n_G , n_g определены в модели $\mathbf{B}_0$ выражениями (3), $m_n / m_p = 1.008985047$ – отношение массы нейтрона (m_n) к массе протона (m_p). На основе (16) находим оценки

угловых параметров $\varphi_W^*=2.592779092''$, $\varphi_{n0}=0.600201527''$, $\varphi_{En}=0.800268702''$, где параметр $\varphi_{E0}=0.830215001''$ описывает поведение фотонов вблизи сверхмассивных тел в теории Эйнштейна [5]. Полученные оценки параметров ξ_{0J} , E_{0J} , φ_W^* не противоречат экспериментальным данным [14] для отношения скоростей 0.6, энергии 10 ТэВ, угловой ширины $2.5928''$ частиц джета.

На основе эффективных радиусов R_{AB} из (12), $\bar{R}_{AB}$ из (14) получим оценки расстояния R_0 от Солнца до сверхмассивной черной дыры в центре нашей галактики Млечный путь и погрешности δR_0 по формулам

$$R_0 = \bar{\delta}_{AB} / n_{R0}; \quad \delta R_0 = \bar{\delta}_{AB} / N_{R0}; \quad \bar{\delta}_{AB} = (1 + \delta_Q) \delta_{AB}; \quad \delta_{AB} = \bar{R}_{AB} - R_{AB};$$

$$N_{R0} = n_g (N_{ra} + 0.5 I_m / I(0)); \quad n_{R0} = Q_{H2} (N_{ra} + n_{A0} - n_g - \bar{\xi}_{0J}). \quad (17)$$

Численные значения параметров равны: $N_{R0}=8654.611017$, $n_{R0}=363.5795993$, $\delta_{AB}=9.87915 \cdot 10^6 \cdot L_{c0}$, $\bar{\delta}_{AB}=9.879150543 \cdot 10^6 \cdot L_{c0}$. На основе (17) находим оценки расстояния $R_0=8.330851608$ кпк и погрешности $\delta R_0=0.349978489$ кпк.

На основе функции плотности распределения f'_{J1} из (9), числа квантов $\bar{n}_{0v}$ из (14) находим радиус r_{JB} центрального тела по формулам

$$N_{G0} r_{JB} = \delta'_{JB} + l_{AB}; \quad \delta'_{JB} = \bar{\delta}_{AB} f'_{J1}; \quad l_{AB} = \bar{\delta}_{AB} \sin(\theta_{0v}); \quad N_{G0} = N_a / N_{HG};$$

$$N_{G0} E_{H0} = N_a E_G; \quad \sin(\theta_{0v}) = \bar{n}_{0v} (1 - \bar{n}_{0v}) = \bar{n}_{0v} - \bar{\Omega}_{0v}. \quad (18)$$

Численные значения параметров равны: $N_{G0}=5.839561703 \cdot 10^7$, $\theta_{0v}=2.945548561^\circ$, $\sin(\theta_{0v})=0.051386878$, $l_{AB}=5.07658703710^5 \cdot L_{c0}$, $\delta'_{JB}=11.15427411 \cdot 10^6 \cdot L_{c0}$. Из (18) получим $r_{JB}=0.199705618 \cdot L_{c0}=1.262947001 \cdot 10^4$ ау.

Далее находим оценки для полуосей x_{0S} , y_{0S} эллиптической орбиты звезды S2, вращающейся вокруг центрального тела по формулам

$$y_{0S} = r_{JB} / \bar{n}_{AB} (1 + \Omega_m^*); \quad x_{0S}^2 / y_{0S}^2 = S_{1u}^2 \sin(\varphi_{0g}) / S_{2u}^2;$$

$$\sin^2(\varphi_{0g}) = (n_{A0} - n_g) (E_e + E_{eh}) / E_{0g}; \quad E_{0g} = n_g E_{H0}. \quad (19)$$

Здесь энергии покоя глюона $E_{0g}=1.00025904$ ТэВ, электрона E_e и электронной дырки E_{eh} полагаем равными $E_e=E_{eh}=0.51099907$ МэВ; $\sin(\varphi_{0g})=0.007150827$, угол поляризации излучения $\varphi_{0g}=0.409715696^\circ$; полуоси $y_{0S}=999.9241011$ ау, $x_{0S}=119.5804463$ ау.

Наши оценки параметров R_0 , δR_0 , r_{JB} , x_{0S} , y_{0S} согласуются с экспериментальными данными [3, 4] для расстояния 8.33 кпк от Солнца до сверхмассивной черной дыры в центре галактики Млечный путь, погрешности 0.35 кпк, радиуса центрального тела $0.2 \cdot L_{c0}$, для полуосей 120 ау, 1000 ау эллиптической орбиты звезды S2, вращающейся вокруг центрального тела, соответственно.

Асимметрия материи, антиматерии и поле Хиггса. Наличие поля Хиггса различной природы (глюонной, лептонной, нейтринной, адронной) на основе параметра

$\Omega_{\tau L}^*$ из (11), гравитационной и др.) приводит к изменениям энергии покоя бозона Хиггса E_{H0} в (18); энергий дырок (античастиц) E_{eh} в (19), $E_{\mu h}$, $E_{\tau h}$ для e , μ , τ -лептонов, соответственно; появлению асимметрии материи и антиматерии. Введем энергию E_{0L} на основе суммарной энергии ε_{0L} парных лептонов, числа квантов глюонов n_g

$$E_{0L} = n_g \varepsilon_{0L}; \quad \varepsilon_{0L} = (E_e + E_{eh}) + (E_\mu + E_{\mu h}) + (E_\tau + E_{\tau h}). \quad (20)$$

Здесь $E_\mu = E_{\mu h} = 105.658389$ МэВ, $E_\tau = E_{\tau h} = 1777.00$ МэВ – энергии покоя для μ , τ -лептонов, соответственно. Из (20) находим энергии $\varepsilon_{0L} = 3.766338776$ ГэВ, $E_{0L} = 30.13071021$ ГэВ (близкие к данным из [16]).

Далее вводим функции плотности распределения типа Бозе f_{gA} (основное состояние), f'_{gA} (возбужденное состояние) на основе числа квантов черных дыр (n_{A0}), глюонов (n_g). На основе E_{H0} находим энергии E_{gA} , E'_{gA}

$$\begin{aligned} f'_{gA} - f_{gA} &= 1; \quad f_{gA} = n_g / (n_{A0} - n_g); \quad f'_{gA} = n_{A0} / (n_{A0} - n_g); \\ E_{gA} &= E_{H0} f_{gA} / 2; \quad E'_{gA} = E_{H0} f'_{gA} / 2; \quad E'_{gA} - E_{gA} = E_{H0} / 2. \end{aligned} \quad (21)$$

Численные значения равны $f_{gA} = 0.159850895$, $E_{gA} = 9.993268924$ ГэВ, $E'_{gA} = 72.50945893$ ГэВ. С учетом энергии E_{gA} из (21), выражения для энергий покоя лептонов принимают вид

$$E_e = E_{gA} \sin^2(\varphi_{eg}); \quad E_\mu = E_{gA} \sin^2(\varphi_{\mu g}); \quad E_\tau = E_{gA} \sin^2(\varphi_{\tau g}). \quad (22)$$

Здесь углы $\varphi_{eg} = \varphi_{0g}$, $\varphi_{\mu g} = 5.901862921^\circ$, $\varphi_{\tau g} = 24.94112323^\circ$. Для описания взаимодействия μ и e -лептонов находим энергии E'_μ , E_μ^* из выражений

$$\begin{aligned} E'_\mu &= E_{gA} \sin^2(\varphi_{\mu g} + \varphi_{eg}) = (E_\mu^2 + 4\Delta_\mu^2)^{1/2}; \quad 2\Delta_\mu = n_{A0} E_{ex}; \quad E_{ex} = E_e + E'_h; \\ E_\mu^* &= E_{gA} \sin^2(\varphi_{\mu g} - \varphi_{eg}) = (E_\mu^2 - 4(\Delta_\mu^*)^2)^{1/2}; \quad 2\Delta_\mu^* = n_{A0} E_{ex}^*; \quad E_{ex}^* = E_e + E_h^*; \\ E_e/E_{ex} &= 0.5 + \sin(\varphi_{ex}); \quad E'_h/E_{ex} = 0.5 - \sin(\varphi_{ex}); \quad E_e/E_{ex}^* = 0.5 + \sin(\varphi_{ex}^*). \end{aligned} \quad (23)$$

Для варианта I (сумма углов) значения параметров равны: $\varphi_{\mu g} + \varphi_{eg} = 6.311578617^\circ$, $E'_\mu = 120.7760733$ МэВ, $E'_\mu - E_\mu = 15.11768432$ МэВ, энергетическая щель $\Delta_\mu = 29.25390878$ МэВ, энергия $E_{ex} = 1.007944968$ МэВ, энергия дырки $E'_h = 0.496945898$ МэВ, $\sin(\varphi_{ex}) = 0.0069712$, характерный угол $\varphi_{ex} = 0.399423573^\circ$. Для варианта II (разность углов) значения параметров равны: $\varphi_{\mu g} - \varphi_{eg} = 5.492147225^\circ$, $E_\mu^* = 91.54109182$ МэВ, энергетическая щель $\Delta_\mu^* = 26.38145028$ МэВ, энергия $E_{ex}^* = 0.908974259$ МэВ, энергия дырки $E_h^* = 0.397975189$ МэВ, $\sin(\varphi_{ex}^*) = 0.062171112$, характерный угол $\varphi_{ex}^* = 3.564441086^\circ$, $E_h^*/E_{ex}^* = 0.5 - \sin(\varphi_{ex}^*)$. Отметим, что значения разностей углов $(\varphi_{eg} - \varphi_{ex})/2 = 18.52582072''$, $(\varphi_{eg} - \varphi_{ex})/4 = 9.26291036''$ характерны для угловых ширин корональных дыр на Солнце [15].

Из (23) находим выражения, удобные для анализа асимметрии отдельных вкладов от E_e , E_μ , различных углов, в энергии E'_μ , E_μ^* следующего вида

$$(E'_\mu + E_\mu^*)/2 = E_e \cos^2(\varphi_{\mu g}) + E_\mu \cos^2(\varphi_{eg}); \quad E'_\mu - E_\mu^* = E_{gA} \sin(2\varphi_{\mu g}) \sin(2\varphi_{eg}). \quad (24)$$

На основе энергии E_{0L} из (20) находим характерные энергии ε_{dL} , ε_{d0} , ε'_{dz} и энергии бозона Хиггса E_{Hd} , E'_{Hd} , E_{Hg} , E'_{Hg} , E_{HL} , E'_{HL} ,

$$\begin{aligned} E_{0L} &= n_g \varepsilon_{0L} = n_G \varepsilon_{dL}; \quad \varepsilon_{d0} = n_{A0} \varepsilon_{dL}; \quad \varepsilon'_{dz} = z'_\mu (z'_\mu + 1) \varepsilon_{dL}; \quad \varepsilon'_{dz} = \varepsilon_{d0} + 2\varepsilon_{0L}; \\ E_{Hd}^2 &= E_{H0}^2 + \varepsilon_{dL}^2; \quad (E'_{Hd})^2 = E_{H0}^2 - \varepsilon_{dL}^2; \quad E_{Hg}^2 = E_{H0}^2 + E_{gA}^2; \quad (E'_{Hg})^2 = E_{H0}^2 - E_{gA}^2; \\ E_{HL}^2 &= E_{H0}^2 + \varepsilon_{0L}^2; \quad (E'_{HL})^2 = E_{H0}^2 - \varepsilon_{0L}^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Характерные энергии $\varepsilon_{dL} = 10.04357007 \text{ ГэВ}$ (близка к энергии для темной материи из [20]), $\varepsilon_{d0} = 582.9954848 \text{ ГэВ}$, $\varepsilon'_{dz} = 590.5281624 \text{ ГэВ}$. Энергии ε_{dL} , E_{gA} , ε_{0L} описывают различную природу поля Хиггса.

Наличие поля Хиггса приводит к появлению активных частиц с энергиями $E_{Hd} = 125.4351201 \text{ ГэВ}$, $E'_{Hd} = 124.6283385 \text{ ГэВ}$, $E_{Hg} = 125.4311025 \text{ ГэВ}$, $E'_{Hg} = 124.6323819 \text{ ГэВ}$, $E_{HL} = 125.0890937 \text{ ГэВ}$ (соответствует пику для процесса распада бозона Хиггса из [16]), $E'_{HL} = 124.9756406 \text{ ГэВ}$. Разности энергий $\delta E_{Hg} = E_{Hd} - E_{Hg} = 4.0176 \text{ МэВ}$, $\delta E'_{Hg} = E'_{Hg} - E'_{Hd} = 4.04343 \text{ МэВ}$ описывают ширину линии в энергетическом спектре для бозона Хиггса [16].

Активные микрообъекты. На основе энергий ε_{dL} , E_{gA} , ε_{0L} из (25) находим радиусы R_{dL} , R_{gA} , R_{0L} активных микрообъектов, связанных с различной природой поля Хиггса

$$\begin{aligned} R_{dL} &= A_G \varepsilon_{dL}; \quad R_{gA} = A_G E_{gA}; \quad R_{GL} = n_G R_{dL} = n_g R_{0L}; \\ R'_{dz} &= z'_\mu (z'_\mu + 1) R_{dL}; \quad R_{d0} = n_{A0} R_{dL}; \quad R'_{dz} - R_{d0} = 2R_{0L}. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь постоянная $A_G = 0.960836162 \text{ фм(эВ)}^{-1}$ из [23, 24]. Значения гравитационных радиусов равны: $R_{dL} = 9.650225319 \text{ мкм}$, $R_{gA} = 9.601894159 \text{ мкм}$, $R_{0L} = 3.618834494 \text{ мкм}$. Для характерных радиусов получим: $R_{d0} = 560.1631441 \text{ мкм}$ (связан с числом квантов черной дыры n_{A0}); $R'_{dz} = 567.4008131 \text{ мкм}$ (связан с космологическим красным смещением z'_μ); $R_{GL} = 28.95067596 \text{ мкм}$ (связан с числом квантов гравитационного поля в возбужденном состоянии n_G , либо с числом квантов глюонного поля n_g).

Далее находим характерные длины l_{d0} , l'_{dz} , l_{0L} активных объектов

$$\begin{aligned} l_{d0}/R_{d0} &= l'_{dz}/R'_{dz} = l_{0L}/2R_{0L} = E_{\alpha u}/E_{H0} = S_{12u}; \quad S_{12u} = S_{1u} - S_{2u}; \quad E_{\alpha u} - E_{\alpha S} = E_c; \\ E_{\alpha S} &= S_{012} E_{H0} = \xi_{gS} E_{0g}; \quad S_{012} = S'_{01} - S'_{02}; \quad \xi_{gS} = S_{012}/n_g. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь параметры $S_{12u} = 0.013690291$, $S_{012} = 0.005451282$, $\xi_{gS} = 0.00068141$; энергия покоя $E_c = 1.030142904 \text{ ГэВ}$, гравитационный радиус $R_c = A_G E_c = 0.989798554 \text{ мкм}$ с-кварка; энергия $E_{\alpha S} = 0.681586763 \text{ ГэВ}$ определяется либо через энергию покоя бозона Хиггса,

либо через энергию глюона; энергия $E_{au}=1.711729667\text{ГэВ}$; $R_{aS}=A_G E_{aS}=654.8932091\text{нм}$, $R_{au}=A_G E_{au}=1.644691763\text{мкм}$ гравитационные радиусы, соответственно.

Из (27) получим численные значения характерных длин $l_{d0}=7.66879645\text{мкм}$, $l'_{dz}=7.767882245\text{мкм}$, $l_{0L}=99.08579462\text{нм}$. Из (27) следует возможность описания частиц и античастиц, составных частиц (адронов), которые экспериментально наблюдаются на ЛНС [16], на основе энергий E_{au} , E_{aS} , E_c . В данной работе, в качестве примера, рассмотрим возможность описания энергий E_{TQ} , E'_{TQ} тетракварка, адрона, соответственно, по формулам

$$\begin{aligned} E_{TQ} &= 2E_c + 2\bar{E}_c; \quad \bar{E}_c = E_c + E_{aS} + \Delta_\mu^* = E_c + \xi_{gS} E_{0g} + \Delta_\mu^* = E_{au} + \Delta_\mu^*; \\ E_{TQ} - E'_{TQ} &= 2(E_\mu + E'_\mu); \quad E_{T1} = E_{TQ} - 2E'_\mu - \Delta_\mu; \quad E_{T2} = E_{TQ} - 2E_\mu^* + \Delta_\mu^*. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь энергия с-антикварка $\bar{E}_c=1.738111117\text{ГэВ}$, энергия мюонной пары $E_\mu + E'_\mu = 226.4344623\text{МэВ}$. Энергии $E_{T1}=6628.875515\text{МэВ}$, $E_{T2}=6742.980837\text{МэВ}$ определяют особенности типа локальных максимума, минимума на экспериментальной зависимости числа событий от состояния тетракварка [18]. Энергии тетракварка $E_{TQ}=6899.681571\text{МэВ}$ соответствует основной узкий пик, энергии адрона $E'_{TQ}=6446.812646\text{МэВ}$ соответствует уширенный пик. Отметим, что разность энергий $E_c - E_\mu^* = 938.6018122\text{МэВ}$ (для с-кварка и антимюона) близка к сумме энергий $E_p + E_e = 938.7833217\text{МэВ}$ (для протона и электрона), где $E_p = 938.2723226\text{МэВ}$. Это указывает нам на необходимость и возможность описания дополнительных вкладов от нейтринного, адронного полей Хиггса в энергии активных объектов.

Классический распад нейтрона на пару протон-электрон и антинейтрино описываем выражениями

$$\begin{aligned} E_n &= (E_p + E_e) + n_{ra} \varepsilon_{vn}; \quad \varepsilon_{vn} = (\varepsilon_{HG}^2 + \Delta_{vn}^2)^{1/2}; \quad \Delta_{vn}^2 = z_{vn}(z_{vn} + 2)\varepsilon_{HG}^2; \\ \varepsilon_{vn} &= \varepsilon_{HG} + z_{vn} \varepsilon_{HG} = \psi_{vn} \varepsilon_{HG}; \quad \psi_{vn} = 1 + z_{vn}. \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь энергии покоя нейтрино $\varepsilon_{HG}=280.0460475\text{мэВ}$ [23, 24], нейтрона $E_n=946.7027435\text{МэВ}$. Из (29) находим энергию антинейтрино $\varepsilon_{vn}=284.3344848\text{мэВ}$, энергетическую щель $\Delta_{vn}=49.19665135\text{мэВ}$, параметры нейтринного поля $z_{vn}=0.015313329$, $\psi_{vn}=1.015313329$.

Учет вклада от адронного поля Хиггса выполним заменой энергии пары $(E_p + E_e)$ в (29) на энергию разности $E_c - E_\mu^*$ для с-кварка и антимюона. При этом энергия антинейтрино ε_{vn} заменяется на перенормированную энергию антинейтрино $\bar{\varepsilon}_{vn}$ и определяется из выражений

$$\begin{aligned} E_n &= (E_c - E_\mu^*) + n_{ra} \bar{\varepsilon}_{vn}; \quad \bar{\varepsilon}_{vn} = (\varepsilon_{HG}^2 + \bar{\Delta}_{vn}^2)^{1/2}; \quad \bar{\Delta}_{vn}^2 = \bar{z}_{vn}(\bar{z}_{vn} + 2)\varepsilon_{HG}^2; \\ \bar{\varepsilon}_{vn} &= \varepsilon_{HG} + \bar{z}_{vn} \varepsilon_{HG} = \bar{\psi}_{vn} \varepsilon_{HG}; \quad \bar{\psi}_{vn} = 1 + \bar{z}_{vn} = \psi_{vn}^* + 0.5n_{vn}; \quad n_{vn}^2 = \Omega_{\tau L}^*; \\ \bar{\varepsilon}_{vn} &= \varepsilon_{hv} + \varepsilon_{vn}^*; \quad \varepsilon_{hv} = 0.5n_{vn} \varepsilon_{HG}; \quad \varepsilon_{vn}^* = (\varepsilon_{HG}^2 + (\Delta_{vn}^*)^2)^{1/2} = \psi_{vn}^* \varepsilon_{HG}. \end{aligned} \quad (30)$$

Здесь параметр $n_{\nu n}=0.046008054$ из (11) описывает вклад от адронного поля Хиггса в энергию $\varepsilon_{h\nu}=6.442186838$ мэВ. На основе (30) находим перенормированные энергию антинейтрино $\bar{\varepsilon}_{\nu n}=290.8512992$ мэВ, энергетическую щель $\bar{\Delta}_{\nu n}=78.54100538$ мэВ, параметры поля $\bar{z}_{\nu n}=0.038583839$, $\bar{\psi}_{\nu n}=1.038583839$. При этом энергия $\varepsilon_{\nu n}^*=284.4091123$ мэВ, энергетическая щель $\Delta_{\nu n}^*=49.62614656$ мэВ, параметры поля $\psi_{\nu n}^*=1+z_{\nu n}^*$, $z_{\nu n}^*=\bar{z}_{\nu n}-0.5n_{\nu n}=0.015579812$ описывают другое состояние антинейтрино, по сравнению с состоянием из (29).

С учетом (29) находим барионные плотности Вселенной Ω_{b1} (основное состояние материи), Ω_{b2} (дырочное состояние материи) из выражений

$$\Omega_{b1}=(0.5-z_{\nu n})n_{\nu n}; \quad \Omega_{b2}=(0.5+z_{\nu n})n_{\nu n}; \quad \Omega_{b1}+\Omega_{b2}=n_{\nu n}. \quad (31)$$

Численные значения равны: $\Omega_{b1}=0.022299491$, $\Omega_{b2}=0.023708563$. При этом $\Omega_{b1}<\Omega_{b2}$, что подтверждает наличие двух состояний барионной материи из-за наличия антинейтринного поля Хиггса $z_{\nu n}$. Замена в (31) $z_{\nu n}$ на $z_{\nu n}^*$ из (30) приводит к другим значениям барионной плотности $\Omega_{b1}^*=0.02228723$, $\Omega_{b2}^*=0.023720824$. Отсюда следует, что барионная плотность Вселенной зависит от состояний антинейтринного поля. С другой стороны, в рамках нашей анизотропной модели (с учетом поляризации реликтового излучения) основной параметр $n_{\nu n}$ можно независимо определить из выражений

$$n_{\nu n}=|\chi_{ef}|\sin(\varphi_{0g})+\psi_{rc}+2\Omega_{0G}; \quad \Omega_{b1}=0.5n_{\nu n}-2n_{\tau L}\sin(\varphi_{0g}); \quad n_{\tau L}^2=\Omega_{\tau L}. \quad (32)$$

Здесь $|\chi_{ef}|=0.2504252$, $\psi_{rc}=0.04420725$, $\Omega_{0G}=4.99501253 \cdot 10^{-6}$ из [23, 24]. Значения Ω_{b1} из (32) и (31) совпадают и согласуются с барионной плотностью Вселенной 0.0223 из экспериментальных данных [19]. Отметим, что выражения (31) позволяют описать инверсные (при $z_{\nu n}<0$) состояния, состояния со сдвигами Ω'_{b1} , Ω'_{b2} или $\bar{\Omega}_{b1}$, $\bar{\Omega}_{b2}$ барионной плотности Вселенной

$$\Omega'_{b1}=\Omega_{b1}-\Omega_{\tau L}^*; \quad \Omega'_{b2}=\Omega_{b2}+\Omega_{\tau L}^*; \quad \bar{\Omega}_{b1}=\Omega_{b1}+\Omega_{\tau L}^*; \quad \bar{\Omega}_{b2}=\Omega_{b2}-\Omega_{\tau L}^* \quad (33)$$

из-за наличия вклада от $\Omega_{\tau L}^*$ при сохранении квантового числа $n_{\nu n}$. Численные значения равны: $\Omega'_{b1}=0.02018275$, $\bar{\Omega}_{b1}=0.024416232$.

Выражения (31) – (33) можно использовать для описания эффективных восприимчивостей $\chi_{\nu x}$ активных областей ($x=A, B, C, D, E$) корональных дыр на Солнце. В [15] для этих областей были измерены параметры N_{2x} , N_{1x} . Тогда на основе формул

$$\begin{aligned} \chi_{\nu x} &= N_{2x}/N_{1x}; \quad \chi_{bx} = \chi_{\nu x} + \Omega'_{b1}; \quad z_{bx} = (1 + \chi_{bx}^2)^{1/2} - 1 = 1 - (1 - \bar{\chi}_{bx}^2)^{1/2}; \\ \chi_{NA}^2 &= |\chi_{21} \cdot \chi_{12}| + 2\Omega_{0G}; \quad \varepsilon_{bA} = (\varepsilon_{HG}^2 + \Delta_{bA}^2)^{1/2}; \quad \bar{\varepsilon}_{bA} = (\varepsilon_{HG}^2 + \bar{\Delta}_{bA}^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

можно получить оценки для каждой из областей: $\chi_{\nu A}=0.172113056$, $\chi_{\nu B}=0.168974328$, $\chi_{\nu C}=0.17446386$, $\chi_{\nu D}=0.178992468$, $\chi_{\nu E}=0.160833624$. Из (34) независимо (на основе компонент восприимчивости χ_{21} , χ_{12} , постоянных a_T , a_λ из нашей анизотропной модели [23, 24]) находим χ_{NA} , строго совпадающую с $\chi_{\nu A}$.

Для восприимчивости со сдвигом находим $\chi_{bA}=0.192295806$, $z_{bA}=0.018321009$, $\bar{\chi}_{bA}=0.190542274$. Эти восприимчивости определяют характерные щели $\Delta_{bA}=\chi_{bA}\varepsilon_{HG}=53.85168042$ мэВ, $\bar{\Delta}_{bA}=\bar{\chi}_{bA}\varepsilon_{HG}=53.36061076$ мэВ (которым соответствуют эффективные температуры $T_{bA}=a_T\Delta_{bA}=39.48936887^\circ\text{C}$, $\bar{T}_{bA}=a_T\bar{\Delta}_{bA}=36.63980044^\circ\text{C}$) и энергии $\varepsilon_{bA}=285.1767736$ мэВ, $\bar{\varepsilon}_{bA}=285.0844498$ мэВ (которым соответствуют длины волн $\lambda_{bA}=a_\lambda/2\varepsilon_{bA}=2.173465943$ мкм, $\bar{\lambda}_{bA}=a_\lambda/2\bar{\varepsilon}_{bA}=2.174169813$ мкм) в энергетических спектрах нейтрино с ненулевой массой покоя.

Эти активные микрообъекты могут входить в состав солнечного и межгалактического ветров и оказывать влияние на различные физические, химические, биологические процессы на Земле и в Космосе.

Выводы. Для описания масс черных дыр, их связей с параметрами бозона Хиггса предложены модели на основе функций плотности распределения числа квантов в основном и возбужденном состояниях для реликтовых фотонов, и на основе функций плотности распределения интенсивности излучения.

Вблизи верхней границы масс предложено центральную область сверхмассивной черной дыры представлять как Бозе конденсат из черных дыр.

Введены различные состояния для черной дыры с промежуточной массой.

Получены оценки массы и радиуса центрального тела, расстояния от Солнца до сверхмассивной черной дыры в центре галактики Млечный путь, полуосей эллиптической орбиты звезды S2 (вращающейся вокруг центрального тела).

На основе модельных уравнений выполнено описание основных параметров релятивистского джета: скоростей, энергии, угловой ширины частиц джета.

Показано, что наличие поля Хиггса различной природы приводит к изменениям энергии покоя бозона Хиггса и энергий дырок (античастиц) для парных лептонов; появлению активных микрообъектов с различными энергиями и размерами; появлению асимметрии материи и антиматерии.

Предложена модель для классического распада нейтрона на пару протон-электрон и антинейтрино с ненулевой массой покоя. Показана возможность использования этой модели для описания тетракварков, барионной плотности Вселенной, которая зависит от состояний антинейтрино.

Полученные оценки параметров согласуются с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Penrose R. Gravitational collapse and space-time singularities / R. Penrose // Phys. Rev. Lett. – 1965. – No14(3). – P. 3-18.
2. Hawking S.W. The singularities of gravitational collapse and cosmology / S.W. Hawking, R. Penrose // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1970. – No 314. – P. 529-548.
3. Eckart A. Observations of stellar proper motions near the Galactic Centre / A. Eckart, R. Genzel // Nature. – 1996. – V. 383. – P. 415-417.
4. Measuring distance and properties of the Milky Way's central supermassive black hole with stellar orbits / A.M. Ghez, S. Salim, N.N. Weinberg et al. // The Astrophysical Journal. – 2008. – Vol. 689, N 2. – P. 1044-1062. – arXiv: 0808.2870v1. 2008.
5. Торн К.С. Черные дыры и складки времени. Дерзкое наследие Эйнштейна / К.С. Торн. – Москва, Физматлит, 2007. – 614 с.
6. Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger / B.P. Abbott, R. Abbott, T.D. Abbott et al. // Phys. Rev. Lett. – 2016. – V. 116. – Art. no 061102, 16 p.

7. Observation of Gravitational Waves from a Binary Neutron Star Inspiral / B.P. Abbott, R. Abbott, T.D. Abbott et al. // Phys. Rev. Lett. – 2017. – V. 119. – Art. no 161101, 18 p.
8. Abramov V.S. Gravitational Waves, Relic Photons and Higgs Boson in a Fractal Models of the Universe / V.S. Abramov // C.H. Skiadas and I. Lubashevsky (eds.), 11th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG, 2019. – P. 1-14.
9. Abramov V.S. Superradiance of Gravitational Waves and Relic Photons from Binary Black Holes and Neutron Stars / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. – 2019. – No 83(3). – P. 364-369.
10. Abramov V.S. Super-nonradiative states in fractal quantum systems / V.S. Abramov // XIII International Workshop on Quantum Optics (IWQO-2019). EPJ Web of Conferences. – 2019. – P. 220-221.
11. Abramov V.S. Supernonradiative states, neutrino and Higgs Boson in fractal quantum systems / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. – 2020. – No 84(3). – P. 284-288.
12. Abramova O.P. Effect of Ordering of Displacement Fields Operators of Separate Quantum Dots, Elliptical Cylinders on the Deformation Field of Coupled Fractal Structures / O.P. Abramova, A.V. Abramov // C.H. Skiadas and I. Lubashevsky (eds.), 11th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG, 2019. – P. 15-27.
13. Abramova O.P. Coupled Fractal Structures with Elements of Cylindrical Type / O.P. Abramova, A.V. Abramov // C.H. Skiadas and Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG, 2020. – P. 15-26.
14. Relativistic X-ray jets from the black hole X-ray binary MAXI J1820+070 / M. Espinasse, S. Corbel, Ph. Kaare et al. // arXiv:2004.06416v1 [astro-ph.HE]. – 10 p.
15. Is the High-Resolution Coronal Imager Resolving Coronal Strands? Results from AR 12712 / T. Williams, R.W. Walsh, A.R. Winebarger et al. // The Astrophysical Journal. – 2020. – 892:134. – 13 p.
16. The ATLAS Collaboration / CERN. Evidence for Higgs boson decays to a low-mass dilepton system and a photon in pp collisions at $\sqrt{s}=13\text{TeV}$ with the ATLAS detector. ATLAS-CONF-2021-002. – 1st February 2021.
17. The asymmetry of antimatter in the proton / J. Dove, B. Kerns, R.E. McClellan et al. // Nature. – 2021. – No 590. – P. 561-565.
18. An Liupan. Latest results on exotic hadrons at LHCb / Liupan An // CERN-LHC seminar, June 16th 2020.
19. The baryon density of the Universe from an improved rate of deuterium burning / V. Mossa, K. Stöckel, F. Cavanna et al. // Nature. – 2020. – No 587. – P. 210-213.
20. Hooper D. The empirical case for 10-GeV dark matter / D. Hooper // arXiv:1201.1303v1 [astro-ph.CO]. – 18 p.
21. The Event Horizon Telescope Collaboration. First M87 Event Horizon Telescope Results. VII. Polarization of the Ring // The Astrophysical Journal Letters. – 2021. – 910:L12. – 48 p.
22. The Event Horizon Telescope Collaboration. First M87 Event Horizon Telescope Results. VIII. Magnetic Field Structure near The Event Horizon // The Astrophysical Journal Letters. – 2021. – 910:L13. – 43p.
23. Abramov V.S. Active Femto- and Nano-Objects in Relation to the Solar and Interstellar Winds in Anisotropic Models / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – No 84(12). – P. 1505-1510.
24. Abramov V.S. Active Nanoobjects, Neutrino and Higgs Boson in a Fractal Models of the Universe / V.S. Abramov // C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG? 2020. – P. 1-14.

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

BLACK HOLES, RELATIVISTIC JETS, CORONAL HOLES IN THE SUN, ACTIVE MICROOBJECTS IN FRACTAL MODELS

V.S. Abramov

The relationships between the base parameters of the Higgs boson and the parameters of black holes are established. Based on the distribution density functions of the number of quanta in the ground and excited states for relic photons, a lower mass estimate for a supermassive black hole is obtained. Based on the density

distribution functions of the radiation intensity, an estimate of the mass near the upper boundary is obtained. The description of the central region of a supermassive black hole is made in terms of Bose condensate from black holes. Various states for a black hole with an intermediate mass are introduced. The following estimates have been made: masses for light black holes, binary and supermassive black holes; the velocities of motion of relativistic jets (emissions of matter); widths of active regions of coronal holes on the Sun; a number of parameters of active microobjects. These estimates are consistent with experimental data.

Keywords: black holes, Bose condensate from black holes, Higgs boson, relic photons, relativistic jets, coronal holes on the Sun, active microobjects.

Абрамов Валерий Сергеевич

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник;
ГУ «Донецкий физико-технический институт
имени А.А. Галкина», г. Донецк, ДНР.
E-mail: vsabramov2018@gmail.com

Abramov Valeriy Sergeevich

Candidate of Physics and Mathematical Sciences,
Senior Research Officer,
SE “Donetsk Institute for Physics and Engineering
named after A.A. Galkin”, Donetsk, DPR.
E-mail: vsabramov2018@gmail.com

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЗДУШНОЙ СВЧ-ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2021. *Н.В. Сорока, К.А. Корсунов*

Произведен расчет электродинамических характеристик СВЧ-плазмы, получаемой в волноводно-резонаторной системе СВЧ-плазматрона частотой $\nu = 2450$ МГц, и мощностью $P = 800$ Вт. Результаты расчета показали, что воздушная СВЧ-плазма в заданной системе должна обладать температурой T в пределах $4200 \div 5500$ К, а пороговые потоки электромагнитной энергии для поддержания плазмы должны быть порядка 20 кВт/м². Приведены зависимости от температуры: эффективной частоты столкновений частиц, высокочастотных проводимости и диэлектрической проницаемости, показателей преломления и затухания, длины поглощения электромагнитной волны, коэффициента отражения волны от плазмы, получаемого и проникающего потоков электромагнитной энергии.

Ключевые слова: СВЧ-плазма; разряд; волна; воздух; электродинамический; параметр; зависимость.

Введение. Сложность процессов, происходящих внутри СВЧ-плазматрона обусловлена большим количеством факторов, влияющих на плазменное образование, среди которых: геометрия устройства, рассеяние волны на плазме, взаимодействие заряженных частиц в плазме, а также с электрическим и магнитным полем [1]. Для установления основных параметров и особенностей СВЧ-плазмы, рассмотрим одномерную модель, в которой плоская электромагнитная волна проходит через плоскую прозрачную диэлектрическую стенку и набегаёт на плазменное образование. В плазме выделяется тепло, которое выносится к стенке теплопроводностью и поддерживает стационарное состояние.

Целью настоящей работы является определение электродинамических характеристик воздушной плазмы при атмосферном давлении получаемой в волноводно-резонаторной системе СВЧ-плазматрона, а также выявление зависимостей параметров СВЧ-плазмы от температуры.

Результаты исследования. В рамках одномерной модели, плоская электромагнитная волна набегаёт на плазменное образование, при этом в глубине плазмы температура T стремится к постоянному значению. В СВЧ-плазме существенны эффекты волнового характера – интерференция, отражение, затухание электромагнитной волны. Температура T , находится из уравнения баланса энергии [2], которое справедливо как для СВЧ, так и для ВЧ разряда:

$$S_0(1 - \rho_R) = \kappa \left(\frac{2kT^2}{I} \right) \mu_\omega, \quad (1)$$

где S_0 – поток электромагнитной энергии в падающей волне, который задается мощностью СВЧ-генератора; I – потенциал ионизации; μ_ω – коэффициент поглощения волны в плазме; κ – коэффициент теплопроводности среды; ρ_R – коэффициент отражения волны, нормально падающей из вакуума на резкую границу однородной среды.

Для расчетов примем [3]: мощность магнетрона $P = 800$ Вт, частоту электромагнитного поля $f = 2.45$ ГГц, сечение волновода $S = 0,09 \times 0,045$ м. Длина электромагнитной волны составляет $\lambda_0 = 0,122$ м. Коэффициент отражения волны определяется зависимостью:

$$\rho_R = \frac{(n-1)^2 + \beta^2}{(n+1)^2 + \beta^2},$$

где n – показатель преломления; β – показатель затухания волны. Показатели преломления и затухания задаются формулами, полученными в [2] и преобразованными в систему СИ при помощи уравнений из [4]:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}\right)^2}}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}\right)^2}}{2}},$$

где ε – высокочастотная диэлектрическая проницаемость плазмы, σ – высокочастотная проводимость плазмы. Для определения данных параметров будем использовать адиабатическое приближение, т.е. считать ионы неподвижными и не учитывать их вклад в токи проводимости и поляризацию, а также опустим влияние электронов, связанных в ионах и молекулах, так как при значительной ионизации вклад молекулярной части в объемную поляризуемость плазмы крайне мал. Тогда высокочастотные проводимость σ и диэлектрическая проницаемость ε будут определяться формулами [5]:

$$\sigma = \frac{e^2 n_e v_m}{m_e (\omega^2 + v_m^2)}, \quad (2)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e (\omega^2 + v_m^2)}, \quad (3)$$

где v_m – эффективная частота столкновений. Для расчета параметров в формулах (2) и (3) осталось задать значение эффективной частоты столкновений v_m , которая определяется по формуле [6], справедливой для столкновений электронов с молекулами в газе:

$$v_m = N \bar{v} \sigma_{tr}, \quad (4)$$

где N – концентрация частиц в газе, в данном случае в воздухе, $\bar{v}$ – относительная скорость электронов, σ_{tr} – транспортное сечение.

В воздухе при энергиях электронов $\varepsilon = 1 \div 10$ эВ, которые характерны для разрядов, транспортные сечения на 1–10 % меньше истинных, что позволяет получить удовлетворительное теоретическое описание процесса. В плазменных взаимодействиях определяющую роль играют кулоновские силы, в связи с чем столкновения частиц в плазме можно считать кулоновскими. При кулоновских столкновениях, величина транспортного сечения рассеяния электронов [7] равна:

$$\sigma_{tr} = 2\pi b_0^2 \ln \Lambda,$$

где b_0 – расстояние ближнего взаимодействия, то есть такое расстояние, на котором удвоенная кинетическая энергия относительного движения частицы равна потенциальной энергии взаимодействия, а $\ln \Lambda$ – кулоновский логарифм, определяемый из условия:

$$\ln \Lambda = \ln \frac{R_D}{b_0}, \quad (5)$$

где R_D – радиус Дебая, который для равновесной плазмы находится по формуле:

$$R_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{2Ne^2}}, \quad (6)$$

а величина b_0 , с учетом средней кинетической энергии движения электронов может быть определена как:

$$b_0 = \frac{e^2}{12\pi\varepsilon_0 kT}, \quad (7)$$

С учетом формул (6) и (7), формула (5) для определения кулоновского логарифма примет вид:

$$\ln \Lambda = \ln \frac{12\pi(\varepsilon_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2Ne^3}}.$$

Значения $\ln \Lambda$ для диапазона температур, характерного для СВЧ-плазмы, а также указанного в табл. 1 равны соответственно: $\ln \Lambda_1 = 9,206$, $\ln \Lambda_2 = 8,462$, $\ln \Lambda_3 = 7,813$, $\ln \Lambda_4 = 7,236$, $\ln \Lambda_5 = 6,59$. Имея значения кулоновского логарифма для указанных температур, можно определить величину эффективного сечения. Распределение электронов по скоростям считаем Максвелловским, т.е.:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Для расчета эффективной частоты столкновений ν_m (4) в установленном диапазоне температур все зависимости определены. Вернемся к неуставленным величинам в формуле (1). Потенциал ионизации I , демонстрирующий количество энергии, которую необходимо затратить чтобы вырвать электрон из молекулы, определен в [2], и равняется для кислорода $I_{O_2} = 12,2$ эВ, а для азота $I_{N_2} = 15,6$ эВ. А коэффициент поглощения волны в вакууме μ_ω определяется по формуле из [2], преобразованной в систему СИ при помощи уравнений из [4]:

$$\mu_\omega = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 n c}.$$

Данный коэффициент показывает, что энергия волны диссипируется у поверхности слоя толщиной порядка $l_\omega = \mu_\omega^{-1}$. По аналогии с ВЧ-разрядом и электродуговым разрядом, баланс энергии в таком слое определяется равенством, получаемым из определения коэффициента отражения волны и формулы (1):

$$S_1 = \kappa \frac{2kT^2}{Il_\omega},$$

в котором S_1 демонстрирует часть потока электромагнитной энергии, которая затрачивается на поддержание плазменного образования (рис. 1). Коэффициенты теплопроводности воздуха κ при различных температурах взяты из таблицы в [8]. Общий потенциал ионизации воздуха может быть рассчитан как среднее значение потенциалов кислорода и азота с учетом их концентраций:

$$I = 0,22I_{O_2} + 0,78I_{N_2}.$$

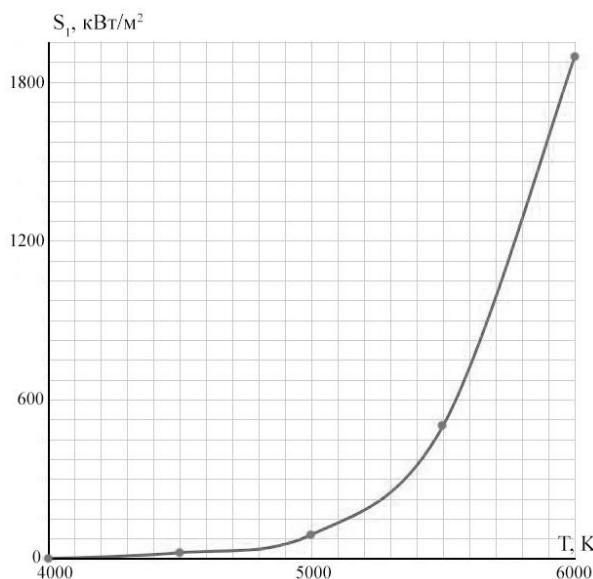


Рис. 1. График зависимости потока затрачиваемой на поддержание СВЧ-плазмы электромагнитной энергии от температуры

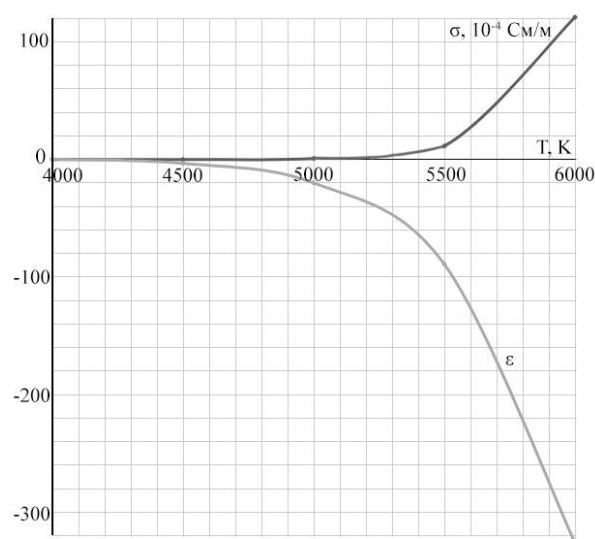


Рис. 2. График зависимости потока высокочастотных проводимости и диэлектрической проницаемости от температуры

Тогда средний потенциал ионизации воздуха равен $I = 14,852 \text{ эВ} = 2,38 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$. Используя все известные параметры и формулы, а также результаты полученные в статье [8] рассчитаем и занесем в табл. 1 и 2 электродинамические характеристики воздушной плазмы, получаемой в СВЧ-плазматроне при атмосферном давлении, необходимые для поддержания различных температур.

Таблица 1

T, K	$n_e, \text{м}^{-3}$	$\sigma_{tr}, 10^{-17} \text{м}^2$	$\nu_m, 10^7 \text{с}^{-1}$	$\sigma, 10^{-4} \text{См/м}$	ϵ	n	β	$l_\omega, \text{м}$
4000	$5,04 \cdot 10^{16}$	11,182	0,222	0,133	0,323	0,568	$9 \cdot 10^{-6}$	113,3
4500	$3,17 \cdot 10^{17}$	8,121	1,074	4,046	-3,26	0,0008	1,8	0,0052
5000	$1,59 \cdot 10^{18}$	6,074	4,245	80,208	-20	0,0066	4,47	0,0022
5500	$6,7 \cdot 10^{18}$	4,649	14,358	1143,08	-89	0,0445	9,43	0,001
6000	$2,44 \cdot 10^{19}$	3,558	41,795	12109,9	-326	0,246	18,06	0,0005

Таблица 2

T, K	ρ_R	$\kappa, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$	$S_1, \text{кВт/м}^2$	$S_0, \text{кВт/м}^2$
4000	0,0759	0,62	0,001	0,0011
4500	0,9992	0,509	22,986	28732
5000	0,9987	0,718	90,504	69618
5500	0,9982	1,287	501,64	278690
6000	0,9969	2,272	1897	611940

При уменьшении температуры плазмы T , резко увеличивается длина поглощения электромагнитной волны l_ω . При превышении значением l_ω радиуса разрядного столба плазмы R , на поддержание «прозрачной» для электромагнитной волны плазмы необходимы все возрастающие мощности, а соответствующие состояния будут неустойчивы. А с ростом температуры плазмы увеличивается отражение электромагнитной волны. Таким образом, температура факела СВЧ-плазмы, получаемой в СВЧ-плазматроне при частоте 2,45 ГГц, находится в диапазоне 4200–5500 К.

Выводы. В работе получены значения электродинамических параметров СВЧ-плазмы при атмосферном давлении и значениях температур от 4000 К до 6000 К, а также зависимости от температуры таких электродинамических характеристик плазмы, как: эффективная частота столкновений ν_m , высокочастотная проводимость ε , высокочастотная диэлектрическая проницаемость σ , показатель преломления n , показатель затухания β , длина поглощения электромагнитной волны l_ω , коэффициент отражения волны от плазмы ρ , а также потоки электромагнитной энергии – получаемый S_0 , и проникающий S_1 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mehdizadeh M. Plasma applicators at RF and microwave frequencies – Microwave / M. Mehdizadeh // RF Applicators and Probes. – 2-nd ed. – Elsevier, 2015 – P. 335–363.
2. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. – 2-е изд. – М.: Наука, 1992. – 536 с.
3. Корсунов К.А. Расчет геометрических размеров маломощного СВЧ-плазматрона атмосферного давления / К.А. Корсунов, Н.В. Сорока // Вестник Луганского государственного университета им. В. Даля – 2020. – № 3. – С. 50–56.
4. Матвеев А.Н. Электричество и магнетизм: Учеб. пособие / А.Н. Матвеев. – М.: Высш. школа, 1983. – 463 с.
5. Франк-Каменецкий Д.А. Лекции по физике плазмы / Д.А. Франк-Каменецкий. – 2-изд. – М.: Атомиздат, 1968. – 288 с.
6. Никеров В.А. Физика для вузов. Механика и молекулярная физика / В.А. Никеров. – М.: Дашков и К, 2012. – 452 с.
7. Смирнов Б.М. Введение в физику плазмы / Б.М. Смирнов. – М. Наука, 1982. – 224 с.
8. Михеев М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. – М.: Энергия, 1977. – 344 с.
9. Сорока Н.В. Влияние температуры на концентрации заряженных частиц в СВЧ-плазме атмосферного давления / Н.В. Сорока, К.А. Корсунов // Вестник Луганского государственного университета им. В. Даля – 2020. – №10 (40). – С. 156-160.

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

CALCULATION OF ELECTRODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ATMOSPHERIC PRESSURE AIR MICROWAVE PLASMA

N.V. Soroka, K.A. Korsunov

The calculation of the electrodynamic characteristics of the microwave plasma obtained in the waveguide-resonator system of the microwave plasmatron with a frequency $\nu = 2450$ MHz and a power of $P = 800$ W. The calculation results showed that the air microwave plasma can have a temperature T from 4200 K to 6000 K, and the threshold fluxes of electromagnetic energy S for maintaining the plasma should exceed 15 kW / m². The temperature dependences of the following parameters were revealed: effective collision frequency, high-frequency conductivity and dielectric constant, refractive indices and damping, electromagnetic wave absorption length, wave reflection coefficient from plasma, received and penetrating electromagnetic energy fluxes.

Keywords: microwave, plasma, discharge, wave, air, electrodynamic, parameter, dependence..

Сорока Никита Владимирович

аспирант, ассистент кафедры физики ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный университет имени Владимира Даля», г. Луганск, ЛНР.
E-mail: nsw7@ya.ru

Soroka Nikita Vladimirovich

Physics Department Assistant, graduate student of the Department of Mechanical Engineering Technology and Engineering Consulting, SE EPE «Lugansk Vladimir Dahl State University», Lugansk, LPR.

Корсунов Константин Анатольевич

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный университет имени Владимира Даля», г. Луганск, ЛНР.

Korsunov Konstantin Anatolievich

Doctor of Technical Sciences, professor of the department of physics, SE EPE «Lugansk Vladimir Dahl State University», Lugansk, LPR.

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 541.124+547.223+547.781

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИНТЕЗЕ КОВАЛЕНТНОСВЯЗАННЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. I. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИМИДАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА

© 2021. *О.М. Заречная, В.А. Михайлов*

Рассмотрены роль и структура интермедиатов и побочных продуктов взаимодействия алкилимидазолов с алкилгалогенидами. Геометрия, энергетические характеристики, распределение электронной плотности ключевых структур рассчитаны методом функционала плотности в приближении B3LYP/dgdzvp. На основании полученных результатов и анализа существующих синтетических стратегий предложены и апробированы схемы синтеза бис-имидазолиевых солей, обеспечивающие получение высокочистых соединений для физико-химических исследований относительно простыми и эффективными способами, в соответствии с принципами дружественной к окружающей среде «зеленой» химии.

Ключевые слова: имидазол; реакция Меншуткина; нековалентные взаимодействия; функционал плотности; B3LYP/dgdzvp; диимидазолиевые соли; синтез без растворителя; «зеленая» химия.

Введение. Ядро имидазола известно склонностью к разнообразным нековалентным взаимодействиям [1, 2], при этом длинноцепочечные алкильные заместители в ядре создают дополнительные возможности для спонтанной ассоциации; поэтому имидазол и его производные всегда представляли интерес для биомедицинских исследований [3, 4] и как исходные структуры для создания новых материалов [5]. Для этих целей синтезировано огромное количество производных имидазола и солей имидазолия, что отражено в большом количестве оригинальных статей, обзоров [6–9] и монографий [10]. Сравнительно мало изученными остаются бис-имидазолиевые соли (БИС), хотя эти соединения проявляют ряд интересных свойств, открывающих возможность их широкого практического применения [3, 11]. Среди них выявлены сурфактанты с низкими значениями критических концентраций мицеллообразования [12, 13], способствующие извлечению тяжелой нефти из природных резервуаров [14]; ионные жидкости [15], стабилизаторы наночастиц [16], экстрагенты для сильноокислых сред [17], ингибиторы коррозии [18], абсорберы углекислого газа [19], потенциальные неподвижные фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии [20], люминесцентные сенсоры ионов тяжелых металлов [21], соединения с выраженной бактерицидной, фунгицидной и цитостатической активностью [22]. Совокупность свойств открывает возможность использования БИС как платформы для создания на их основе новых материалов и разработки новых лекарственных средств. Реализация этих возможностей предполагает создание широкого набора разнообразных БИС и детальное изучение их свойств. Синтез соединений ряда имидазола в целом хорошо изучен и, как правило, не представляет непреодолимых трудностей. Небольшие затруднения возникают в специальных случаях, например, при синтезе БИС с длинноцепочечными алкильными заместителями (ДБИС) для изучения поверхностной активности растворов; для таких исследований требуются высокочистые

соединения [13], в отличие от чисто технических приложений. Существующие методы синтеза производных имидазола энергозатратны, требуют жестких условий проведения [9], сопряжены с использованием больших количеств растворителей и вспомогательных реагентов, что неизбежно сопровождается накоплением значительных количеств побочных продуктов. Это может быть одной из причин недостаточно высокой чистоты конечных продуктов; кроме того, это идет вразрез с современными концепциями «зеленой химии» и «экономии атомов» [3, 23, 24].

Можно констатировать, что в синтезе бис-имидазолиевых солей как объектов физико-химического исследования существует ряд задач, требующих разрешения для дальнейшего успешного развития [9]; есть нерешенные задачи и в синтезе алкилимидазолов [25]. Целью настоящей работы было проанализировать существующие схемы синтеза алкилимидазолов и полиметиленовых производных бис-имидазолиевых солей с точки зрения существующих теоретических представлений, выделить слабые звенья, и предложить рациональные способы синтеза высокочистых продуктов с учетом существующих представлений о высокопроизводительном синтезе и механизмах используемых превращений.

Экспериментальная часть. Спектры ^1H записаны на спектрометре Bruker Avance II (9.4T; 400 МГц для протонов, при температуре 24 °C, в DMSO- d_6 или CDCl_3 , внутренний стандарт – тетраметилсилан. Спектры ИК записаны на спектрометре Specord IR 75. Температуры плавления определены с помощью нагревательного столика Бюэтиуса (для высокоплавких соединений), или медленным нагреванием переохлажденного образца (объем ~10 мл) до состояния, когда объемы жидкой и твердой фазы приблизительно одинаковы.

Расчет геометрии и волновых функций молекул и комплексов для вакуума и среды метанола выполнен в пакете ORCA 4.2.1 [26–28] в рамках теории функционала плотности (DFT) с оптимизацией всех переменных, без ограничений по симметрии. Применяли гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP и полноэлектронный валентно-расщепленный базис с добавлением поляризационных функций DGAUSS-DZVP (Valence Double Zeta + Polarization) [29], оптимизированный для DFT-расчетов соединений с тяжелыми атомами (версия 0, получена из базы данных базисных наборов [30, 31]). Влияние растворителя учитывалось в рамках континуальной модели сольватации SMD (Solvation Model of Density) [32]. Соответствие найденных равновесных структур истинным минимумам на поверхностях потенциальной энергии подтверждалось расчетом гармонических колебательных частот (отсутствие отрицательных значений). Все полученные результаты относятся к стандартным условиям (298 К, 1 атм). Энергии комплексообразования вычисляли как разницу полных энергий комплекса и суммы энергий несвязанных молекул в их равновесной геометрии. Расчет распределения молекулярного электростатического потенциала (далее МЭП), критических точек связывания и путей связывания в рамках концепции «атом в молекуле» Бэйдера [33–36] проведен в пакете Multiwfn v.3.8 [37, 38]. В соответствии со сложившейся традицией, МЭП рассчитан для изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е. (атомных единиц; 1 а.е. = $e \times \text{бор}^{-3}$), и приведен в ккал/моль, величины максимальных положительного и отрицательного потенциалов обозначены как $V_{\text{S,max}}$ и $V_{\text{S,min}}$.

Анализ существующих синтетических схем. Схемы синтеза имидазолиевых солей хорошо разработаны [11], среди них встречаются весьма изощренные [4, 39]. На их фоне задача синтеза полиметиленовых производных бис-имидазолиевых солей выглядит одной из простейших: исходя из легкодоступного имидазола, получить БИС.

Обычно задачу разбивают на два этапа: 1) получение 1-алкилимидазола реакцией с алкилгалогенидом, 2) «сшивка» двух молекул 1-алкилимидазола с помощью α,ω -дигалогеналкана. Реже встречается обратная последовательность действий, когда на первом этапе получают α,ω -бис-имидазолилалкан [40–42], который затем кватернизируют по терминальному азоту подходящим галогеналканом. Операцию замены противоиона (если требуется) проводят на последнем этапе [39]. Взаимодействие имидазола с галогеналканами протекает достаточно интенсивно, единственное осложнение заключается в наличии двух реакционных центров – «пиридинового» и «пиррольного». Считается, что реакционная способность «пиридинового» азота много выше, чем «пиррольного» [42], однако при алкилировании «пиррольный» атом азота становится «пиридиновым». Как следствие, при взаимодействии имидазола с алкилгалогенидом всегда получается смесь моно-алкилимидазола с диалкилимидазолиевой солью, и разделение этой смеси требует значительных затрат времени и реагентов. Известны попытки обойти это препятствие, например, проведением реакции в большом избытке имидазола [14, 43] медленным прибавлением алкилгалогенида к раствору; однако процедура очистки обременительна, и выход целевого продукта невелик (31 %, [43]). В спектре ПМР 1-октилимидазола, полученного таким способом [14] (см. далее раздел **Синтез**), примеси отчетливо видны. Гораздо чаще встречаются две другие схемы (стратегии) получения моно-алкилимидазола: 1) защита «пиррольного» азота – снятие защиты, 2) переполяризация (*umprölung*). Рассмотрим обе схемы.

Первая стратегия предполагает проведение нескольких стадий: 1) защита «пиррольного» азота, 2) кватернизация «пиридинового» азота требуемым алкилом, 3) снятие защиты и выделение целевого алкилимидазола (схема 1).

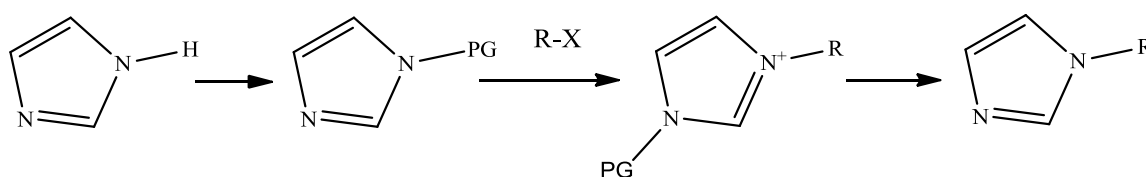


Схема 1. Синтез алкилимидазолов через стадию защиты пиррольного азота (PG – защитная группа).

Концепция защиты – одна из фундаментальных в синтетической органической химии [44]. В ряду имидазола она хорошо проработана [45]: испытано множество защитных групп (PG), отработаны условия постановки и снятия защиты. Одним из популярных приемов является алкилирование по Михаэлю [46]. Условия реакции Михаэля применительно к производным имидазола и его аналогам хорошо изучены [47, 48]. В современных вариантах все три стадии проводят в одном сосуде. Удобный реагент для алкилирования имидазола по Михаэлю – акрилонитрил [12, 15].

Таблица 1

Условия синтеза алкилимидазолов по схеме предварительной защиты

R (алкил)	Синтез Михаэля (реакция с акрилонитрилом)	Реакция с алкилбромидом	Гидролиз/снятие защиты	Ссылка
C14	MeOH/N ₂ /60 °C/6 ч	80 °C/7 ч	Вода/NaOH/CHCl ₃ / >1 ч	[15]
C8, C12	MeOH/N ₂ /45 °C/5 ч	60 °C/ИПС/8 ч	Вода/NaOH/CHCl ₃ /5 ч	[41]
C10, 12, 14	MeOH/N ₂ /55–60 °C/8 ч	60–65 °C/ИПС/24 ч	Вода/NaOH/CHCl ₃ /3 ч	[12]

Выход алкилимидазола указан только в одном источнике (92,8 % [15]). Реакция имидазола с акрилонитрилом протекает небыстро (несколько часов), реакция с алкилгалогенидом – также несколько часов, снятие защиты – несколько часов. В целом процесс занимает несколько рабочих дней. Надо также иметь в виду, что

алкилирование по Михаэлю – реакция обратимая [47, 48], и хотя обычно равновесие в случае акцепторных заместителей при двойной связи сдвинуто в сторону продуктов, в какой степени оно сдвинуто в случае имидазола, в синтетических работах не обсуждается. Между тем, наличие свободного (незащищенного) имидазола в реакционной массе может приводить к получению продукта бис-алкилирования, чем зачастую пренебрегают при неответственных синтезах для технических нужд. Содержание основного вещества в сыром продукте в цитированной литературе не обсуждается; судя по выходу в последующих стадиях, оно достаточно высокое, чтобы не заниматься дополнительной очисткой. Во всех цитированных работах реакцию с акрилонитрилом проводили в среде инертного газа.

Стратегия переполяризации (*umpolung*) предполагает превращение менее активного пиррольного центра в более активный N-анион (т.е. перевод имидазола в имидазолид, схема 2), и последующее алкилирование:

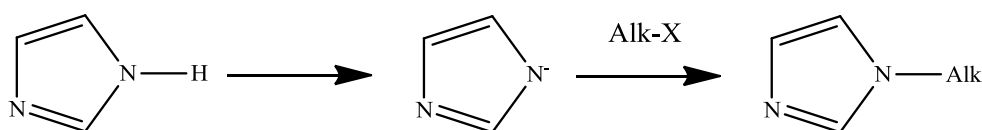


Схема 2. Синтез алкилимидазолов через имидазолид-анион.

Технически эта схема может быть реализована множеством способов, с использованием различных депротонирующих агентов (оснований), растворителей, в двухфазных системах и без растворителя. Наиболее подробно описанные в литературе подходы систематизированы в табл. 2.

Таблица 2

Условия синтеза алкилимидазолов через имидазолид-анион

R	Синтез имидазолида	Алкилирование	Выделение	Выход, %	Ссылка
C12	NaN/диоксан	90 °C/48 ч	Экстракция дихлорметаном/перегонка в вакууме	90	[16]
C18	EtOH/EtONa	78 °C/24 ч	Экстракция ТГФ, затем гексаном	67	[20]
C8, C10, C12, C14, C16	NaOH/ДМСО	25 °C/6 ч	Экстракция хлороформом	87,9–88,9	[49]
C10, C16	KOH/K ₂ CO ₃ /Bu ₄ NBr	50 °C/3 мин/MW	Экстракция дихлорметаном	80; 90	[51]
C8, C10, C12	NaOH/ТГФ	65 °C/2 дня	Экстракция дихлорметаном	не указан	[50]
C6, C8, C10, C12, C14, C16	KOH/ДМСО	25 °C/> 6 ч	Экстракция хлороформом/ флэш-хроматография/EtOAc	79,6–84,6	[52]

Как видно из этого краткого обзора, алкилирование имидазолид-аниона можно провести в весьма широком диапазоне условий. Выбор такого пути вполне понятен из сравнения нуклеофильной реакционной способности имидазола и его аниона, для которых разница в реакционной способности превышает $1 \cdot 10^4$ [53]. Имидазол сравнительно легко депротонируется даже в воде (pK 14,44 [54]), но для этого требуются высокие концентрации щелочи. При этом вклад гидролиза алкилгалогенида может стать существенным, да и скорость алкилирования в воде намного ниже чем в ДМСО [53]. По приведенным в литературе данным, алкилирование имидазолид-аниона

проводили в разных растворителях – спиртах, эфирах, диметилсульфоксиде, причем синтез имидазолид-аниона в ДМСО проводили реакцией толуольного раствора имидазола с водным раствором щелочи, с последующей отгонкой воды в виде азеотропа [40, 41]. Невзирая на огромную разницу в реакционной способности имидазола и имидазолид-аниона [53], алкилирование имидазолид-аниона все равно проводили как многочасовое нагревание. Выходы целевого алкилимидазола во всех работах указаны достаточно высокие, строение продуктов подтверждено данными ЯМР-спектроскопии, температуры плавления/кипения не приведены; изредка указан внешний вид – светло-желтые жидкости [49] или желтоватое твердое вещество [51].

Получение бис-имидазолиевых солей из моно-алкилимидазолов характеризуется меньшим набором приемов; это всегда взаимодействие α,ω -дигалогеналканов с 1-алкилимидазолами (схема 3; М – спейсер) в спиртах (этиловый, изопропиловый) или полярных апротонных растворителях (ацетонитрил, диметилформамид), в среде инертного газа (азота).

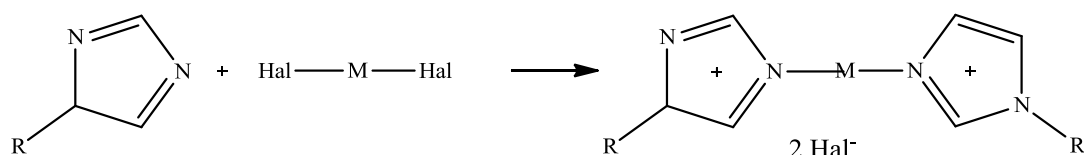


Схема 3. Синтез бис-имидазолиевых солей из моно-алкилимидазолов

Условия синтеза некоторых бис-имидазолиевых солей приведены в табл.3.

Таблица 3

Условия синтеза бис-имидазолиевых солей с коротким полиметиленовым мостиком

R	Спейсер, противоион	Условия алкилирования	Способ выделения	Выход, %	Ссылка
C14,	-(CH ₂) ₄ -, Br ⁻	MeCN/N ₂ /80 °C/4 дня + 90 °C/6 ч	Промывка этилацетатом	90,4	[15]
C10, C12, C14,	-(CH ₂) ₄ -, Br ⁻	ИПС/N ₂ /60-65 °C/24 ч	Отгонка, перекристаллизация	не указан	[12]
C8, C10, C12, C14	-(CH ₂) ₃ -, Br ⁻	MeCN/N ₂ /70-80 °C/2 дня	Отгонка, перекристаллизация	не указан	[50]
C8, C10, C12, C14, C16;	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -, Cl ⁻	ДМФА/N ₂ /120 °C/28 ч	Отгонка, промывка этилацетатом+CHCl ₃	52,3 – 75,0	[49]
C10, C14,	-(CH ₂) ₄ -, Br ⁻	ИПС/N ₂ /60 °C/60 ч	Промывка этилацетатом	92,4; 93,3	[52]
C10, C12, C14,	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -, Cl ⁻	ДМФА/N ₂ /120 °C/28 ч	Перекристаллизация EtOAc+CHCl ₃	не указан	[56]
C8	-(CH ₂) ₄ -, Br ⁻	не указан	не указан	не указан	[14]

Как видно из приведенных данных, синтез даже дибромидов требует значительного времени и жестких условий. Универсального способа очистки бис-имидазолиевых солей, по-видимому, не существует.

Предложения по оптимизации синтеза.

Длинноцепочечные алкилимидазолы. Из анализа приведенных выше данных ясно, что улучшения в синтезе моноалкилимидазолов – это сокращение времени синтеза и получение более чистого продукта, желательно простым путем. Достичь этого можно применением уже известных сведений о генерировании анионной формы

имидазола и ее реакционной способности. Известно, что имидазол легко депротонируется в ДМСО; в этом же растворителе отмечена наибольшая скорость реакции имидазолид-аниона с углеродными электрофилами [53]. Примеры использования ДМСО как среды для алкилирования имидазола описаны в литературе [49, 52]. Дальнейшие улучшения (предложенные в этой статье) носят технологический характер и направлены на уменьшение вклада побочных процессов (гидролиз, диалкилирование целевого моноалкилимидазола).

Дибромиды бис-имидазолия. Ситуация с дикатионными солями не столь проста. В большинстве цитированных источников строение конечных продуктов подтверждено с использованием комплекса современных методов исследования (ИК, ЯМР, элементный анализ, МС), и сомнений не вызывает. Температуры плавления приводятся нечасто, и, как правило, они не совпадают. Нужно иметь в виду, что бис-имидазолиевые соли склонны претерпевать ряд фазовых переходов при изменении температуры (см., напр., [49]); как следует из данных дифференциальной сканирующей калориметрии [49, 15], переход может быть растянут во времени и в температурном диапазоне. В этих условиях регистрируемая визуально температура плавления перестает быть простым и надежным индикатором чистоты и индивидуальности продукта, как это принято считать для многих органических веществ. В относительно новой области исследований еще не сложились специфические и общепризнанные методы и критерии оценки чистоты вещества. В качестве первоначальной меры можно предложить отсутствие сигналов посторонних примесей в спектрах вещества (например, ПМР как весьма чувствительного метода). В немногих случаях [17, 55] такие сигналы в спектрах БИС отчетливо видны. Возможно, эти небольшие примеси несут существенны для достижения целей, заявленных в этих работах (например, для извлечения тяжелой нефти из песчаных слоев [14], или для экстракции золота из солянокислых растворов [17]), но их присутствие крайне нежелательно для проведения физико-химических исследований [10, 13]. Несоблюдение жестких требований к чистоте исследуемых соединений может приводить к значительным расхождениям в результатах тензиометрических определений [57]. Для получения чистых БИС в ряде случаев потребовались многократные перекристаллизации (до пяти операций [12, 50]). Косвенно это может указывать на неполное протекание основной реакции и/или протекание побочных реакций, что приводит к сильному загрязнению целевого продукта и необходимости длительной и затратной очистки. Выход сырого и очищенного продукта в этих работах не указан, но потери при таких процедурах неизбежны. Указанный в одном случае [52] выход более 90 % вызывает сомнения. Перспективным направлением работы следует считать поиск условий получения высокочистых ДБИС с минимальными затратами на синтез и очистку.

Теоретические представления о механизме алкилирования алкилимидазолов.

По существующим представлениям [58, 59], реакции 1-алкилимидазолов с алкилгалогенидами является типичной реакцией Меншуткина, протекающей по S_N2 механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения:

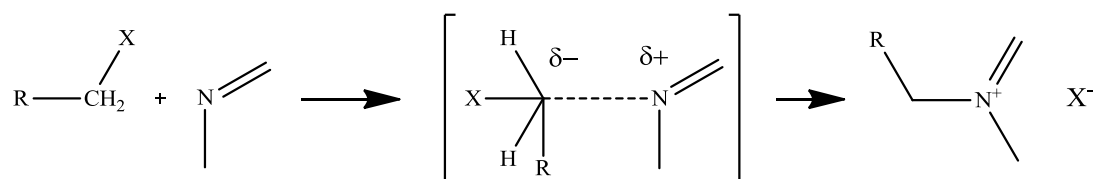


Схема 4. Механизм реакции Меншуткина в жидкой фазе

Реакции этого типа характеризуются кинетикой второго порядка, первого по каждому из реагентов, высокими положительными значениями энергии активации и отрицательными – объема активации. Считается, что в газовой фазе (и в условном вакууме, как это часто принято в квантово-химических расчетах [60]) реакция Меншуткина эндотермична и протекает через два интермедиата; в растворе реакция экзотермична и протекает через одно переходное состояние [58–60]. Катализ для этих реакций нехарактерен, и набор приемов для интенсификации таких процессов весьма ограничен. В условиях ультравысокого давления ($>10^4$ атм) реакция α,ω -дихлоралканов C1–C4 с короткоцепочечными 1-алкилимидазолами (метил-, этил-, бутил-замещенными) существенно ускоряется [61] и дает более высокий выход. По техническим причинам такой процесс – микросинтез, требующий уникального оборудования; возможности масштабирования или введения в реакцию длинноцепочечных аналогов неочевидны и требуют отдельного изучения. В литературе описано значительное ускорение реакции 1-метилимидазола с метилтиоцианатом в порах силикагеля [62], а также S_N2 -реакции специально сконструированного амина, в котором фрагмент молекулы выполняет функции ловушки для нуклеофуга [63]. Вряд ли такие подходы представляют интерес для синтеза; остаются концентрация, температура и растворитель. Для алкилимидазолов количество механистических исследований невелико [62, 64–66], включая расчетные [67]; результаты этих работ укладываются в представления об S_N2 -замещении (реакции Меншуткина). Влияние растворителя и других внешних факторов (температура, давление) очень существенно; энтальпии активации положительны, энтропии активации – отрицательны, наибольшие скорости регистрируются в полярных апротонных растворителях [64, 66], в которых константы скорости второго порядка составляют $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$ для реакции 1-метилимидазола с первичными алкилбромидами.

С целью первичной оценки влияния свойств среды и вероятного межмолекулярного взаимодействия на протекание реакции проведен расчет геометрии, волновых функций, молекулярного электростатического потенциала всех предполагаемых участников. В качестве модельных структур выбраны простейшие представители – 1-метилимидазол и метилбромид. Как было показано ранее [68, 69], МЭП позволяет дать правдоподобную количественную оценку склонности молекулярных объектов к взаимодействию друг с другом, и, следовательно, реакционной способности.

Исходные реагенты. Рассчитанная в приближении B3LYP/dgdzvp геометрия свободной молекулы метилбромида (рис. 1) близка экспериментально определенной ($r_{C-Br} = 1,9340$, $r_{C-H} = 1,0823$, $\angle H-C-H = 111,157^\circ$ [70]). Для нее выявлены пять позиций с выраженным локальным максимумом положительного потенциала (рис. 1). Наиболее положительные области $V_{S,max}$ обозначены красным на рис. 1; три из них (точки) локализуются вблизи атомов водорода (2–4), по одной – вблизи атомов брома (5) и углерода (1), на продолжении линии, связывающей бром и углерод (σ -полости). Область отрицательного потенциала (синие точки) охватывает кольцом атом брома.

Прямые структурные определения для N-метилимидазола к настоящему времени не известны. Ближайшим родственником можно считать 1Н-имидазол (что подробно рассмотрено в литературе [2]), поэтому сравнение расчетных и эксперименталь-

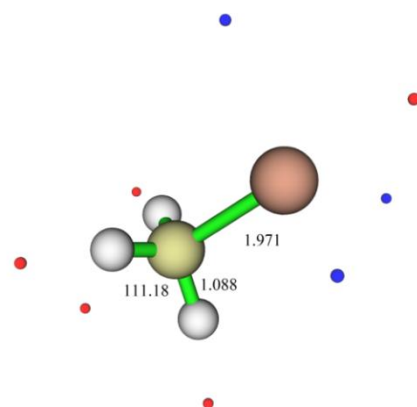


Рис. 1. Расположение атомов и распределение МЭП в молекуле CH_3Br . Межатомные расстояния указаны в ангстремах, углы в градусах

ных результатов [71] сделано для пары 1-метилимидазол – 1Н-имидазол. В обеих молекулах пятичленный цикл плоский, так что межатомные расстояния дают исчерпывающее представление о геометрии свободных молекул. Рассчитанная геометрия 1-метилимидазола и экспериментально определенная 1Н-имидазола представлены на рис. 2.

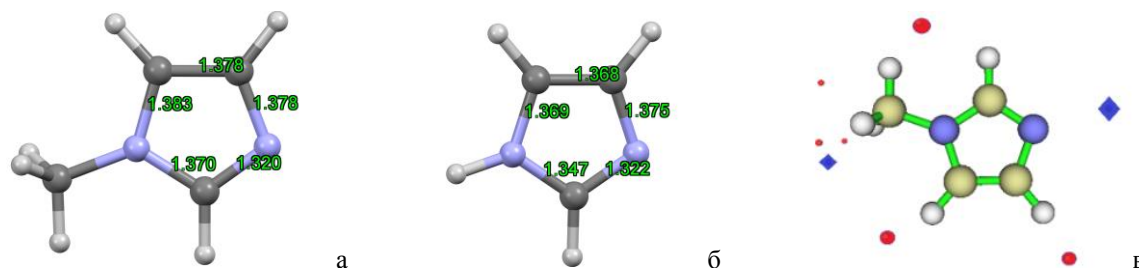


Рис. 2. Общий вид молекулы 1-метилимидазола (а, рассчитанная геометрия) и 1Н-имидазола (б, экспериментальная геометрия [73]); в) распределение электростатического потенциала в молекуле 1-метилимидазола

Расчет молекулы 1-метилимидазола в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) [74] дает длины связей, отличающиеся от приведенных (расчет в B3LYP/dgdzvp) на $0.003 \pm 0.006 \text{ \AA}$. Как видно из этих данных, расчет в выбранном приближении в целом адекватно описывает геометрию 1-метилимидазола и метилбромида (длины связей и углы между ними); можно полагать, что распределение электростатического потенциала также будет вычислено верно. Ранее этим же методом мы рассчитывали распределение электростатического потенциала для двухатомных молекул галогенов и интергалогенов, и полученные оценки оказались очень близки [75] к результатам расчетов гораздо более высокого уровня.

Область наиболее отрицательного потенциала $V_{S,\min}$ в молекуле 1-метилимидазола локализуется вблизи пиридинового атома азота, в плоскости имидазолиевого кольца (выделено синими ромбами на рис. 2, в); области наиболее положительного потенциала – вблизи атомов C(2)H и C(4)H (выделено красными окружностями). Рассчитанные для метилбромида, 1-метилимидазола и их комплексов характеристические величины $V_{S,\max}$ и $V_{S,\min}$ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики распределения электронной плотности в критических точках связывания в комплексах 1-метилимидазола с метилбромидом *

Комплекс	Связывающий контакт	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$	$ V /G$
I	N...Br	0,00876	0,0280	0,00579	-0,00458	0,79
II	N...C	0,00579	0,0203	0,00404	-0,00300	0,74
III	H ₂ BrC-H...N(Im)	0,0119	0,0389	0,00835	-0,00698	0,84
III	(Im)C-H...Br	0,00382	0,0132	0,00243	-0,00158	0,65
IV	H ₂ BrC-H...N(Im)	0,0119	0,0389	0,00835	-0,00698	0,84
IV	(Im)C-H...Br	0,00237	0,00813	0,00144	-0,000852	0,59

* Все величины приведены в атомных единицах: электронная плотность ρ – в $e \times \text{бор}^{-3}$; лапласиан $\nabla^2\rho(r)$ в $e \times \text{бор}^{-5}$, плотность потенциальной энергии электронов $V(r)$ и плотность кинетической энергии $G(r)$ – в $\text{хартри} \times \text{бор}^{-3}$.

Исходя из соображений электростатического взаимодействия участков с положительным и отрицательным потенциалом, можно ожидать образования комплексов строения **I** (комплекс с галогеновой связью) и **II** (комплекс с углеродной/карбоновой связью (для этого вида нековалентного взаимодействия еще не сформировалась общепринятая номенклатура), представленных на рис. 3. Обе

структуры действительно являются энергетическими минимумами на потенциальной поверхности, но локальными. Два более глубоких минимума (III и IV) представлены двумя структурами на рис. 4.

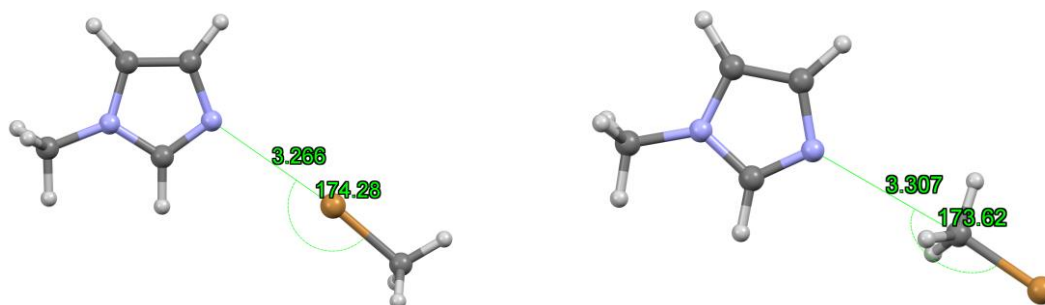


Рис. 3. Геометрия комплексов 1-метилимидазола с метилбромидом: I (слева) и II (справа)

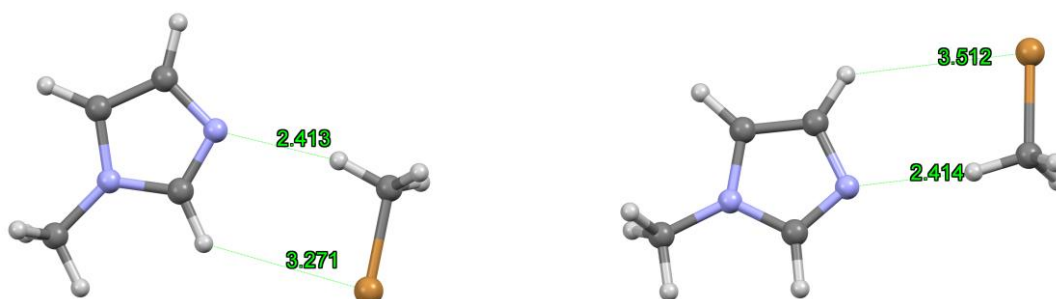


Рис. 4. Геометрия низколежащих комплексов 1-метилимидазола с метилбромидом III (слева) и IV (справа)

Обе структуры образованы сочетанием двух довольно длинных (и слабых) водородных связей. В обеих доминирующую роль играет связь C-H...N, где донором выступает водород метильной группы метилбромид, акцептором – атом N(3) 1-метилимидазола. Вспомогательную роль играет связь C-H...Br, где акцептором выступает атом брома метилбромид, а донором – C(2)H фрагмент 1-метилимидазола в комплексе III, или C(5)H фрагмент в комплексе IV. В целом обе структуры весьма сходны с выявленными ранее комплексами метилиодида с 2-амино-1-метил-бензимидазолом [66], а также комплексами 1-метилимидазола с этилхлоридом [67]. Наличие водородной связи C-H...X (X = галоген) в этих комплексах не обсуждалось, хотя сближение атомов хлора (иода) и водорода C(2)H подчеркивалось. Склонность C(2)H фрагмента к образованию водородных связей хорошо известна [1].

Для всех связывающих взаимодействий в комплексах I, II, III, IV выявлены критические точки связывания и пути связывания (рис. 5). Специфические особенности распределения электронной плотности в области связывающих взаимодействий этих комплексов отражены в табл. 4.

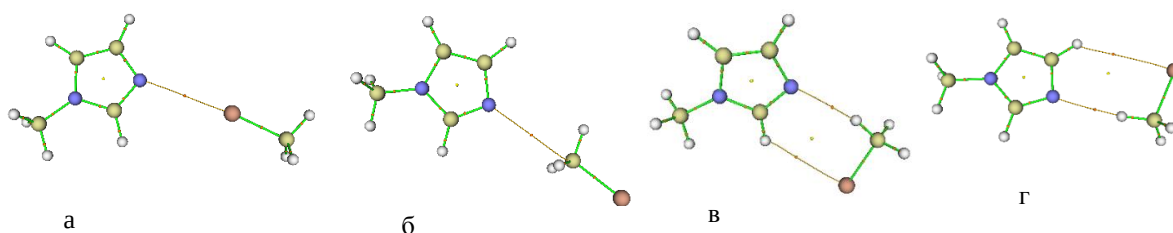


Рис. 5. Критические точки связывания и пути связывания в комплексах: а) I, б) II, в) III, г) IV

Как видно из данных табл. 4, электронная плотность связывающих взаимодействий низка, лапласиан положителен, плотность потенциальной и кинетической энергии невелики, их отношение меньше единицы; совокупность этих результатов указывает на взаимодействие закрытых оболочек.

В комплексах **I**, **III** и **IV** величина отрицательного поверхностного потенциала $V_{S,min}$ в области атома **N(3)** 1-метилимидазола уменьшается по абсолютной величине (табл. 5); это означает, что нуклеофильность пиридинового азота в комплексах уменьшается по сравнению со свободной молекулой 1-метилимидазола. Логично предположить, что образование комплексов такого рода уменьшает вероятность протекания реакции Меншуткина (образования алкилимидазолиевой соли). То обстоятельство, что энергия Гиббса для образования этих комплексов положительна (энтропия отрицательна), позволяет предполагать, что с повышением температуры вклад комплексообразования можно уменьшить.

Таблица 5

Величины максимального поверхностного потенциала для метилбромида, метанола, 1-метилимидазола и его комплексов; термодинамические характеристики комплексообразования: энтальпия (ΔH), энтропия (ΔS), свободная энергия (ΔG) в вакууме и в среде метанола (B3LYP/dgdzvp)

Лиганд/компле-кс	$V_{S,min}$, кДж/моль	$V_{S,max}$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль К	ΔG , кДж/моль
1-метилимидазол в вакууме	-191,13 (N(3))	111,34 (C(2) H); 45,98 (C(5) H);			
1-метилимидазол в MeOH	-235,68 (N(3))	142,59 (C(2) H); 137,86 (C(5) H);			
MeBr в вакууме	-61,84 (H ₃ C- Br)	71,67 (H ₃ C -Br); 28,58 (H ₃ C- Br); 88,78 (H ₃ C-Br);			
MeBr в MeOH	-72,01 (H ₃ C- Br)	95,27 (H ₃ C -Br); 5,10 (H ₃ C- Br); 104,60 (H ₃ C-Br);			
I в вакууме	-166,73 (N(3))	57,70 (H ₃ C-Br); 33,93 (H ₃ C -Br); 91,63 (C(2) H)	2,36	-74,32	24,51
I в MeOH	-157,99 (N(3))	131,25 (C(2) H);	5,21	-89,76	31,98
III в вакууме	-119,83 (N(3))	51,42 (H ₃ C -Br); 87,49 (C(4) H);	-8,32	-100,01	21,50
III в MeOH	-187,07 (N(3))	110,37 (C(5) H); (H ₃ C -Br) не определяется;	4,49	-92,58	32,09
IV в вакууме	-114,85 (N(3))	123,05 (C(2) H); 47,24 (H ₃ C -Br)	-6,08	-96,31	22,64
IV в MeOH	-186,65 (N(3))	151,84 (C(2) H); (H ₃ C -Br) не определяется;	4,80	-88,66	31,24
MeIm...НОМе в вакууме	-108,62 (N(3)); -210,41 (Me- OH)		-26,36	-104,78	4,88
MeIm...НОМе в MeOH	-151,75 (Me- OH)	181,92 (O- H)	-16,10	-123,55	20,73

С увеличением полярности среды образование комплексов становится еще менее выгодным термодинамически, и изменения в электростатическом потенциале – менее значительными. Однако в метаноле (и, очевидно, в других протонных растворителях) возможно образование водородносвязанных комплексов 1-метилимидазола (рис. 6).

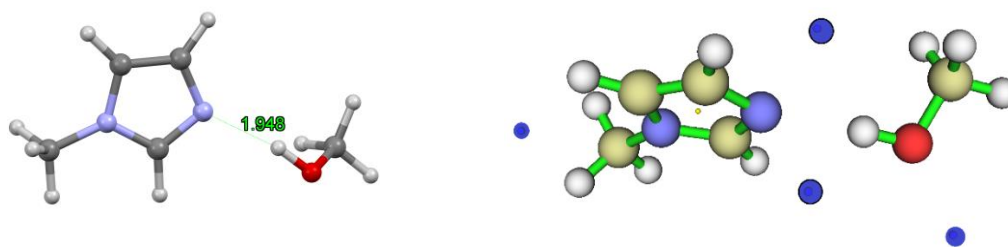


Рис. 6. Равновесная структура водородсвязанного комплекса 1-метилимидазол...метанол и распределение МЭП в ассоциате 1-метилимидазол...метанол

Распределение поверхностного потенциала в этом комплексе (рис. 6) отличается от свободного 1-метилимидазола; максимальное значение отрицательного потенциала $V_{S,min}$ вблизи атома N(3) (выделено синим, две локации) меньше по абсолютной величине, чем для свободной молекулы 1-метилимидазола (см. табл. 4).

В целом, рассмотрение возможных процессов комплексообразования приводит к выводу о том, что любые варианты нековалентного взаимодействия будут препятствовать протеканию реакции Меншуткина между 1-алкилимидазолом и алкилгалогенидом. Отсюда вытекает предположение, что реакцию можно попытаться проводить без растворителя при максимально возможной температуре. Соединения имидазола бывают удивительно толерантны к воздействию высоких температур [25]. Существенным ограничением является возможность протекания побочных процессов, а именно: при высокой температуре дигалогеналканы способны отщеплять галогеноводород в присутствии галогенидов органических соединений [74], в том числе солей имидазолия. В следующем разделе приведено описание типичного синтеза 1-алкилимидазола и нескольких пробных синтезов бис-имидазолиевых солей с коротким спейсером.

Алкилирование имидазола и 1-октилимидазола.

1-Октилимидазол. Навеску грубо растертого едкого кали (12,14 г; 0,217 моля) поместили в высокий стакан объемом 250 мл, прилили диметилсульфоксид (50 мл) и добавили имидазол (8,17 г; 0,120 моля), смесь перемешивали на магнитной мешалке. Имидазол и большая часть щелочи быстро растворились, остатки щелочи образовали плотный осадок на дне. Смесь нагрели до 60 °С и медленно, по каплям, прилили 1-бромоктан (17,6 мл; 19,33 г; 0,100 моля) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 64 °С (примерно 20 мин). Реакционную массу перемешивали еще 20 мин и оставили остывать без перемешивания. Остывшую массу разбавили холодной водой (50 мл); смесь при этом расслоилась. Верхний светло-желтый слой отделили на делительной воронке. Нижний водно-органический слой промыли холодным дихлорметаном (50 мл), дихлорметановый слой смешали с верхним слоем. Этот раствор сырого продукта промыли холодной водой (2×25 мл). Не высушивая и не фильтруя, отогнали дихлорметан на водяной бане, остатки летучих – в вакууме водоструйного насоса (~ 20–30 мм рт. ст.). В кубе осталось светло-желтое масло. Этот кубовый остаток содержит, помимо октилимидазола, также воду, ДМСО, дихлорметан. Продукт нагревали на водяной бане в вакууме масляного насоса (~0,1–0,5 мм рт. ст.) в течение получаса. После этого резко уменьшилась интенсивность сигналов воды и дихлорметана (до уровня фона) и ДМСО (до ~3–4 мольных %). Вес светло-желтого масла 17,26 г (0,0966 моля; 96 %). Этот продукт без дальнейшей очистки был использован для синтеза хорошо кристаллизующихся дибромидов бис-имидазолия с четным числом метиленовых звеньев в спейсере.

Для очистки 1-октилимидазол (22,13 г), полученный в другом опыте, был подвергнут перегонке в вакууме, при остаточном давлении ~ 0.1 мм рт. ст. Помимо

фракции легкокипящих компонентов (до 70 °С), были получены фракции –100 °С (2,41 г) и фракция 100–110 °С (16,11 г); небольшое количество вязкого темного масла осталось в кубе. Фракция 70–100 °С содержит небольшую примесь предположительно октанола. Фракция 100–110 °С представляет собой бесцветную вязкую жидкость; в спектре ПМР присутствуют сигналы только 1-октилимидазола (рис. 7). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц), δ : 7.45 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 3.92 (tr, $J=7.1$ Hz, 2H), 1.80–1.75 (m, 2H), 1.33–1.22 (m, 10H), 0.88 (tr, $J=6.8$ Hz, 3H).

В колбу с фракцией 100–110 °С поместили низкотемпературный термометр, колбу с содержимым охладили жидким азотом до затвердевания содержимого (ниже –45 °С) и дали медленно нагреться. При –(26–24) °С в колбе длительное время сосуществуют белое твердое вещество и прозрачная жидкость в сопоставимых объемах; при –22 °С все содержимое расплавилось.

Аналогично были получены 1-децилимидазол (далее указан выход сырого продукта (78 %; бесцветная жидкость, т. кип. 130–135 °С/0,1 мм рт. ст., т. пл. –(4–2) °С); 1-додэцилимидазол (94 %; бесцветная жидкость, т. кип. 125–132 °С/0,1 мм рт. ст., т. пл. 11–12 °С); 1-тетрадецилимидазол (97 %; белое твердое вещество, т. кип. 155–160 °С/0,1 мм рт. ст., т. пл. 30–31 °С), 1-гексадецилимидазол (90 %; кристаллизован из ацетонитрила; белое твердое вещество, т. пл. 40–41 °С).

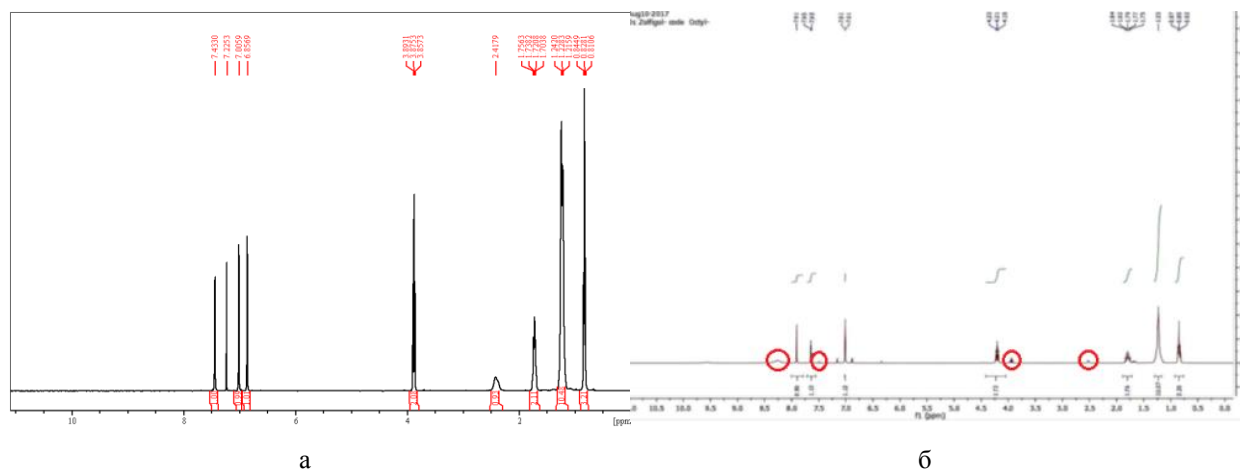


Рис. 7. Спектры ПМР 1-октилимидазола, полученного в этой работе (а), и приведенный в литературе [14] (б), сигналы примесей помечены красным

Дибромид бис-1,2-(3'-октилимидазол-1'-ил)этана. Смесь 1-октилимидазола (2,75 мл; 2,50 г; 0,0139 моля) и 1,2-дибромэтана (1,00 г; 0,00532 моля) поместили в стакан и нагревали при 50–70 °С в течение 14 суток. Затвердевшую массу растерли с горячим ацетоном (15 мл), отфильтровали осадок. Вес белоснежных кристаллов 2,36 г; $4,30 \cdot 10^{-3}$ моля; 81 % в пересчете на дибромэтан. Для очистки продукт перекристаллизовывают из ацетонитрила (20 мл). Т. пл. 25–253 °С. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3420, 3040, 2950, 2920, 2846, 1630, 1560, 1440, 1346, 1165, 1100, 840, 795, 710, 635. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 400 МГц), δ : 9.13 (s, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.67 (s, 2H), 4.70 (s, 4H), 4.13 (tr, 4H, $^3J = 7.2$ Гц), 1.75 (m, 4H), 1.20–1.30 (m, 20H), 0.86 (tr, 6H, $^3J = 7$ Гц). Спектр ПМР сходен со спектром ранее полученного дибромида бис-1,2-(3'-бутилимидазол-1'-ил)этана [55], см рис. 8.



6

Дибромид бис-1,4-(3'-октилимидазол-1'-ил)бутана. Смесь 1-октилимидазола (2,29 г; 0,0127 моля) и 1,4-дибромбутана (1,17 г; 0,00542 моля) поместили в стакан и нагревали при 47–50 °С в течение 3-х суток. Затвердевшую массу растерли с петролевым эфиром (30 мл), эфирный слой слили. Остаток перекристаллизовали из ацетона (18 мл) и выделили 2,79 г белых кристаллов ($4,84 \cdot 10^{-3}$ моля; 89 % в пересчете на дибромбутан). Т. пл. 55–56 °С (лит. т. пл. 40 °С [14]). ИК (KBr, ν , см^{-1}): 3450 br, 3045, 2920, 2845, 1627, 1554, 1462, 1375, 1158, 1100, 827, 760, 627. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц), δ : 10,21 (s, 2H), 7,95 (br s, 2H), 7,16 (s, 2H), 4,55 (m, 4H), 4,22 (tr, 4H, $^3J = 7,4$ Hz), 2,19 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 1,20–1,31 (m, 20H), 0,84 (tr, 6H, $^3J = 6,8$ Hz). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц), δ : 9,25 (s, 2H), 7,82 (br s, 2H), 7,80 (s, 2H), 4,21 (m, 4H), 4,15 (tr, 4H, $^3J = 7,2$ Hz), 1,78 (m, 8H), 1,20–1,30 (m, 20H), 0,85 (tr, 6H, $^3J = 6,9$ Hz).

Заречная О.М., Михайлов В.А.

(s, 2H), 7,92 (br s, 2H), 7,21 (s, 2H), 4,83 (d, $^3J = 12,5$ Hz, 4H), 4,46 (dd, $^3J = 12,5$ Hz, $^3J = 8,7$ Hz), 4,33–4,39 (m, 1H), 4,13 (tr, $^3J = 7,2$ Hz, 4H), 1,78–1,81 (m, 4H), 1,16–1,23 (m, 20H), 0,78 (tr, 6H, $^3J = 6,8$ Hz). Спектр ПМР идентичен ранее полученному [49].

Анализ синтетических процедур. Предложенная процедура алкилирования имидазола, описанная в предыдущем разделе, позволяет без больших затрат времени и сил получать 1-алкилимидазолы, не прибегая к защите/снятию защиты. Принципиальное решение было известно и ранее [49, 52]; отличительной особенностью предлагаемой процедуры является предельная простота получения имидазолид-аниона, не требующая экзотических или дорогостоящих реагентов, осушки растворителей, инертной среды. Полезным оказалось минимизировать время контакта алкилимидазола с влажным хлорсодержащим экстрагентом, чтобы избежать отщепления хлороводорода; возможность протекания такого процесса была показана ранее для более основных пиридинов [75]. Выход алкилимидазолов при этом не ниже, чем указанный в доступных источниках (см. табл. 2 и 3). Содержание примесей даже в сырых продуктах невелико; в ряде случаев эти сырые продукты можно использовать в последующих превращениях без дополнительной очистки. Предлагаемые способы очистки (перегонка в вакууме, перекристаллизация) сравнительно несложны, при этом обеспечивают получение не менее чистых образцов, нежели описанные в литературе.

Метод синтеза бис-имидазолиевых солей без растворителя, описанный в предыдущем разделе, демонстрирует не столь однозначно положительные результаты. Невзирая на большую длительность синтеза, заведомо превышающую необходимое для завершения реакции время, выход в некоторых опытах оставляет желать лучшего. Причин тому может быть несколько:

1) Неоптимальные условия синтеза. Фактически реакция идет поначалу в смеси алкилимидазола и алкилгалогенида как реакционной среде. Оба компонента менее полярны, чем ацетонитрил или ДМСО, в которых скорость алкилирования имидазола максимальна (см. выше). С некоторого момента реакционная среда является скорее расплавом БИС, нежели смесью исходных реагентов. Имидазолиевые соли характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью [76], и в этом смысле не являются идеальной средой для реакций с ионными продуктами (хотя известны и другие оценки полярности имидазолиевых солей [77]). С другой стороны, имидазолиевые соли могут способствовать отрыву нуклеофуга в процессах типа Меншуткина [65, 67], тем самым ускоряя реакцию. Этот аспект реакции Меншуткина мало исследован [78, 79];

2) Неоптимальные условия выделения. Многие имидазолиевые соли медленно кристаллизуются, склонны захватывать значительные количества растворителя (вплоть до гелеобразования) и компонентов окружающей среды [8]. Индивидуальный подбор условий выделения и очистки для каждого конкретного соединения может в принципе улучшить выход целевого продукта;

3) Непредвиденные особенности протекания реакции в конкретном случае, которые выявляются (в лучшем случае) при повторении опыта и варьировании условий.

Однозначно позитивными сторонами предложенного подхода являются: 1) во всех пробных по сути опытах были получены искомые бис-имидазолиевые соли, что подтверждено результатами анализа, спектрами ИК и ЯМР, сравнением с литературными данными (в тех случаях, когда эти или родственные соединения были получены ранее); 2) препаративный выход в некоторых случаях достаточно высок, чтобы не искать улучшений; 3) процедура синтеза предельно проста; 4) процедуры

выделения и очистки также очень просты, но при этом эффективны; 5) расход реагентов и растворителей минимален.

Выводы. В настоящей работе произведен расчет геометрии, энергии образования и волновых функций нескольких предполагаемых интермедиатов и побочных продуктов взаимодействия 1-метилимидазола с метилбромидом в газообразной фазе и виртуальной среде спирта; это взаимодействие моделирует реакцию алкилгалогенидов с алкилимидазолами, которая в реальных условиях приводит к бис-имидазолиевым солям. Расчетные результаты сопоставлены с существующими теоретическими представлениями о механизмах реакций 1-алкилимидазолов с алкилгалогенидами. Проанализированы господствующие стратегии алкилирования 1-алкилимидазолов, незамещенного имидазола (1-Н-имидазола) и имидазолид-аниона. На основании проведенного анализа и расчета предложены и апробированы новые подходы к синтезу бис-имидазолиевых солей.

1. Интермедиат в реакции 1-метилимидазола с метилбромидом (и, вероятно, вообще первый интермедиат в газофазных реакциях Меншуткина типа S_N2) представляет собой комплекс с карбоновой связью $N...C-Br$.

2. Наиболее стабильным ассоциатом 1-метилимидазола и метилбромида является комплекс с двумя водородными связями: $C-H...N$ и $C-H...Br$; комплекс с галогеновой связью $N...Br-C$ менее энергетически выгоден.

3. Нековалентные взаимодействия известной природы (водородная связь, галогеновая связь) играют паразитную роль в реакции Меншуткина с участием 1-алкилимидазолов и алкилгалогенидов.

4. Предложенные и апробированные методы проведения реакции без растворителя эффективны, и соответствуют критериям «зеленой химии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imidazolium Cations in Organic Chemistry: From Chemzymes to Supramolecular Building Blocs. / N. Noujeim, L. Leclercq, A.R. Schmitzer // *Current Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 14, No 14. – P. 1500–1516.
2. Imidazole and 1-Methylimidazole Hydrogen Bonding and Nonhydrogen Bonding Liquid Dynamics: Ultrafast IR Experiments / J.Y. Shin, Y.-L. Wang, S.A. Yamada, S.T. Hung, M.D. Fayer. // *J. Phys. Chem. B*. – 2019. – Vol. 123. – P. 2094–2105.
3. Ionic liquids for the preparation of biopolymer materials for drug/gene delivery: a review / J. Chen, F. Xie, X. Li, L. Chen // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20, No 18. – P. 4169–4200.
4. Zheng X. Synthesis of Imidazole-Based Medicinal Molecules Utilizing the van Leusen Imidazole Synthesis / X. Zheng, Z. Ma, D. Zhang // *Pharmaceuticals*. – 2020. – Vol. 13. – Art. 37 (19 pages).
5. Imidazolium-type ionic liquid-based carbon quantum dot doped gels for information encryption / Y. Wu, Y. Ren, J. Guo, Z. Liu, L. Liu, F. Yan. // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12, No 40. – P. 20965–20972.
6. Anderson E.B. Imidazole- and imidazolium-containing polymers for biology and material science applications / E.B. Anderson, T.E. Long. // *Polymer* – 2010. – Vol. 51, No 12. – P. 2447–2454.
7. Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances / A. Bhadani, T. Misono, S. Singh, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 231, No 3. – P. 36–38.
8. Multiscale Studies on Ionic Liquids / K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, No 10. – P. 6636–6695.
9. Progress in synthesis and application of zwitterionic Gemini surfactants / Y. Cheng, Y. Yang, C. Niu, Z. Feng, W. Zhao, S. Lu // *Frontiers of Materials Science*. – 2019. – Vol.13, No 3. – P. 242–257.
10. Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications. In: Application and Characterization of Surfactants / B.E. Brycki, I.H. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, M. Pakiet // In: Application and Characterization of Surfactants. Ed. R.Najjar, IntechOpen, 2018. – P. 97–155.
11. Sharma V.D. Heterocyclic Cationic Gemini Surfactants: A Comparative Overview of Their Synthesis, Self-assembling, Physicochemical, and Biological Properties / V.D. Sharma, M.A. Ilies // *Medicinal Research Reviews*. – 2014. – Vol. 34, No 1. – P. 1–44.

12. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants / M. Ao, G. Xu, Y. Zhu, Y. Bai // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 326, No 2. – P. 490–495.
13. Singh V. Unique Micellization and CMC Aspects of Gemini Surfactant: An Overview / V.Singh, R. Tyagi // *J. Dispersion Science and Technology.* – 2014. – Vol. 35, No 12. – P. 1774–1792.
14. Systematic Investigation of a Surfactant Type Nano Gemini Ionic Liquid and Simultaneous Abnormal Salt Effects on Crude Oil/Water Interfacial Tension / J. Saien, M. Kharazi, M. Yarie, M.A. Zolfigol // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – Vol. 58, No 9. – P. 3583–3594.
15. Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids / Ding YS, Zha M, Zhang J, Wang SS // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2007. – Vol. 298, No 3. – P. 201–205.
16. Imidazolium-based zwitterionic surfactant: a new amphiphilic Pd nanoparticle stabilizing agent / B.S. Souza, E.C. Leopoldino, D.W. Tondo, J. Dupont, F. Nome // *Langmuir.* – 2012. – Vol. 28, No 1. – P. 833–840.
17. Ionic-Liquid-Type Imidazolium Gemini Surfactant Based Water-in-Oil Microemulsion for Extraction of Gold from Hydrochloric Acid Medium / Z. Wang, Y. Zheng, H. Zhang, Y. Yan, X. Xin, Y. Yang // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2016. – Vol. 55, No 10. – P. 27–2797.
18. The comparison of imidazolium Gemini surfactant [C14-4-C14im]Br₂ and its corresponding monomer as corrosion inhibitors for A3 carbon steel in hydrochloric acid solutions: Experimental and quantum chemical studies / T. Zhou, J. Yuan, Z. Zhang, X.Xin, G. Xu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2019. – Vol. 575. – P. 57–65.
19. Two-in-one: construction of hydroxyl and imidazolium-bifunctionalized ionic networks in one-pot toward synergistic catalytic CO₂ fixation / Y. Zhang, G. Chen, L. Wu, K. Liu, H. Zhong, Z. Long, M. Tong, Z. Yang, S. Dai // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56, No 22. – P. 3309–3312.
20. Novel imidazolium-embedded and imidazolium-spaced octadecyl stationary phases for reversed phase liquid chromatography / M. Zhang, J. Chen, T. Gu, H. Qiu, S. Jiang // *Talanta.* – 2014. – Vol. 126. – P.177–184. – doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.057
21. Photoluminescent sensing vesicle platform self-assembled by polyoxometalate and ionic-liquid-type imidazolium gemini surfactants for the detection of Cr(3+) and MnO₄(-) ions / P. Sun, S. Zhang, Z. Xiang, T. Zhao, D. Sun, G. Zhang, M. Chen, K. Guo, X. Xin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 547 – P. 60–68.
22. The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect / A.D Voloshina, S.K Gumerova, A.S Sapunova, N.V Kulik, A.B. Mirgorodskaya, A.A Kotenko, T.M Prokopyeva, V.A Mikhailov, L.Ya Zakharova, O.G. Sinyashin // *Biochim Biophys Acta Gen Subj.* – 2020. – Vol. 1864, No 12. – art.129728.
23. Handbook of Green Chemistry and Technology / Eds: J.H. Clark, D.J. Macquarrie // Wiley-Blackwell. – 2002. – 540 p.
24. A Glimpse on Green Chemistry Practices in the Pharmaceutical Industry / S.Handa, S. Sharma, J. Das, W. Braje // *ChemSusChem.* – 2020. – Vol. 13, No 11. – P. 2859–2875.
25. A continuous flow process for the green and sustainable production of N-alkyl imidazoles / M. Fekete, L. Kocsis, G. Dormán, R.V. Jones, F. Darvas // *Green Processing and Synthesis* – 2016. – Vol. 5, No 3. – P. 239–246.
26. The ORCA program system / Neese F. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* – 2012. – Vol. 2. – P.73–78.
27. Software update: the ORCA program system, version 4.0 /Neese, F. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* – 2017. – Vol. 8, No.1. – art. e1327.
28. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // *J. Chem. Phys.* – 2020 – Vol. 152. – art. 224108.
29. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation / N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer // *Can. J. Chem.* – 1992. –Vol. 70, No 2. – P. 560–571.
30. A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community / B.P. Pritchard, D. Altarawy, B.T. Didier, T.D. Gibson, T.L. Windus // *J. Chem. Inf. Model.* – 2019. – Vol. 59, No 11. – P. 4814–4820.
31. Web Link: <https://www.basissetexchange.org>
32. Marenich A.V. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / C.J. Cramer, D. G. Truhla // *J. Phys. Chem. B* – Vol. 113, No 18. – P. 6378–96.
33. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* Clarendon Press, Oxford, 1990.

34. Bader R.F.W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds / R.F.W. Bader // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113, No 38. – P. 10391–10396.
35. Quantum Theory of Atoms in Molecules–Dalton Revisited / Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T. // Adv. Quantum Chem. – 198. – Vol. 14. – P. 63–124.
36. Bader R.F.W. Bonded and Nonbonded Charge Concentrations and Their Relation to Molecular Geometry and Reactivity / R.F.W. Bader, P.J. MacDougall, D.H. Lau // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106, No 6. – P.1594–1605.
37. Lu T. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer / T. Lu, F. Chen // J. Comput. Chem. – 2012. – Vol. 33. – P. 580–592.
38. Lu T. Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm / T. Lu, F. Chen // J. Mol. Graph. Model. – 2012. – Vol. 38, No 9. – P. 31–323.
39. One-pot synthesis of symmetric imidazolium ionic liquids N,N-disubstituted with long alkyl chains / G. Damilano, D. Kalebić, K. Binnemans, W. Dehaen // RSC Advances, – 2020.– Vol. 10, No 36. – P. 21071–21081.
40. Nakajima H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives / H.Nakajima, H. Ohno // Polymer. – 2005. – Vol. 46, No 25. –P. 11499–11504.
41. Interfacial and Micellar Properties of Imidazolium-Based Monocationic and Dicationic Ionic Liquids / Q.Q. Baltazar, J Chandawalla, K. Sawyer, J.L. Ande rson // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2007. – Vol. 302, No 1–3. – P. 150–156.
42. Nucleophilicities and Lewis basicities of imidazoles, benzimidazoles, and benzotriazoles / M. Baidya, F. Brotzel, H. Mayr // Org. Biomol. Chem. – 2010. – Vol. 8, No 8. – P.1929–1935.
43. Synthesis of functionalized by an oxime group surfactants on the basis of imidazole, pyridine and alkylamines / A.Shumeiko, M. Kostrikin, I. Kapitanov, A. Serdyuk, N. Burakov, A. Popov // Ukrainian Chemistry Journal. – 2019. –Vol. 85, No 8. – P. 94–105.
44. De S.K. Applied Organic Chemistry. Reaction Mechanisms and Experimental Procedures in Medicinal Chemistry. – Wiley, 2021. – 756 p.
45. Berge E.Van Den. Development of a Regioselective N-Methylation of (Benz)imidazoles Providing the More Sterically Hindered Isomer / E. Van Den Berge, R. Robiette. // J. Org. Chem. – 2013. – Vol. 78, No 23. – P. 12220–12223.
46. Mild and Efficient Procedure for Michael Addition of N-Heterocycles to α,β -Unsaturated Compounds Using Anhydrous K_3PO_4 as Catalyst / X. Hou, H. Hemit, J. Yong, L. Nie, H.A. Aisa. // Synthetic Communications. – 2010. – Vol. 40, No 7. – P. 973–979.
47. Horvath A. Catalysis and regioselectivity in the Michael addition of azoles. Kinetic vs. thermodynamic control / A. Horvath // Tetrahedron Lett. – 1996. – Vol. 37, No 25. – P. 4423–4426.
48. Michael-type addition of azoles of broad-scale acidity to methyl acrylate / S. Boncel, K. Saletra, B. Hefczyc, K.Z. Walczak. // Beilstein J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 7. –P. 173–178.
49. Synthesis and surface properties of novel Gemini imidazolium surfactants / L. Wang, J. Liu, S. Huo, Q. Deng, T. Yan, L. Ding, C. Zhang, L. Meng, Q. Lu // J. Surfactants and Detergents. – 2014. – Vol. 17, No 6. – P. 1107–1116.
50. Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis (3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide / C. Ren, F. Wang, Z. Zhang, H. Nie, N. Li, M. Cui // Colloid Surf. A. // 2015. – Vol. 467, No 1. – P. 1–8.
51. Djellal A. Synthesis of Some Functionalized Ionic Liquids with Long Chain of Carbone Starting from Imidazole / A. Djellal, S. Amirat // Orient J Chem. – 2015. –Vol. 31, No 4. – P. 2391–2394.
52. Zhao X. A Comprehensive Study on the Synthesis and Micellization of Disymmetric Gemini Imidazolium Surfactants / X. Zhao, D. An, Z. Ye // J.Surfactants and Detergents. – 2016. – Vol. 19, No 4. – P. 681–691.
53. Breugst M. Nucleophilic Reactivities of the Anions of Nucleobases and Their Subunits / M. Breugst, F.C. Bautista, H. Mayr // Chemistry-Eur. J. – 2012. – Vol. 18, No 1. – P. 127–137.
54. The Effect of Co-ordination on Ionization. Part IV. Imidazole and its ferrimyoglobin Complex / P. George, , G.I.H. Hanania, D.H. Irvine, I. Abu-Issa // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 5689–5694.
55. Zhang H. Design, Synthesis, and Analysis of Thermophysical Properties for Imidazolium-Based Geminal Dicationic Ionic Liquids / H. Zhang, M.Li, B.Yang // J. Phys. Chem. C. – 2018. – Vol. 122, No 5. – P. 2467–2474.
56. The dilational rheology and splashing behavior of ionic liquid-type imidazolium Gemini surfactant solutions: Impact of alkyl chain length / J. Lei, Y. Gao, X. Zhao, Y. Zhu, C. Zhang, Y. Ma, K. Zhao, F. Du // J. Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 283. – P. 725–735.

57. Surface Tension of Ionic Liquids and Ionic Liquid Solutions. / M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J. N. C.Lopes, L.P.N. Rebelo // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41, No 2. – P. 829–868.
58. One Century of Physical Organic Chemistry: The Menshutkin Reaction / J.M. Abboud, R. Notario, J. Bertran, M.H. Sola // *Progress in Physical Organic Chemistry.* – Vol. 19. – New York: Wiley, 1993. – P. 1–182.
59. Hamlin T.A. Nucleophilic Substitution (S_N2): Dependence on Nucleophile, Leaving Group, Central Atom, Substituents, and Solvent / T.A. Hamlin, M. Swart, F. M.Bickelhaupt // *Chem. Phys. Chem.* – 2018. – Vol. 19, No 11. – P.1315–1330.
60. Castejon H. Solvent Effects on Methyl Transfer Reactions. 1. The Menshutkin Reaction / H. Castejon, K.B. Wiberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, No 10. – P. 2139–2146.
61. Ultra-high pressure direct syntheses of bis(imidazolium-3-yl)alkane dichlorides. / L.M. Harwood, P. Pitt, J.L. Scott, D. Sousa // *Tetrahedron.* – 2019. – Vol. 75, No 44. – art.130639.
62. Enhanced Menshutkin S_N2 Reactivity in Mesoporous Silica: The Influence of Surface Catalysis and Confinement / W. Zheng, S.A. Yamada, S.T. Hung, W. Sun, L. Zhao, M.D. Fayer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142, No 12. – P. 5636–5648.
63. Stanger K.J. Dramatic Acceleration of the Menshutkin Reaction and Distortion of Halide Leaving-Group Order / K.J. Stanger, J.-J. Lee, B.D. Smith // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, No 25. – P. 9663–9668.
64. Kondo Y. Menshutkin reactions of N-methylimidazole and of N-methylbenzimidazole with methyl iodide in acetonitrile–methanol. Family-dependent and family-independent properties / Y. Kondo, S. Izawa, S. Kusabayashi // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1988. – No 11. – P. 192–1928.
65. Effect of Ionic Liquids on the Menshutkin Reaction: An Experimental and Theoretical Study / R. Bini, C. Chiappe, C.S. Pomelli, B. Parisi // *J.Org. Chem.* – 2009. – Vol.74, No 22. – P. 8522–8530.
66. Unusual Solvent Effect on a S_N2 Reaction. A Quantum-Mechanical and Kinetic Study of the Menshutkin Reaction between 2-Amino-1-methylbenzimidazole and Iodomethane in the Gas Phase and in Acetonitrile / A. Melo, A.J.I. Alfaia, J.C.R. Reis, A.R.T. Calado // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, No 4. – P. 1877–1888.
67. New Insight into the Formation Mechanism of Imidazolium-Based Ionic Liquids from N-Alkyl Imidazoles and Halogenated Hydrocarbons: A Polar Microenvironment Induced and Autopromoted Process / X. Mu, N. Jiang, C. Liu, D. Zhang // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 121, No 5. – P. 1133–1139.
68. Politzer P., Truhlar D.G. Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials. – Springer, Boston, MA. – 472 p.
69. Calculation of V_S,max and Its Use as a Descriptor for the Theoretical Calculation of pK_a Values for Carboxylic Acids / G. Caballero-García, G. Mondragón-Solórzano, R. Torres-Cadena, M. Díaz-García, J. Sandoval-Lira, J. Barroso-Flores // *Molecules.* – 2019. – Vol. 24, No 1. – art.79.
70. Graner, G The methyl bromide molecule: A critical consideration of perturbations in spectra / G. Graner // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – Vol. 90, No 2 – P. 394–438.
71. The Crystal Structure of Imidazole at 103 K by Neutron Diffraction / R.K. McMullan, J Epstein, J.R. Ruble, B.M. Craven // *Acta Crystallogr. B.* – 1979. – Vol. B35. – P. 688–691.
72. Thermochemical Studies of N-Methylpyrazole and N-Methylimidazole / S.M. Villano, A.J. Gianola, N. Eyet, T. Ichino, S. Kato, V.M. Bierbaum, W.C. Lineberger // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, No 35. – P. 8579–8587.
73. Polycentric binding in complexes of trimethylamine-N-oxide with dihalogens / O.M. Zarechnaya, A.A. Anisimov, E.Yu. Belov, N.I. Burakov, A.L. Kanibolotsky, V.A. Mikhailov // *RSC Advances.* – 2021. – Vol.11. – P.6131 – 6145.
74. Theoretical study on the effective dehydrochlorination of 1,2-dichloroethane catalyzed by tetraalkylphosphonium chlorides: electrostatically controlled reactivity / X. Mu, Y. Jing, C. Liu, D. Zhang // *New J. Chem.* – 2018. – Vol. 42, No 12. – P. 10084–10091.
75. Exploitation of the Menshutkin reaction for the controlled assembly of halogen bonded architectures incorporating 1,2-diiodotetrafluorobenzene and 1,3,5-triiodotrifluorobenzene / M.C. Pfrunder, A.S. Micallef, L. Rintoul, D.P. Arnold, K.J. P. Davy, J. McMurtrie // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – Vol. 12, No 2. – P. 714–724.
76. Measured relative complex permittivities for multiple series of ionic liquids / E.L. Bennett, C. Song, Y. Huang, J. Xiao // *J. Mol. Liquids.* – 2019. – Vol. 294, art.111571
77. Reichardt C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes / C. Reichardt // *Green Chem.* – 2005, No 7. – P. 339–351.
78. Product as reaction solvent: an unconventional approach for ionic liquid synthesis / C. Chiappe, A. Mezzetta, C.S. Pomelli, M. Puccini, M. Seggiani // *Org. Proc. Res. Dev.* – 2016. – Vol. 20, No 12. – P. 2080–2084.

79. Obst M. Organic Synthesis without Conventional Solvents / M. Obst, B. Konig // Eur. J. Org. Chem. – 2018. – Vol. 2018, No 31. – P. 4213–4232.

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

**NONCOVALENT INTERACTIONS IN THE SYNTHESIS OF COVALENTLY BONDED
HETEROATOM COMPOUNDS. I. IMIDAZOLE RING ALKYLATION**

O.M. Zarechnaya, V.A. Mikhailov

The structures and roles of possible intermediates and by-products for alkylimidazoles-alkylhalides interactions have been examined. Geometry, energy, electron density distribution for key structures have been computed in a frame of DFT at B3LYP/dgdzvp level. On a basis of results thus obtained and current synthetic strategies analysis, the schemes of synthesis of bis-imidazolium salts have been proposed and verified; these procedures gave pure compounds appropriate for physicochemical studies in a simple and efficient way, in accordance with principles of “green chemistry”.

Keywords: imidazole; Menshutkin reaction; noncovalent interactions; density functional theory; B3LYP/dgdzvp; bis-imidazolium salts; solvent-free synthesis; “green” chemistry.

Заречная Ольга Михайловна

кандидат химических наук, научный сотрудник
ГУ «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Михайлов Василий Александрович

кандидат химических наук, заведующий отделом
исследований нуклеофильных реакций
ГУ «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Zarechnaya Olga Mikhailovna

Candidate of Chemical Sciences, Researcher,
SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Mikhailov Vasilii Aleksandrovich

Candidate of Chemical Sciences, Head of
department, SI «L.M. Litvinenko Institute of
Physical Organic and Coal Chemistry»,
Donetsk, DPR.
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛИ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИКАТИОННЫМ ИМИДАЗОЛИЕВЫМ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР – ВОЗДУХ© 2021. *С.Л. Хилько, А.А. Котенко, М.И. Рогатко*

Методами тензиометрии и дилатационной реологии исследованы закономерности формирования поверхностных слоев смесей дикатионного имидазолиевого ПАВ с предельно коротким мостиковым фрагментом и природным полиэлектrolитом – солью гуминовой кислоты. Установлено, что процесс формирования поверхностного слоя смесями ПАВ-полиэлектrolит с противоположно заряженными гидрофильными группами на границе раздела жидкость-газ протекает по принципу конкурентной адсорбции при доминировании макромолекул полиэлектrolита. Предложена возможная интерпретация данного явления.

Ключевые слова: соль гуминовой кислоты; полиэлектrolит; дикатионный имидазолиевый ПАВ; поверхностное натяжение; поверхностные слои; модуль вязкоупругости; тензиометрия; дилатационная реология.

Введение. Исследования смешанных композиций поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют значительный теоретический и практический интерес. Такие системы широко используются при составлении рецептур моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, косметических средств, фармацевтических и других препаратов [1, 2]. В общем случае свойства смесей ПАВ в зависимости от природы компонентов могут проявлять эффекты синергизма, антагонизма или аддитивности, а в зависимости от состава смесей ПАВ могут неаддитивно изменяться [3].

Димерные ПАВ (ПАВ-«близнецы» или Gemini, бис-ПАВ) представляют собой соединения, состоящие из двух гидрофильных головных групп и двух гидрофобных хвостов, соединенных мостиком (спейсер), который ковалентно связывает фрагменты гидрофильных молекул по полярным группам или вблизи этих групп по гидрофобным частям [4–7]. Интерес к димерным ПАВ связан с необычными коллоидно-химическими свойствами, отличными от свойств их мономерных аналогов. Так, мицеллообразование в растворах димерных ПАВ начинается при концентрациях значительно ниже, а поверхностное натяжение растворов таких ПАВ в точке критической концентрации мицеллообразования (ККМ) меньше, чем для растворов мономерных ПАВ. Растворы димерных ПАВ характеризуются высокой способностью к образованию переменных агрегатных образований, т.е. к изменению физической формы мицеллярных структур [7–9]. В значительной степени свойства димерных ПАВ определяются природой мостиковых фрагментов. Для полиметиленовых мостиков возможны переходы молекулы ПАВ к форме «шпильки» с количеством метиленовых групп в мостике 8–10 и сворачивание мостикового фрагмента внутрь гидрофобных хвостов, когда число CH_2 -групп в нем превышает 10. Форма молекул димерных ПАВ с предельно короткими жесткими метиленовыми мостиковыми фрагментами и длинными углеводородными радикалами на межфазной границе жидкость-газ не выявлена.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных полиэлектrolитов. Это наноразмерные ароматические полиоксиполикарбоновые кислоты, способные вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [10, 11]. Гуминовые

кислоты являются биогеполимерами, их состав определяется набором сходных макромолекул, который отражает характерное поведение полимеров нерегулярного строения [12].

Исследованиям взаимодействий в системах ПАВ-полиэлектролит посвящено большое количество работ [13–16]. Это связано с тем, что эти системы имеют отношение к таким практически важным явлениям, как конформационное изменение биополимеров, флотация и флокуляция дисперсных систем, а также связано с созданием биочипов, систем депонирования лекарственных средств и генного материала и др. В этой связи исследование закономерностей взаимодействий в системах ПАВ-полиэлектролит является актуальным.

Целью работы было исследование взаимодействий дикатионного имидазольевого ПАВ с коротким мостиковым фрагментом и природным полиэлектролитом, гуматом натрия, методами тензиометрии и дилатационной реологии.

Экспериментальная часть. В работе использовался дикатионный имидазольевый ПАВ с цетилсодержащим радикалом и мостиковым фрагментом с количеством метиленовых групп 2. Вещество было синтезировано по усовершенствованной общей схеме, приведенной в работах [17, 18]. Идентификацию и степень чистоты полученного соединения контролировали методом ^1H ЯМР спектроскопии (спектры регистрировались на спектрометре Bruker Avance II (400 МГц) в D_2O). Общая формула такого ПАВ приведена на рисунке 1.

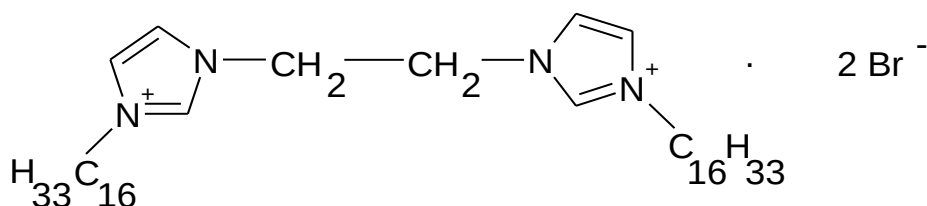


Рис. 1. Общая формула дикатионного имидазольевого ПАВ
(дибромид 1,3-бис (3'-цетилимидазоль-1'-ил)-2-этан)

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 при температуре 100 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением 5 % раствором HCl , который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1-2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили при $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Растворы гуматов натрия (ГН) для исследования получали растворением промытых и сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH .

Равновесное поверхностное натяжение (γ_r , мН/м) водных растворов ПАВ при постоянной (фиксированной) концентрации измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany).

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов изучали на тензиометре PAT-2P при гармонических осцилляциях капли (площадью A , объемом V) после достижения адсорбционного равновесия $((5 \div 7) \times 10^4$ секунд с момента формирования капли). Принцип работы тензиометра PAT-2P (включая дилатационную реологию) описан в работах [19, 20]. При варьировании частоты осцилляции капли от 0,005 до 0,5 Гц использовали амплитуду осцилляций 8 %. Результаты экспериментов с

гармоническими осцилляциями капли анализировали с помощью преобразования Фурье, которое входит в программное обеспечение тензиометра [19, 20]:

$$E(i2\pi f) = A_0 \frac{F[\Delta\gamma]}{F[\Delta A]},$$

где A_0 – начальная площадь поверхности капли,

γ – поверхностное натяжение,

f – частота осцилляции капли.

Дилатационный модуль (E) характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение. Модуль E выражается комплексным числом, и включает реальную и мнимую компоненты: $E(i\Omega) = E_r + iE_i$. Реальная часть E_r (модуль упругости) отражает накопление энергии, а мнимая часть E_i – потери энергии в поверхностном слое вследствие релаксационных процессов. Выражения для модуля вязкоупругости E и фазового угла ϕ (характеризует запаздывание между изменениями площади капли и поверхностным натяжением) имеют вид [19, 20]:

$$E = \sqrt{iE_i^2 + E_r^2}, \quad \phi = \arctg(iE_i / E_r).$$

Растворы ПАВ готовили в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение $72,0 \pm 0,2$ мН/м, которое оставалось без изменений во временном интервале до 10^5 секунд (около 28 часов).

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведены зависимости изменения равновесного поверхностного натяжения и модуля вязкоупругости дикаатионного имидазолиевого ПАВ от концентрации. Была выбрана концентрация этого ПАВ, которая соответствует максимальному значению модуля вязкоупругости и значение равновесного поверхностного натяжения, близкое к величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ) – $C_{\text{ПАВ}} = 10^{-5}$ моль/л. Эта концентрация была постоянной в смесях с полиэлектролитом. Концентрацию гумата натрия варьировали.

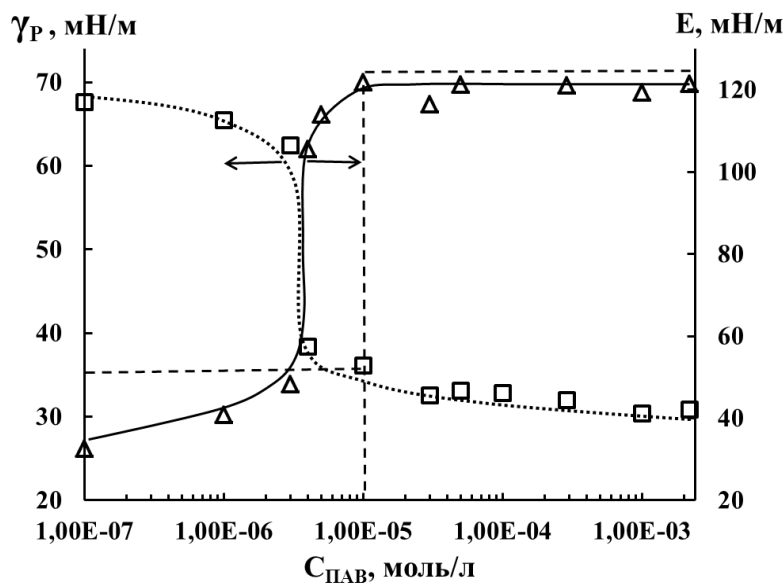


Рис. 2. Изменение равновесного поверхностного натяжения (γ_R) и модуля вязкоупругости (E) от концентрации диимидазолиевого ПАВ на границе раздела жидкость-газ

Как следует из рисунка 3, по мере увеличения концентрации гумата натрия в смеси с дикатионным ПАВ величина поверхностного натяжения растворов сначала возрастает, достигая значения γ_p при $C_{ГН} = 5,8 \times 10^{-5} \%$, характерного для раствора ГН при этой концентрации. Затем величина γ_p падает в соответствии с величиной равновесного значения поверхностного натяжения раствора гумата натрия.

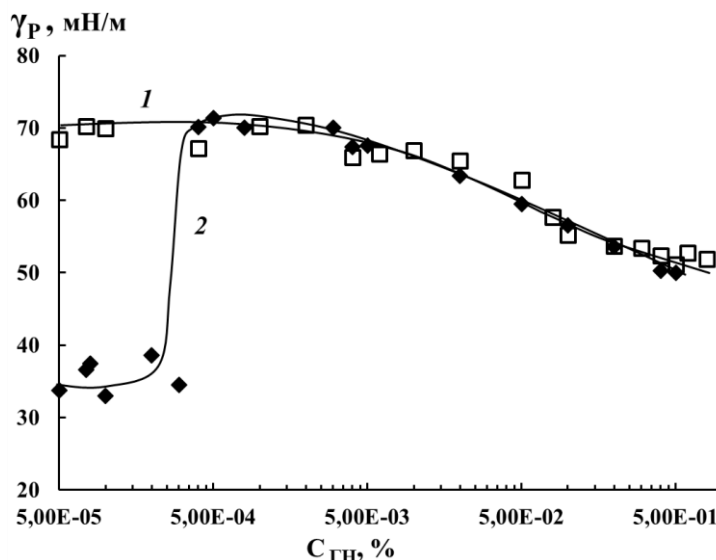


Рис. 3. Изменение равновесного поверхностного натяжения раствора гумата натрия (1) и смеси гумата натрия и диимидазолиевого ПАВ (2) от концентрации гумата натрия (ГН) на границе раздела жидкость – газ

Величина модуля вязкоупругости смесей ПАВ также изменяется подобным образом – значение E смеси ПАВ сначала падает в диапазоне концентрации гумата натрия до $C_{ГН} = 5,8 \times 10^{-5} \%$, а затем изменяется в соответствии с величиной модуля вязкоупругости, характерного для раствора ГН (рис. 4).

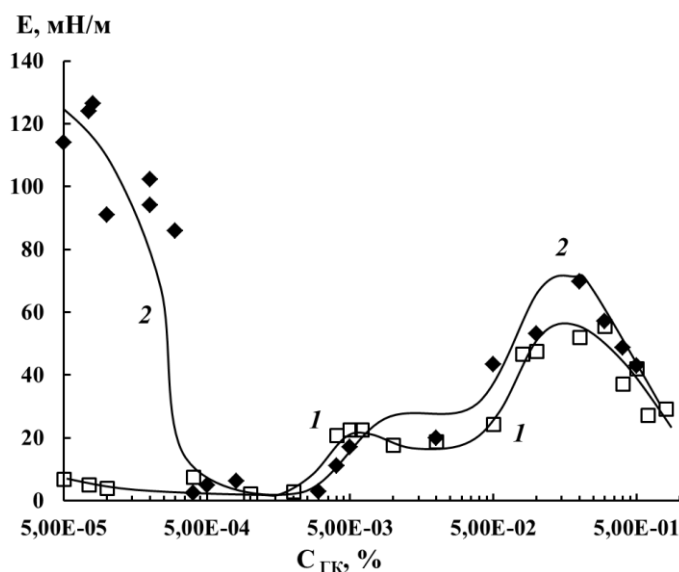


Рис. 4. Изменение модуля вязкоупругости раствора гумата натрия (1) и смеси гумата натрия и диимидазолиевого ПАВ (2) от концентрации гумата натрия (ГН) на границе раздела жидкость – газ

Такое поведение указывает на конкурентную адсорбцию димерного ПАВ и полиэлектролита на поверхности раздела жидкость-газ. При этом полиэлектролит, гумат натрия, проявляет доминирующее влияние на адсорбционные свойства по сравнению с дикатионным имидазолиевым ПАВ.

Необычность такого поведения связана с тем, что конкурируют за поверхность раздела фаз полиэлектролит и ПАВ с противоположно заряженными гидрофильными группами. Обычно при взаимодействии анионных и катионных ПАВ на границе раздела фаз наблюдается образование электронейтральных комплексов этих ПАВ и усиление поверхностной активности, которое выражается в резком снижении поверхностного натяжения и характеризуется как проявление эффекта синергизма [2, 3, 21, 22].

При взаимодействии противоположно заряженных компонентов ПАВ-полиэлектролит также могут образовываться разнообразные комплексы в зависимости от состава и природы компонентов на границах раздела фаз и в объеме раствора [23–25].

Поскольку структура адсорбционного слоя и мицеллярной фазы для дикатионных ПАВ с предельно короткими мостиковыми фрагментами не выявлена, то можно предположить, что образование комплексов этого ПАВ с полиэлектролитом связано с постепенным разрушением адсорбционного слоя дикатионного ПАВ по мере увеличения концентрации полиэлектролита с образованием комплексов между ними в объеме раствора. Дальнейшее увеличение концентрации полиэлектролита приводит к полному заполнению его макромолекулами поверхностного слоя.

Таким образом, было выявлено необычное поведение смесей дикатионного имидазолиевого ПАВ и природного полиэлектролита, гумата натрия, на границе раздела жидкость-газ. Образование комплексов между компонентами с противоположными зарядами приводит к отрицательному влиянию на характеристики поверхностного слоя на границе раздела фаз. Однако, образование таких молекулярных комплексов в объеме раствора может оказаться полезным для практического применения. С другой стороны это может способствовать пониманию структуры адсорбционного слоя, образуемым димерным ПАВ с предельно короткими мостиковыми фрагментами, которые предстоит исследовать.

Авторы благодарят к.х.н. В.А. Михайлова (ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»), синтезировавшего использованный в работе диимидазолиевый ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abe M. Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. V. 124) / Ed. M. Abe, J. F. Scamehorn. – New York : Marcel Dekker, 2005. – 831 p.
2. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах : [пер. с англ.] / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 526 с.
3. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena / M.J. Rosen, J.T. Kunjappu. – John Wiley & Sons Ltd.: New York, 2012. – 616 p.
4. Menger F.M. Gemini surfactants with acetylenic spacers / F.M. Menger, J.S. Keiper, V. Azov // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, No 5. – P. 2062–2067.
5. Hait S.K. Gemini surfactants: a distinct class of self assembling molecules / S.K. Hait, S.P. Moulik // *Current Science*. – 2002. – Vol. 82, No 9. – P. 1101–1111.
6. Sekhon B.S. Gemini (dimeric) surfactants. The two-faced molecules / B.S. Sekhon // *Resonance*. – 2004. – Vol. 9, No 3. – P. 42–49.
7. Kamal, M.S. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery / M.S. Kamal // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2016. – Vol. 19, No 2. – P. 223–236.

8. Menger, F.M. Gemini surfactants / F.M. Menger, J. Keiper // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39, No 11. – P. 1906-1920.
9. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions / M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago et al. // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – Vol. 41, No 2. – P. 829–868.
10. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов; под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.
11. Piccolo, A. The supramolecular structure of humic substances / A. Piccolo // *Soil Science.* – 2001. – Vol. 166, No 11. – P. 810–832.
12. Cook R.L. Understanding humic substances. Advanced methods, properties and applications / R.L. Cook, C.U. Langford. – Royal Soc. Chem.: Cambridge, 1999. – 302 p.
13. Thunemann A.F. Electroluminescent polyelectrolyte–surfactant complexes / A.F. Thunemann // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17, No 16. – P. 5098–5102.
14. Macdonald, P.M. Thermotropic phase transition in polyelectrolyte-surfactant complexes as characterized by deuterium NMR / P.M. Macdonald, V.A. Strashko // *Langmuir.* – 1998. – Vol. 14, No 17. – P. 4758–4764.
15. Duschner, S. Cylindrical polyelectrolyte-comb-surfactant complexes / S. Duschner, F. Grohn, M. Maskos // *Polymer.* – 2006. – Vol. 47, No 21. – P. 7391-7396.
16. Nylander, T. Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces / T. Nylander, Y. Samoshina, B. Lindman // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 2006. – Vol. 16. – P. 123-126.
17. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants / M. Ao, G. Xu, Y. Zhu, Y. Bai // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2008. – Vol. 326, No 2. – P. 490-495.
18. Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide / C. Ren, F. Wang, Z. Zhang et al. // *Colloids Surf. A.* – 2015. – Vol. 467. – P. 1-8.
19. Loglio G. Novel Methods to Study Interfacial Layers / G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller // Amsterdam: Elsevier, 2001. – V. 11. – P. 439-446.
20. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry / S.A. Zholob, A.V. Makievski, R. Miller, V.B. Fainerman // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 31, No 134–135. – P. 322–329.
21. Williams J.M. High internal phase water-in-oil emulsions: influents of surfactants and co-surfactants on emulsion stability and foam quality / J.M. Williams // *Langmuir.* – 1991. – Vol. 7, No 7. – P. 1370–1377.
22. Богданова, Ю.Г. Влияние химической природы компонентров на смачивающее действие растворов смесей поверхностно-активных веществ / Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, Б.Д. Сумм // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2004. – Т. 45, № 3. – С. 186–194.
23. Polyelectrolyte–surfactant complexes at interfaces and in bulk / S. Guillot, D. McLoughlin, N. Jain et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2003. – V. 15, No 1. – P. 219-224.
24. Динамическое поверхностное натяжение водных растворов полиэлектролитных комплексов / М.Н. Пчелинцева, Н.Н. Кочурова, Г. Петцольд, К. Лунквиц // *Коллоид. журн.* – 2000. – Т. 62, № 5. – С. 672–677.
25. Kuhn P.S. Complex formation between polyelectrolytes and ionic surfactants / P.S. Kuhn, Y. Levin, M.C. Barbosa // *Chemical Physics Letters.* – 1998. – Vol. 298, No 1–3. – P. 51-56.

Поступила в редакцию 01.07.2021 г.

INTERACTION OF HUMIC ACID SALT WITH A DICATIONIC IMIDAZOLIC SURFACTANT AT SOLUTION – AIR INTERFACE

S.L. Khil'ko, A.A. Kotenko, M.I. Rogatko

The regularities of the formation of surface layers of mixtures of a dicationic imidazolium surfactant with an extremely short bridging fragment and a natural polyelectrolyte, a humic acid salt, have been investigated by tensiometry and dilatation rheology. It was found that the formation of the surface layer by mixtures of surfactants-polyelectrolyte with oppositely charged hydrophilic groups at the liquid-gas interface proceeds according to the principle of competitive adsorption with the dominance of polyelectrolyte macromolecules. A possible interpretation of this phenomenon is proposed.

Keywords: humic acid salt; polyelectrolyte; dicationic imidazolium surfactant; surface tension; surface layers; viscoelasticity module; tensiometry; dilatational rheology.

Хилько Светлана Леонидовна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ведущий научный сотрудник
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Котенко Алла Александровна

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: allakotenko@ukr.net

Рогатко Марина Игоревна

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: marina.rogatko@gmail.com

Khil'ko Svetlana Leonidovna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; Leading Researcher.
SI "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.
E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Kotenko Alla Alexandrovna

Junior Researcher, SI "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.
E-mail: allakotenko@ukr.net

Rogatko Marina Igorevna

Junior Researcher
State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК631.618 + 631.415.1+ 631.413.3 + 551.579.5

ФИТОРЕКУЛЬТИВАЦИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЭДАФОТОПОВ ТЕХНОГЕННО НАРУШЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ

© 2021. *И.В. Агурова, Д.В. Сыщиков*

По результатам проведенных исследований фитотоксичности большинство изученных эдафотопов (после проведенных рекультивационных работ) можно охарактеризовать как пригодные для роста и развития растений со слабокислой, нейтральной и слабощелочной реакцией среды и отсутствием засоления эдафотопов. Показано варьирование влажности по сезонам и по мониторинговым участкам, наиболее существенное влияние погодные условия оказали на изменение этого показателя в пределах мониторинговых участков отвала угольной шахты.

Ключевые слова: техногенный экотоп; кислотность; эдафотоп; мониторинговый участок.

Введение. Научные исследования, затрагивающие определенные аспекты биологической рекультивации (фиторекультивации) антропогенно измененных земель, являются актуальными для Донецкой Народной Республики. Такие техногенно нарушенные земли относят к искусственно созданным почвенным образованиям, в которых нарушено взаимодействие всех основных компонентов, а содержание элементов минерального питания и органического вещества снижено до критического минимума. Следовательно, почвы техногенных экотопов относят к особой категории почв, которые лишь по ряду признаков могут напоминать настоящие почвы. Фиторекультивация является тем механизмом, который позволяет приблизить условия почв техногенных экотопов к условиям естественных ландшафтов.

При изучении эдафотопов техногенно нарушенных земель в первую очередь уделяют внимание признакам, которые определяют невозможность функционирования растений на тех или иных субстратах или в тех или иных условиях. К этим показателям относят такие агрохимические свойства субстратов как актуальная кислотность, общее содержание солей и влажность. Необходимость изучения сезонной динамики позволит наметить тенденции к варьированию и изменению этого признака под действием различных условий.

Одной из основных характеристик эдафотопов, которая может препятствовать поселению и росту растений, является фитотоксичность составляющих его пород [1]. Фитотоксичность техногенных экотопов характеризуется прежде всего неблагоприятными для растений реакцией среды (рН), а также высокой концентрацией водорастворимых веществ [2].

Кислотность почвы – важный экологический фактор, определяющий условия жизнедеятельности почвенных организмов и высших растений. Величина рН является наиболее устойчивым генетическим показателем конкретной почвы [3–4]. Вода в почве является одним из основных факторов почвообразования и одним из главнейших условий плодородия [5].

Цель работы – доказать значение процесса фиторекультивации на изменение показателей рН, общей засоленности и влажности эдафотопов техногенно нарушенных земель.

Объекты и методы. Для исследования почвенного покрова деградированных экосистем определены модельные (мониторинговые участки), при выборе которых учитывали такие факторы, как распространенность типа нарушения в пределах района исследований, степень антропогенной трансформации, возможность восстановления биологической продуктивности и вовлечения в экономическую деятельность, потенциальный экологический эффект при проведении рекультивационных мероприятий. Исследования проводили в течение 2020 года в весенний, летний и осенний периоды (в характерное время для каждого сезона в нашем регионе). Для оценки влияния моновидовых травянистых культурфитоценозов на протекание почвообразовательных процессов был проведен высев семян *Kitaibelia vitifolia* Willd. и *Onobrychis arenaria* (Kit.) DC. на площади 1 м². Выбор данных видов обусловлен их биологическими особенностями и адаптивными возможностями.

Участок условного контроля. Мониторинговая площадка № 6. Территория, прилегающая к южной части отвала шахты № 12 «Наклонная» (Пролетарский район г. Донецк). Общее проективное покрытие 95–100 %. Доминируют следующие виды – *Elytrigia repens* (L.) Nevski и растущий группами *Vicia cracca* L. Рассеянно встречаются *Artemisia absinthium* L., *Verbascum lychnitis* L., *Achillea pannonica* Scheele, *Euphorbia virgata* Waldst. & Kit. Единичнорастут *Linaria vulgaris* L. и *Pilosella echinoides* (Lum.) F. Schult. & Sch. Bip. Изэфемеровотмеченытакиевидыкак *Holosteumum bellatum* L. и рассеянно встречается *Lepidium perfoliatum* L.

Разрез № 6. Чернозем обыкновенный средне гумусированный.

А – 0–47 см. Свежий, темно-бурый однородный, легкосуглинистый, среднезернистый, умеренно плотный. Новообразований и включений не отмечено. Много корней. Переход в горизонт А₁ ясный по цвету и структуре.

А₁ – 47–86 см. Свежий, светло-каштановый-коричневый, неоднородный, легкосуглинистый, среднезернистый, умеренно плотный. Новообразований и включений не отмечено. Редкие корни. Переход в горизонт В резкий по цвету и структуре.

В – 86–110 см. Суховатый, светло-каштановый, однородный, суглинистый, пластинчатый, умеренно плотный. Новообразований и включений не отмечено. Единичные корни. Переход в горизонт С языковатой границей по цвету.

С – глубже 110 см. Суховатый, коричневато-оранжевый, однородный, суглинистый, пластинчатый, плотный. Новообразований и включений не отмечено. Корни отсутствуют.

Мониторинговый участок № 2. Выведенный из эксплуатации карьер по добыче строительного камня (балка Калиновая, Горняцкий район, г. Макеевка). Растительный покров с высокой мозаичностью, имеются пятна как сорно-рудеральных видов, так и видов степного ценоэлемента. ОПП (за вычетом поверхности крупнообломочного камня) 70–80 %, с участием таких видов как *Echium vulgare* L., *Sideritis montana* L., *Stachys transsilvanica* Schur, *Anisantha tectorum* (L.) Nevski, *Calamagrostis epigeios* (L.) Roth, *Poa compressa* L., *P. bulbosa* L., *P. angustifolia* L., *Galium humifusum* M. Bieb., *Daucus carota* L., *A. pannonica*, *A. absinthium*, *A. austriaca* Jacq., *Centaurea diffusa* Lam., *Senecio jacobaea* L., *S. vernalis* Waldst. & Kit., *Linaria maetica* Klokov, *E. repens*, *V. lychnitis*, *Cirsium acanthoides* L., *C. setosum* (Willd.) Besser, *Chondrilla juncea* L., *Lactuca tatarica* (L.) C.A. Mey., *Picris hieracioides* L., *Taraxacum officinale* Wigg., *Convolvulus arvensis* L., *Reseda lutea* L., *E. virgata*, *Berteroa incana* (L.) DC., *Hieracium virosum* Pall., *Melandrium album* (Mill.) Garcke, *Tragopogon dasyrhynchus* Artemcz., *Falcaria vulgaris* Bernh., *Phalacrolooma annuum* (L.) Dumort s.l., *Ambrosia artemisiifolia* L., *Medicago*

romanica Prodan, *Tanacetum vulgare* L., *Tussilago farfara* L., *Hyoscyamus niger* L., *Oberna behen* (L.) Ikonn., *Camelina microcarpa* Andr. В месте проведения почвенного разреза в июне красочный аспект создавала *Veronica opaca* Fr., формируя пятно в 15–20 м². Местами, особенно по периметру, ближе к стенам карьера, растут древесно-кустарниковые растения *Robinia pseudoacacia* L., *Acer negundo* L., *Juglans regia* L., *Ulmus pumila* L., *Fraxinus pennsylvanica* Marsh., *Rosa* sp.

Разрез № 2-к. Примитивные неразвитые почвы на песчанике.

А – 0–5 см. Черный, густо пронизан корнями растений. Структура мелко-порошистая, агрегаты 2 мм диаметром. Переход в горизонт С четкий по цвету, структуре и плотности. Отмечаются ходы зоогенной природы, выцветы солей (розоватые). Каменистость – 5 %.

С – Светло-коричневый, продукты метаморфизации песчаников. Каменистость – 20%, пронизан корнями растений. Прослежен до глубины 20 см. Почвообразование по дерновому типу (выражен дерновый гумусоаккумулятивный процесс).

Мониторинговый участок № 7. Склон отвала шахты № 12 «Наклонная» восточной экспозиции (Пролетарский район г. Донецк). Моновидовая группировка *Oberna behen* (L.) Ikonn. Общее проективное покрытие 10–15 %.

Разрез № 7-о. Примитивные неразвитые фрагментарные почвы.

А – 0–27 см. Сухой, темно-серый, однородный, бесструктурный, порошистый, рыхлый. Новообразований не отмечено, каменистость 10 %. Переход в горизонт С неясный, по цвету.

С – Сухой, темно-коричневый, однородный, бесструктурный, порошистый, рыхлый. Новообразований не отмечено, каменистость 50 %. Единичные корни. Прослежен до глубины 60 см.

В профиле наблюдается первичное агрегатообразование по корням растений, накопление гумуса не имеет морфологического выражения вследствие слабого развития глинистой составляющей. Имеющийся гумус «замаскирован» серым цветом измельченной породы.

Мониторинговый участок № 11. Индустриозем (балка Богодуховская, Буденновский район г. Донецк). Имеются разреженные древесные растения различного возраста на площадке над склоном: *Padellus mahaleb* (L.) Vassilcz., *Elaeagnus angustifolia* L., *F. pennsylvanica*, *A. negundo*. На выположенных участках в травянистом покрове доминируют *E. repens* и *P. angustifolia*, а на склонах *Marrubium praecox* Janka, *C. diffusa*, *Salvia tesquicola* Klokov & Pobed. Также представлены *Festucavalesiaca* Gaudin, *Diplotaxistenuifolia* (L.) DC., *B. incana*, *Artemisia austriaca* Jacq., *A. absinthium*, *Carduus acanthoides* L., *A. artemisiifolia*, *E. vulgare*, *A. pannonica*, *E. virgata*, *S. transsilvanica*, *M. romanica*, *G. humifusum*, *L. vulgaris*, *Melilotus officinalis* (L.) Pall., *Securigeravaria* (L.) Lassen, *Senecio vernalis* Waldst. & Kit., *Rumex crispus* L. *R. lutea*, *Melica transsilvanica* Schur. Общее проективное покрытие 70 %.

Разрез № 11. Примитивные неразвитые фрагментарные почвы.

А – 0–34 см. Сухой, светло-серый, однородный, бесструктурный, порошистый, рыхлый. Новообразований не отмечено, каменистость 7 % от мелкообломочной фракции. Пронизан корнями растений. Переход в горизонт С постепенный, по цвету.

С – Сухой, коричневый, однородный, бесструктурный, порошистый, рыхлый. Новообразований не отмечено, каменистость 20 %. Единичные корни. Прослежен до глубины 70 см.

Мониторинговый участок № 12. Культурозем Донецкого ботанического сада (Калининский район г. Донецк). Участок под паром. Растительный покров отсутствует.

Разрез № 12. Чернозем обыкновенный мало гумусированный.

Ап – 0–38 см. Свежий, коричнево-бурый однородный, легкосуглинистый, мелкозернистый, умеренно плотный. Новообразований и включений не отмечено. Переход в горизонт А₁ постепенный по цвету и структуре.

А₁ – 38–61 см. Свежий, светло-коричневый, однородный, легкосуглинистый, среднезернистый, умеренно плотный. Новообразований и включений не отмечено. Переход в горизонт В резкий по цвету и структуре.

В – 61–97 см. Суховатый, светло-каштановый, однородный, суглинистый, пластинчатый, умеренно плотный. Новообразований и включений не отмечено. Переход в горизонт С языковатый по цвету.

С – глубже 97 см. Суховатый, коричневато-оранжевый, однородный, суглинистый, пластинчатый, плотный. Новообразований и включений не отмечено.

Описание почвенных разрезов проводили согласно общепринятым методикам [6, 7]. Отбор почвенных образцов проводили по почвенным горизонтам [8], определение актуальной кислотности, степени засоления – общепринятыми методами [5, 9]. Ранее проведенные исследования по изучению влияния фиторекультивации (после высадки растений семейства *Roaceae*) показали положительный эффект рекультивации на содержание солей и реакцию среды [10].

Анализ результатов. По результатам исследований актуальной кислотности, проводимых после высева семян *Kitaibelia vitifolia* Willd. и *Onobrychis arenaria* (Kit.) DC., большинство эдафотопов (после проведенных рекультивационных работ) можно охарактеризовать как пригодные для роста и развития растений, со слабокислой, нейтральной и слабощелочной реакцией среды (рис. 1).

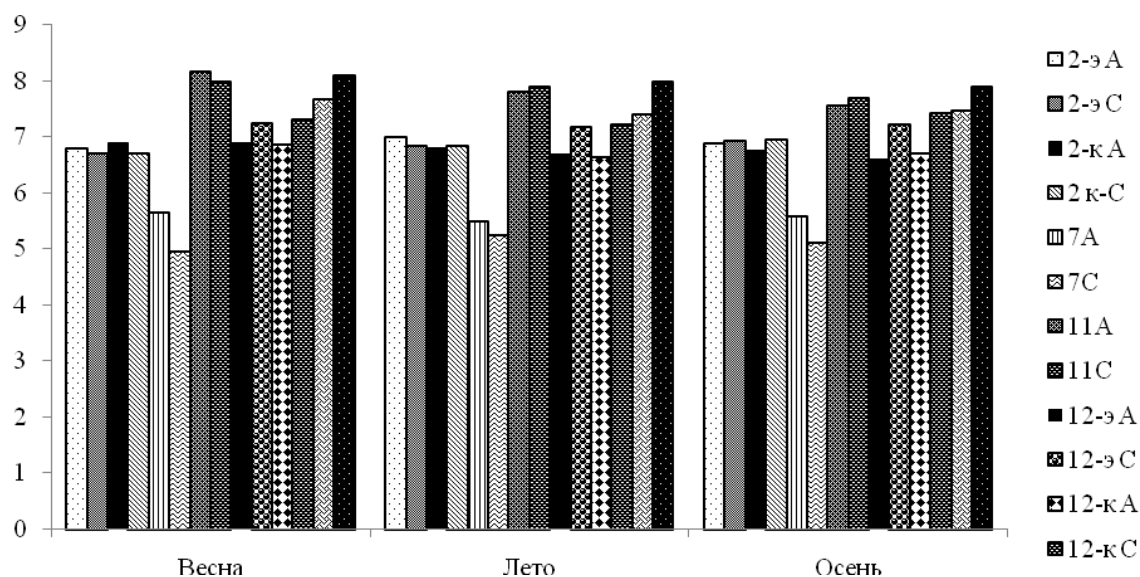


Рис. 1. Актуальная кислотность по генетическим горизонтам мониторинговых участков.

* Здесь и на рис. 2-4: э – посадки эспарцета песчаного, к – посадки китайбелии виноградолистной

Наиболее благоприятные условия сложились на участках № 2 и 12, что соотносится с флористическим разнообразием, присутствием в окружении сформированного растительного покрова. Для индустриозема (примитивных неразвитых фрагментарных почв) характерна щелочная реакция среды (как для верхних, так и нижних горизонтов). Такая реакция среды может оказывать негативное

влияние на развитие растений, так, большинство необходимых для роста микроэлементов переходят в нерастворимые соединения, которые становятся недоступными для растений.

Для гумусо-аккумулятивного горизонта участка № 7 (отвал угольной шахты) характерна слабокислая реакция среды, для нижележащих горизонтов этого же участка характерна кислая реакция среды. Кислая реакция среды может негативно отражаться на доступности элементов минерального питания для растений, что повлечет за собой и другие отрицательные последствия (снижение накопления воды, повышение засоленности и пр.). По сезонам нами не было зафиксировано существенного варьирования этого показателя по всем изученным мониторинговым участкам.

Наиболее существенно процесс рекультивации повлиял на изменения показателя актуальной кислотности на участке № 7, склоновой поверхности отвала угольной шахты (рис. 2.).

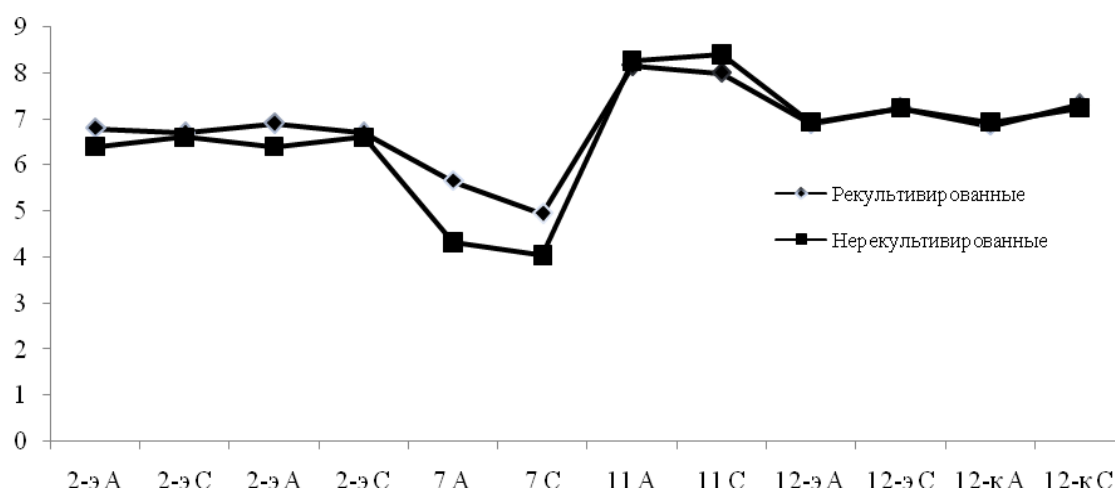


Рис. 2. Актуальная кислотность рекультивированных и нереккультивированных мониторинговых участков в весенний период

Использование эспарцета в качестве рекультиванта даже в течение одного года после посадки позволило добиться положительного эффекта, связанного с повышением кислотности, с сильнокислой до кислой и слабокислой реакции среды. Это дает основание делать позитивные прогнозы относительно развития растений на этом участке в будущем, а, значит, и предлагать эспарцет песчаный в качестве перспективного мелиоранта. На участке № 11 реакция среды смещалась в сторону щелочной с сильнощелочной, что также позволяет говорить о положительном эффекте рекультивации на рН и на агрохимические показатели в целом. На остальных участках рекультиванты кардинально не оказали влияние на реакцию среды. Предполагаем, что актуальная кислотность как своего рода показатель «приживаемости» растений, превращается в наиболее стабильный признак на территории объектов со сформированным растительным покровом, на таких участках как №№ 2, 11, 12 флуктуации незначительны и, скорее всего, связаны с колебанием внешних условий. Отвал угольной шахты же находится на инициальной стадии развития, где почва не сформирована, а растительный покров присутствует фрагментарно. В этом случае значения рН будут динамичны, при широком внедрении рекультивационных мер возможно говорить о почвообразовательном процессе, а также коренных изменениях в значениях рН на всей территории отвала, а не только его небольшой части.

Изучение степени засоления эдафотопов, проводимое в сезонной динамике, позволило сделать вывод об отсутствии засоления на всех участках как без проведения рекультивационных работ, так и после рекультивации. Изученные почвы охарактеризованы как незасоленные (сумма солей не превышала значений 0,3 г / 100 г почвы). По сезонам не было зафиксировано достоверных различий по количеству водорастворимых солей. Отсутствие засоления на участках свидетельствует о наличии благоприятных условий для произрастания растений. Участки карьера (№ 2), индустриоземы (№ 11), культуроземы (№ 12) являются территориями со сформированным растительным покровом, с произрастающими растениями из различных экологических групп, даже на нерекультурированных участках нами было зафиксировано отсутствие засоления.

При изучении влажности эдафотопов по мониторинговым участкам в весенний период исследований приближенные к контролю показатели влажности были зафиксированы на участках № 12 и № 2 (в гумусо-аккумулятивном горизонте). В поверхностном горизонте отвала угольной шахты процент влажности был понижен по сравнению с контролем (чернозем) практически в 4 раза, отличался по обеспеченности почв водой нижележащий горизонт террикона. Достоверные различия с контролем (снижение показателей) были зафиксированы в условиях индустриозема.

Летом, в период значительного ухудшения погодных условий, показатели влажности существенно понижались на всех участках. На отвале угольной шахты в поверхностном слое уровень влажности остается на уровне весеннего периода, а в нижнем горизонте значительно падает. Вероятнее всего растения в полной мере используют воду из гумусо-аккумулятивного горизонта, но степень снижения не такая существенная за счет того, что потребление воды растениями в связи с несформированностью растительного покрова не является существенным (рис. 3).

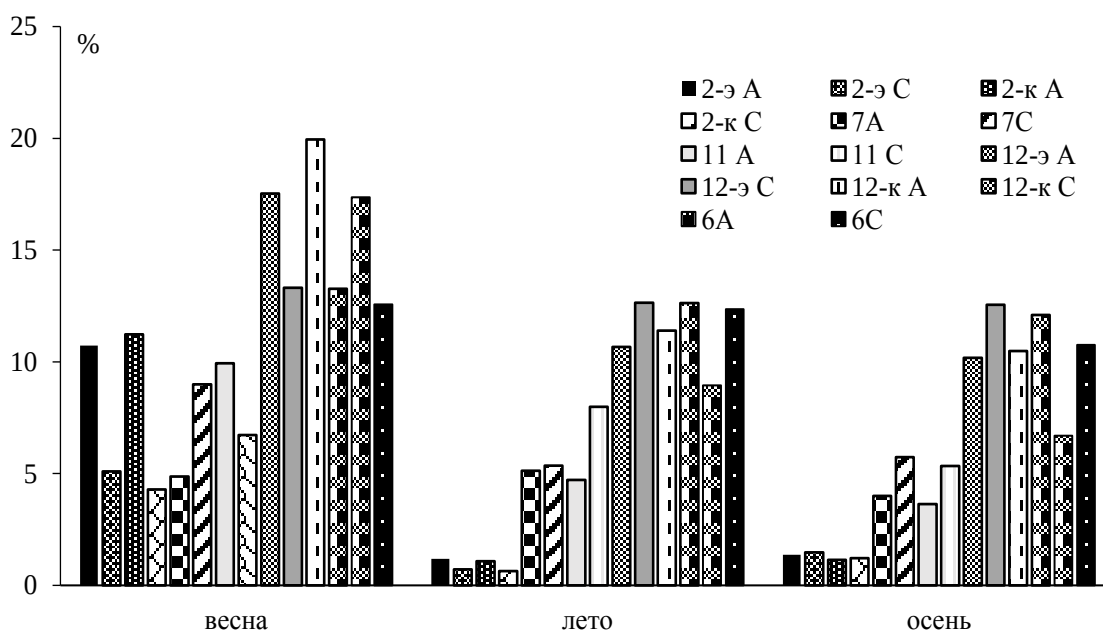


Рис. 3. Изменение влажности (%) погенетическим горизонтам мониторинговых участков

В целом на отвале, а точнее его склоновой поверхности, складываются крайне неблагоприятные условия, влага не успевает накапливаться на склонах, что и

отражается на показателе влажности (его снижении по сравнению с другими участками, в том числе и в контрольном).

При сравнении влажности на рекультивированных и нереккультивированных участках получены следующие данные (рис. 4).

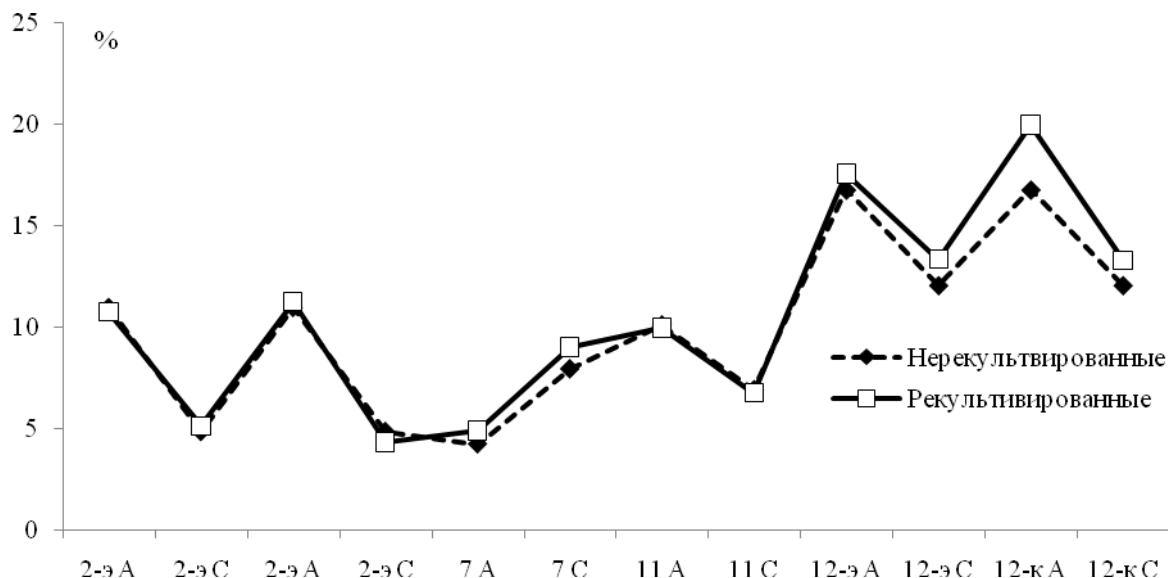


Рис. 4. Влажность (%) рекультивированных и нереккультивированных мониторинговых участков в весенний период

Установлено, что нет существенной разницы между показателями влажности в эдафотопх рекультивированных и нереккультивированных участков как в весенний, так и в летний и осенний периоды исследований. Этот показатель чувствителен к действию внешних факторов, поэтому даже растения не способны влиять на его изменения в должной мере.

Выводы. По результатам проведенных исследований актуальной кислотности большинство изученных эдафотопов (после проведенных рекультивационных работ) можно охарактеризовать как пригодные для роста и развития растений со слабокислой, нейтральной и слабощелочной реакцией среды. Процесс рекультивации наиболее существенно повлиял на изменения показателя актуальной кислотности на участке № 7, сместив значения в разных горизонтах от 4,3 и 4,03 до 5,65 и 4,95 соответственно. Изучение степени засоления эдафотопов показало его отсутствие (сумма солей не превышала 0,3 г / 100 г почвы) на всех мониторинговых участках. По сезонам не было зафиксировано достоверных различий по количеству водорастворимых солей.

При изучении влажности эдафотопов по мониторинговым участкам в весенний период исследований приближенные к контролю показатели влажности были зафиксированы на участках № 12 и № 2 (в гумусо-аккумулятивном горизонте). Летом, в период значительного ухудшения погодных условий, показатели влажности существенно понижались на всех мониторинговых участках.

Показана перспективность использования фитомелиорантов в условиях техногенных экотопов для изменения реакции среды (в сторону слабокислой или нейтральной), что в свою очередь будет улучшать доступность элементов минерального питания и способствовать расширению списка используемых для рекультивации видов растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленная ботаника / Под ред. Е.Н. Кондратюка. – К.: Наукова думка, 1980. – 257 с.
2. Валейша Е.Ф. Почвоведение. Методы определения физико-химических и химических свойств почвы: методические указания к лабораторно-практическим занятиям / Е.Ф.Валейша, М.М. Комаров, С.Д. Курганская. – Горки: БГСХА, 2019. – 32 с.
3. Захарова И.А. Изменение кислотности черноземных почв Челябинской области / И.А. Захарова // АПК России. – 2017. – Т. 24, № 4. – С. 940-943.
4. Куликов Я.К. Почвенные ресурсы: учебное пособие / Я.К. Куликов. – Минск: Высшая школа, 2012. – 409 с.
5. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 487 с.
6. Методические рекомендации по морфологическому описанию почв / сост. А.Г. Дюкарев, Н.Н. Пологова, Л.И. Герасько. – Томск: Изд-во СО РАН, 1999. – 39 с.
7. Розанов Б.Г. Морфология почв / Б.Г. Розанов. – М.: МГУ, 1983. – 320 с.
8. Методы почвенной микробиологии и биохимии / под. ред. Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
9. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
10. Сыщиков Д.В. Снижение фитотоксичности породы в техногенных экотопах как результат рекультивационных мероприятий/ Д.В. Сыщиков, И.В. Агурова// Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2020. – Вып. 1–2. – С. 92–98.

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

PHYTOREMEDIATION AS PROMISING METHODS FOR IMPROVING THE STATE OF THE EDAPHOTOPES OF TECHNOGENOUS DISTURBED LANDS

I.V. Agurova, D.V. Syshchykov

According to the results of the studies of the phytotoxicity of soils, most of the studied edaphotopes (after the phytoremediation works) can be characterized as suitable for the growth and development of plants, with a weakly acidic, neutral and slightly alkaline reaction of the medium and the absence of salinization of the edaphotopes. The variation of humidity by seasons and by monitoring sites is shown, the most significant effect of weather conditions had on the change in this indicator within the monitoring sites of a coal mine dump.

Keywords: technogenous ecotope; acidity; edaphotope; monitoring site.

Агурова Ирина Владимировна

кандидат биологических наук, заведующий лабораторией почвенно-экологических исследований ГУ «Донецкий ботанический сад», г. Донецк, ДНР.
E-mail: ir.agur@mail.ru

Agurova Irina Vladimirovna

candidate of biological sciences, head of laboratory of soil-ecological research, PI «Donetsk botanical garden», Donetsk, DPR,
E-mail: ir.agur@mail.ru

Сыщиков Дмитрий Валерьевич

кандидат биологических наук, заведующий отделом фитоэкологии ГУ «Донецкий ботанический сад», г. Донецк, ДНР.
E-mail: 2007dmitry@rambler.ru

Syshchykov Dmitry Valerievich

candidate of biological sciences, head of phytoecology department, PI «Donetsk botanical garden», Donetsk, DPR,
E-mail: 2007dmitry@rambler.ru

УДК 581.33 : 902 : 581.4 : 502 (477)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ РОДОВ АСТРОВЫХ ПО ПАЛИНОЛОГИЧЕСКИМ ОТТИСКАМ

© 2021. А. И. Сафонов

Представлены данные палинологических структур некоторых родов в составе семейства астровых на территории Центрального Донбасса. Визуализированные отпечатки палиносырья рекомендовано использовать в качестве фрагмента иллюстративного атласа палыцы растений Донбасса и для проведения полевых и лабораторных диагностик в экологическом мониторинге промышленного региона.

Ключевые слова: пыльца, фитоиндикация, экологический мониторинг, Донбасс, *Asteraceae*

Введение. В системе методов биоиндикации [1–2] изучение пыльцевого материала является успешно реализуемой программой [3–5], что принципиально важно для регионов с неблагоприятной экологической обстановкой [6–8]. Методически грамотно иметь в каждом регионе стандартизированные ориентиры для идентификации образцов полевых сборов [3, 7, 9, 10], что в случае с палинологическими исследованиями может проявляться в визуализированных моделях по наглядным примерам [4, 8, 11–13].

Палинологические данные в Донбассе являются результатом многолетней работы ученых кафедры ботаники и экологии ДонНУ [14–17], в числе которых ассистент, аспирант Н.С. Мирненко [8–10, 18, 19], студенты Н.В. Бойко [20], А.Н. Ткаченко [21], Е.А. Абрамян [22] и другие. Результаты эколого-палинологических изысканий являются неотъемлемым разделом инициативной научно-исследовательской темы кафедры ботаники и экологии по функциональной ботанике в донецком экономическом регионе [23]. Первые актуальные иллюстративно-доказательные публикации по текущим палиноспектрам в Северном Приазовье были опубликованы в 2016 г. [9].

Накопленный иллюстративный опыт о результатах изучения пыльцевых продуктов в разрезе экологических диагностик требует обобщения в виде единой сводки палеографических примеров отдельных таксономически насыщенных групп, например, семейства астровых, чему и посвящена данная публикация.

Цель работы – на основании материалов полевых сборов диагностировать таксономическую принадлежность палеографической продукции к различным родам семейства астровых в Донбассе. Формат исследования в таком случае предполагает продукт – справочно-аналитическую сводку для сравнительного визуального ряда результатов.

Материал и методика исследования. Комбинированные методики сборов пыльцевого материала представлены в публикациях [3, 4, 12]. Такие подходы апробированы для территории Донбасса [6–10, 18]. Основной принцип полевых сборов и фиксации – осаждение на специально подготовленные поверхности зрелого пыльцевого материала из приземного слоя атмосферы с последующими фиксацией и окрашиванием по стандартным и доступным методикам [11]. Функциональная выгода от полученных данных имеет значение для проводимого экологического мониторинга в г. Донецке и сопредельных территорий в рамках экологического каркаса, сети наблюдений за состоянием экотопов. Такой метод позволяет реализовать полномасштабные проекты по определению запыленности территорий в установленные сезоны года, выявить степень техногенной нагрузки на природные системы, а также возможную динамику основных показателей растительных элементов в регионе.

Анализ результатов. Палинологические отпечатки в совокупности представляют собой орнамент (рисунок), оставляемый экзиной в фиксированной ленте образца анализируемого материала. При этом важно иметь информацию об орнаментации (скульптурированности) зрелого пыльцевого зерна каждого вида (в данном случае идентификация предлагается по родам с задачей последующей детализации) при наличии соответствующей микроскопической техники и реактивов для окрашивания в специализированной лаборатории. Значение имеет и точка обзора стабилизированного материала, поэтому палинографические данные (отпечатки) в работе предусматривают возможные варианты вертикальной проекции пыльцевого зерна (с полюсов, экваториальный вариант, витальная форма, идентификация с учетом механических разрывов и пр. ситуации).

На рис. 1-21 представлены результаты палинографических оттисков большинства родов семейства *Asretaceae*, характерных для полевых сборов при реализации эколого-ботанического мониторинга в Центральном Донбассе.

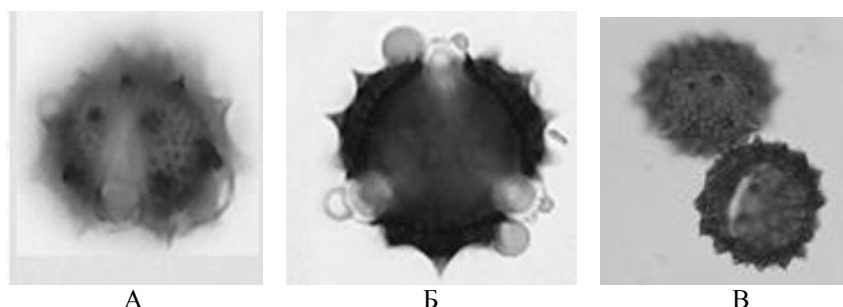


Рис. 1. Палинография рода *Achillea* L.

А – скульптура, Б – проекция с полюса, В – витальная форма в выборке.

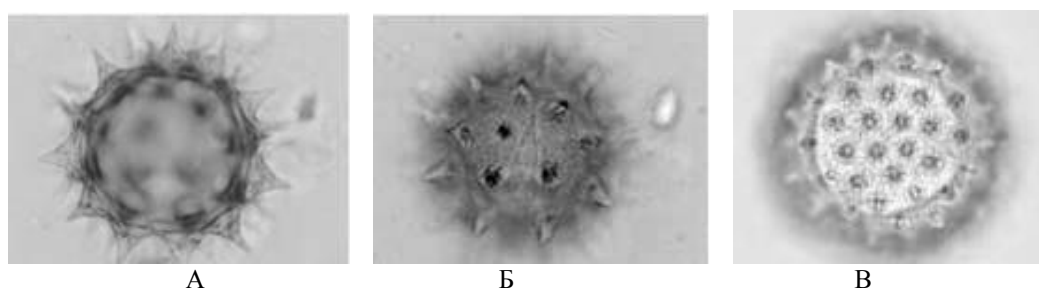


Рис. 2. Палинография рода *Ambrosia* L.

А – проекция с полюса (=экваториальная), Б – скульптура, В – витальная орнаментация.

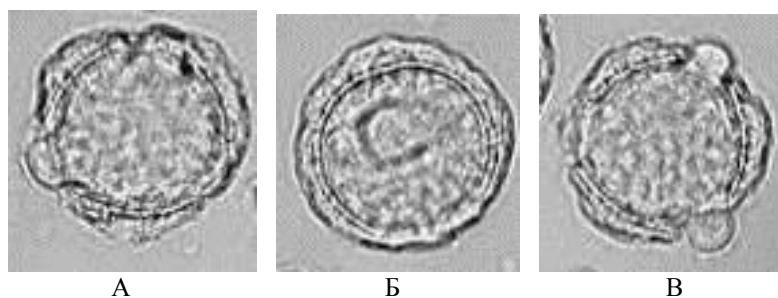


Рис. 3. Палинография рода *Arctium* L.

А – проекция с полюса, Б – проекция с экватора, В – проекция 3(4)-поровой лакуны.

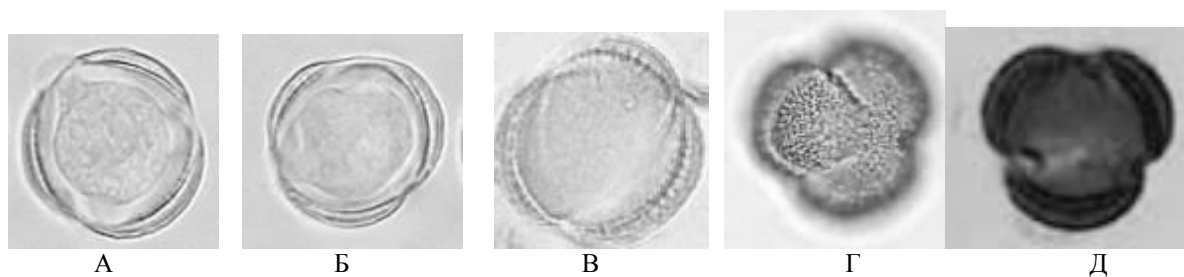


Рис. 4. Палинография рода *Artemisia* L.

А, Б – проекция с полюса, В – проекция с экватора, Г – орнаментация, Д – витальная форма.

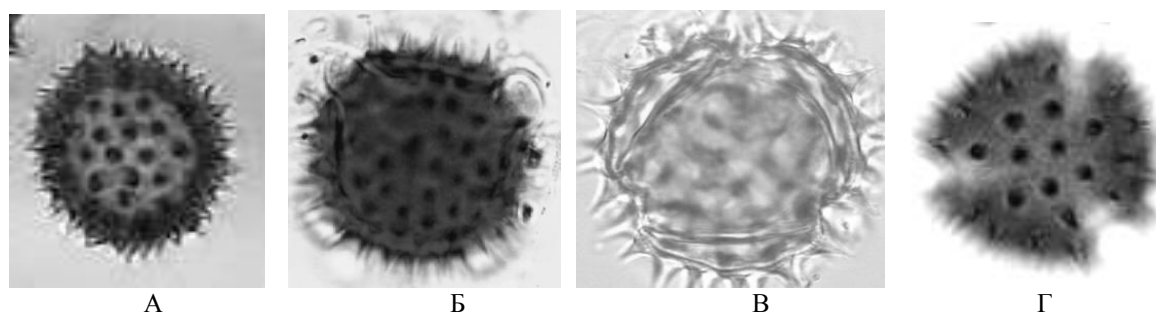


Рис. 5. Палинография рода *Calendula* Adans.

А – орнаментация, Б – проекция с полюса (порово-орная), В – экваториальная проекция, Г – орнаментация в случае механического разрыва экзины.

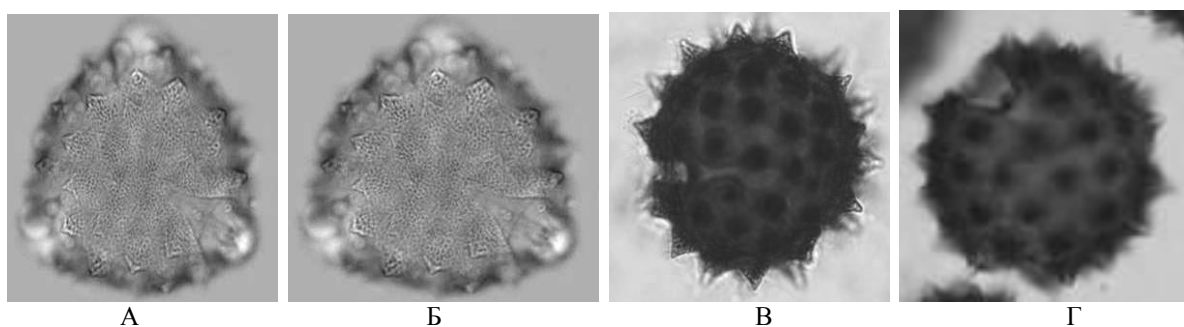


Рис. 6. Палинография рода *Cardus* L.

А – проекция с полюса (порово-орная), Б – орнаментация, В – витальная форма, скульптура, Г – орнаментация в случае механического разрыва экзины.

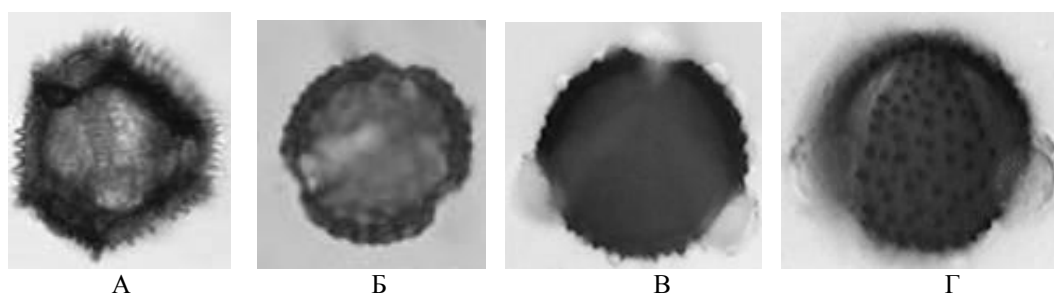


Рис. 7. Палинография рода *Centaurea* L.

А – скульптура гребней, Б – проекция с экватора, В – проекция с полюса, Г – фрагмент орнаментации (участок между гребнями).

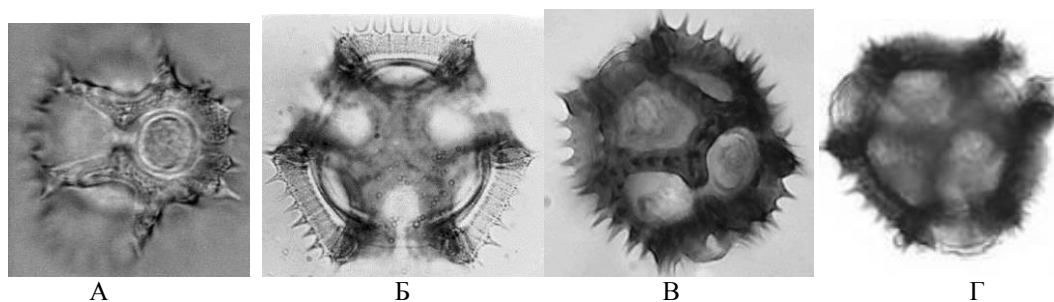


Рис. 8. Палинография рода *Cichorium* L.
А – орнаментация вокруг поры, Б – скульптура в экваториальной проекции, В – скульптура, Г – витальная форма пыльцевого зерна.

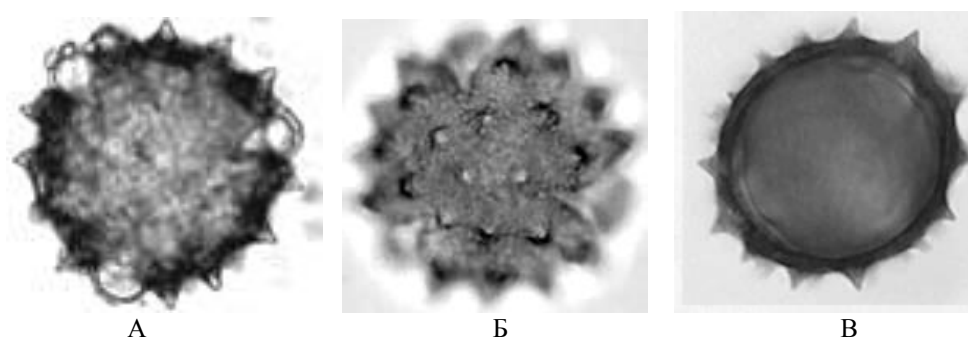


Рис. 9. Палинография рода *Cirsium* Mill.
А – проекция с полюса, Б – скульптура поверхности, В – проекция с экватора (витальная).

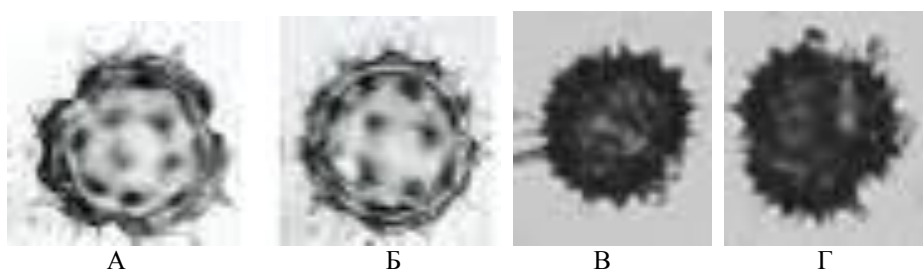


Рис. 10. Палинография рода *Conyza* L.
А – проекция с экватора, Б – проекция с полюса, В, Г – витальная орнаментация.

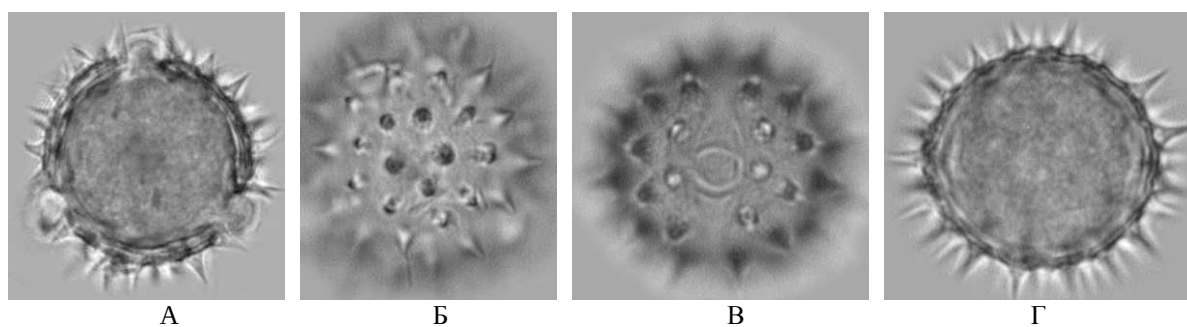


Рис. 11. Палинография рода *Galinsoga* Ruiz & Pav.
А – проекция с полюса, Б – скульптура, В – орнаментация вокруг поры, Г – витальная проекция.

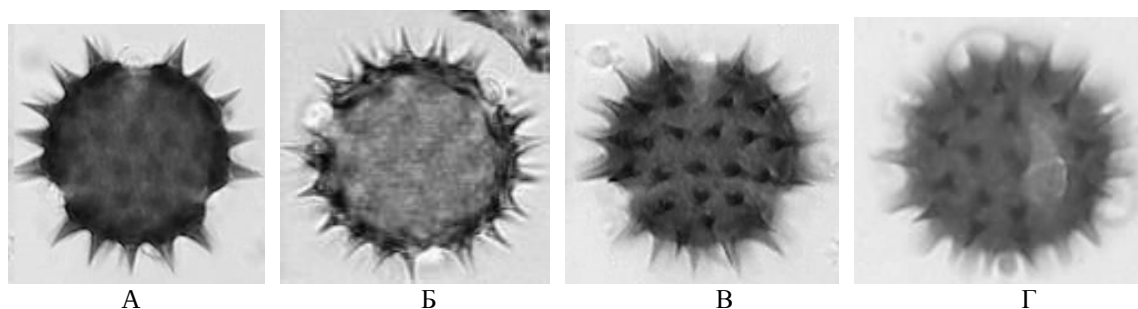


Рис. 12. Палинография рода *Helianthus* L.
А – витальная проекция, Б – проекция с полюса, В – скульптура, Г – орнаментация вокруг поры.

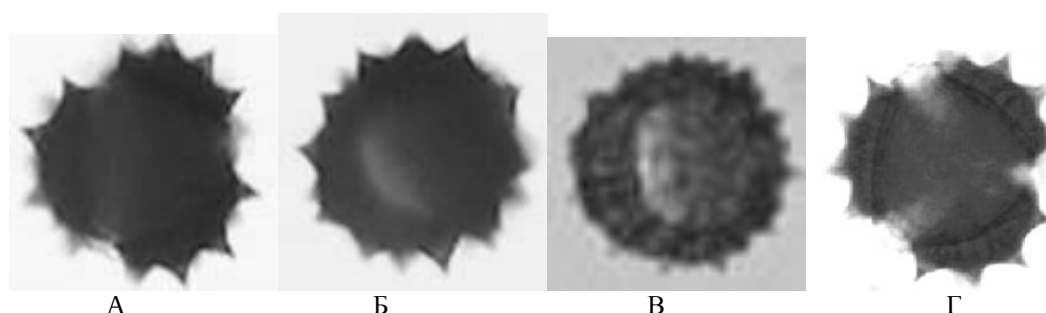


Рис. 13. Палинография рода *Matricaria* L.
А – витальная проекция с экватора, Б – витальная проекция с полюса, В – скульптура, Г – орнаментация общей скульптуры гребней.

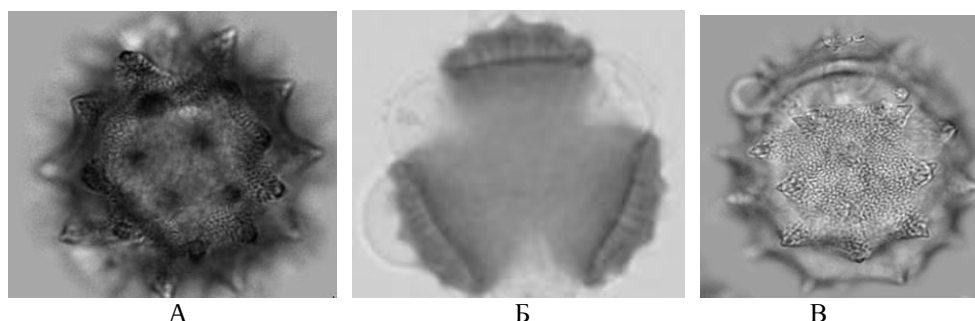


Рис. 14. Палинография рода *Onopordum* L.
А – скульптура, Б – орнаментация общей скульптуры гребней, В – фрагмент скульптуры с полюса.

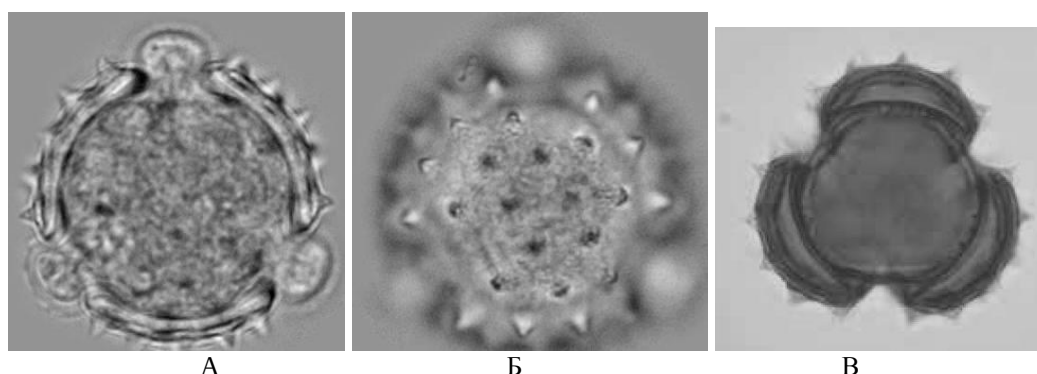


Рис. 15. Палинография рода *Senecio* L.
А – проекция с полюса, Б – скульптура, В – орнаментация общей скульптуры гребней.

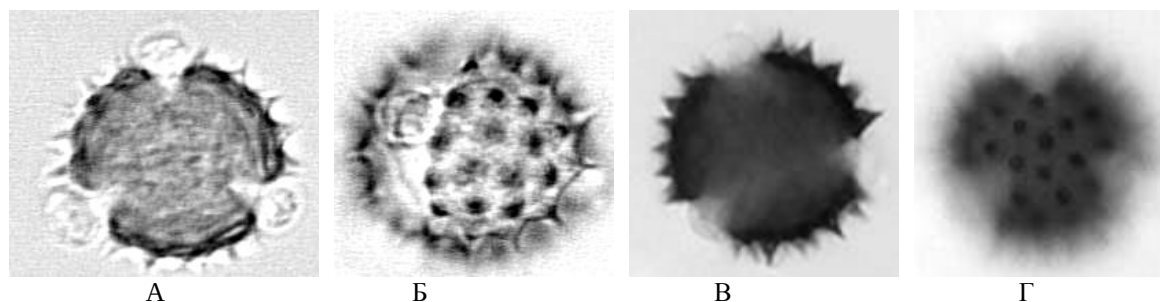


Рис. 16. Палинография рода *Solidago* L.

А – витальная проекция с экватора, Б – скульптура, В – орнаментация общей скульптуры гребней, Г – витальная форма, скульптура.

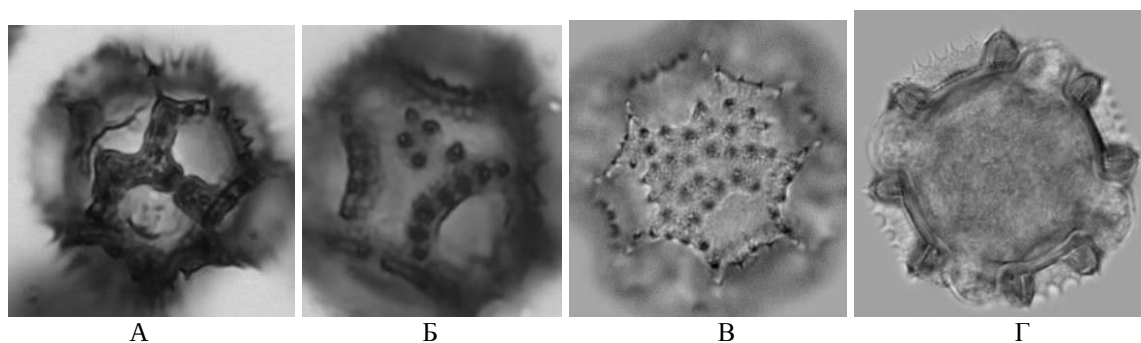


Рис. 17. Палинография рода *Sonchus* L.

А – узор гребней, Б – орнаментация вокруг поры, В – скульптура, Г – витальная проекция с полюса.

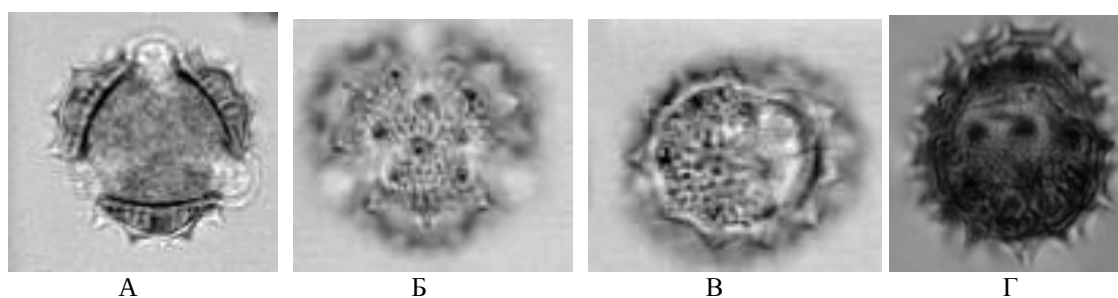


Рис. 18. Палинография рода *Tanacetum* L.

А – проекция с полюса, Б – скульптура (фрагмент поверхности), В – орнаментация вокруг поры, Г – витальная форма.

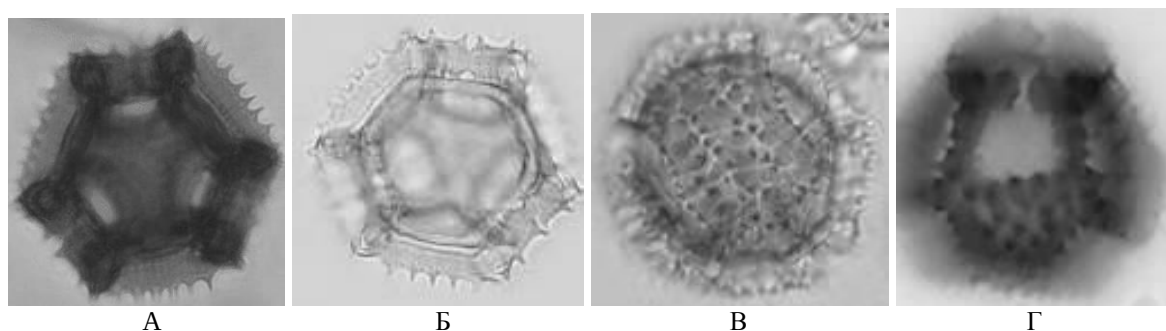


Рис. 19. Палинография рода *Taraxacum* Weber.

А – скульптура гребней (эхинолофатная), Б – проекция гребней, В – скульптура общая, Г – витальная форма (орнаментация вокруг поры).

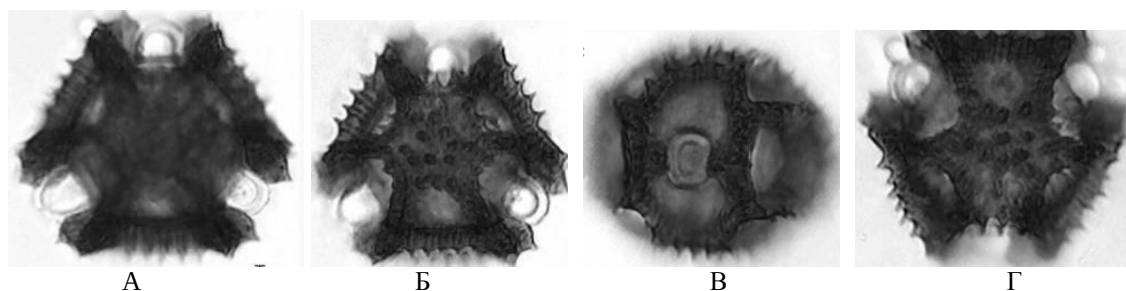


Рис. 20. Палинография рода *Tragopogon* L.

А – витальная форма, проекция с полюса, Б – скульптура гребней (эхинолофатная), В – орнаментация вокруг поры, Г – фрагмент скульптуры.

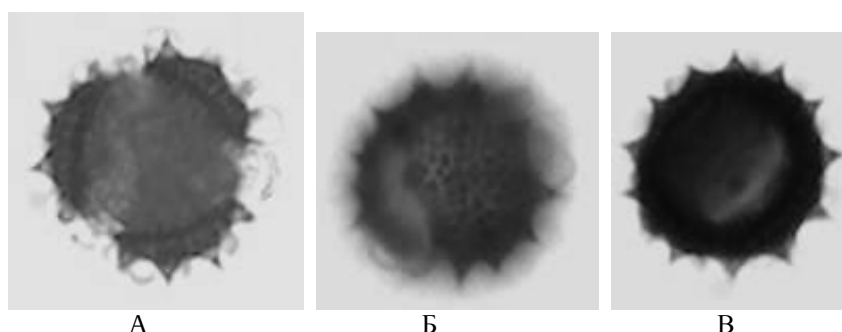


Рис. 21. Палинография рода *Tripleurospermum* Sch. Bip.

А – проекция с полюса (гребни), Б – фрагмент скульптуры, В – витальная форма, проекция.

Таким образом, палинологическое разнообразие родов семейства *Asretaceae* во флоре Северного Приазовья характеризуется большим спектром морфологических структур, что требует учета при проведении профессиональной идентификации проб полевых образцов. Во флористическом спектре региона предположительно всего может быть не менее 35 родов, нуждающихся в детальной дифференциации при выдаче эколого-токсикологических заключений.

Выводы.

1. Семейство *Asretaceae* данной выборки в изученных палинотипах представлено в количестве 21 рода, которые дискретно дифференцированы между собой по общеморфологическим признакам, включающим форму и характер поверхности внешней оболочки пыльцевого зерна.

2. В экспертизе палинологических оттисков встречаются материалы со специфическим окрашиванием, фрагменты в результате разрывов, фиксируются объекты с разным положением относительно полюса, поэтому идентификация важна с учетом показателей скульптурированности, орнаментации, особенностей строения вокруг поры, витальных форм и степени окрашивания гребней, а также сезонной динамики фенопауз цветения отдельных таксономических групп в регионе.

3. Обязательным образом все полученные оттиски должны быть в дальнейшем дифференцированы по видовой специфичности внутри родов, что возможно с учетом использования более детального микроскопического анализа на современном оборудовании.

Работа выполнена в рамках инициативной научной темы «Функциональная ботаника: экологический мониторинг, ресурсные технологии, фитодизайн» № 0117D000192 на кафедре ботаники и экологии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khondhodjaeva N.B. Bioindication and its importance in the conducting of ecological monitoring / N.B. Khondhodjaeva, K.B. Ismillaeva, N.T. Ruzimbayeva // European Science. – 2018. – No 4 (36). – P. 68-70.
2. Душкова Д.О. Применение биоиндикационных методов при проведении мониторинговых исследований окружающей среды / Д.О. Душкова, А.Г. Горещкая, А.В. Евсеев // Проблемы региональной экологии. – 2017. – № 2. – С. 10-15.
3. Дзюба О.Ф. Тератоморфные пыльцевые зерна в современных и палиопалинологических спектрах и некоторые проблемы палиоистратиграфии / О.Ф. Дзюба // Нефтегазовая геология. 2014. – № 2. – С. 5-22.
4. Ненашева Г.И. Аэропалинологический мониторинг аллергенных растений г. Барнаула / Г.И. Ненашева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 132 с.
5. Pozolotina V.N. Temporal variability of the quality of *Taraxacum officinale* seed progeny from the East-Ural radioactive trace: is there an interaction between low level radiation and weather conditions? / V.N. Pozolotina, E.V. Antonova // Intern. J. of Radiation Biology. – 2017. – V. 93, No 3. – P. 330-339.
6. Глухов А.З. Состояние пыльцы *Tripleurospermum perforatum* (Merat) M. Laipz и *Cichorium intybus* L. при загрязнении почв тяжелыми металлами / А.З. Глухов, И.Н. Остапко, А.И. Сафонов // Промышленная ботаника. – 2001. – Т. 1. – С. 84-87.
7. Сафонов А.И. Эколого-палинологическая ситуация в Донбассе (2014-2020 гг.) / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2021. – № 1-2. – С. 32-38.
8. Сафонов А.И. Споры-пыльцевой метод в Донбассе на основе научных рекомендаций ученых России / А.И. Сафонов, Н.С. Мирненко // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса: матер. Междунар. науч. конф. студ. и молодых ученых (Донецк, 17–20 октября 2017 г.). – Т. 2: Хим.-биол. науки / Под общ. ред. С.В. Беспаловой. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2017. – С. 97-99.
9. Сафонов А.И. Диагностика воздуха в г. Донецке по спектру скульптур поверхности пыльцы сорно-рудеральных видов растений / А.И. Сафонов, Н.С. Захаренкова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2016. – № 1–2. – С. 66-72.
10. Сафонов А.И. Палинологический скрининг в мониторинговой программе Центрального Донбасса / А.И. Сафонов, Н.С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 3-4. – С. 43-48.
11. Барыкина Р.П. Справочник по ботанической микротехнике. Основы и методы. / Р.П. Барыкина. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 312 с.
12. Именитова А.С. Анализ таксономического состава и динамики аэропалинологического спектра Северо-Востока Русской равнины / А.С. Именитова, С.А. Пупышева, И.А. Жуйкова // Науч.-метод. электр. журн. «Концепт». – 2016. – Т. 15. – С. 871-875.
13. Осмонбаева К.Б. Использование пыльцы растений в качестве тест-системы окружающей среды / К.Б. Осмонбаева. – Каракол: ЫГУ, 2010. – 147 с.
14. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 96-100.
15. Сафонов А.И. Актуальные позиции индикационных разработок на кафедре ботаники и экологии ДонНУ / А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Матер. V Междунар. науч. конф. (Донецк, 17-18 ноября 2020 г.). – Т. 2: Хим.-биол. науки. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2020. – С. 252-254.
16. Сафонов А.И. Тканевая диагностика эмбриональных структур фитоиндикаторов Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А : Естественные науки. – 2020. – № 3–4. – С. 110-115.
17. Safonov A.I. Phyto-qualimetry of toxic pressure and the degree of ecotopes transformation in Donetsk region / A.I. Safonov // Problems of ecology and nature protection of technogenic region. – 2013. – N 1 (13). – P. 52–59.
18. Мирненко Н.С. Состояние пыльцевых зерен *Ambrosia artemisiifolia* L. и *Artemisia absinthium* L. в г. Донецке / Н.С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2017. – № 3–4. – С. 12–17.
19. Мирненко Н. С. Тератоморфы пыльцевых зёрен *Ambrosia artemisiifolia* L. селитебных территорий г. Донецка / Н. С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2017. – № 1–2. – С. 26–31.

20. Бойко Н.В. Палинографические результаты для некоторых фитоиндикаторов Донбасса / Н.В. Бойко // Вестник студенческого научного общества ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет». Донецк: ДонНУ, 2020. – Вып. 12, Т. 1.: Естественные науки. – С. 27-31.
21. Ткаченко А.Н. Палинологические экспертизы видов вторичной осенней ревитализации в Донбассе / А.Н. Ткаченко // Вестник студенческого научного общества ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет». – Донецк: ДонНУ, 2021. – Вып. 13. – Т. 1.: Естественные науки. – С. 164-167.
22. Абрамян Е.А. Эмбриональные признаки растений-индикаторов г. Донецка / Е.А. Абрамян // Вестник студенческого научного общества ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет». – Донецк: ДонНУ, 2021. – Вып. 13. – Т. 1.: Естественные науки. – С. 5-9.
23. Сафонов А.И. Функциональная ботаника в Донбассе: экологический мониторинг, информационные ресурсные технологии, фитодизайн / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2017. – № 1–2. – С. 6-12.

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

IDENTIFICATION OF SOME GENUS OF ASTERACEAE BY PALYNOLOGICAL PRINTS

A.I. Safonov

The data on palynological structures of some genus within the Asteraceae family on the territory of the Central Donbass are presented. The visualized imprints of palynos are recommended to be used as a fragment of an illustrative atlas of the fingers of Donbass plants and for carrying out field and laboratory diagnostics in the environmental monitoring of an industrial region.

Keywords: pollen, phytoindication, environmental monitoring, Donbass, *Asteraceae*.

Сафонов Андрей Иванович

Кандидат биологических наук, доцент;
заведующий кафедрой ботаники и экологии
ГОУВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: a.safonov@donnu.ru

Safonov Andrey

Candidate of Biological Sciences, Docent;
Head of the Department of Botany and Ecology,
Donetsk National University, Donetsk, DPR.



Николай Николаевич Ярошенко
(08.12.1935 – 08.09.2021)

8 сентября 2021 г. ушел из жизни доктор биологических наук, профессор кафедры зоологии и экологии, почетный профессор Донецкого национального университета **Николай Николаевич Ярошенко**.

Творческая деятельность **Николай Николаевича** началась в 1968 году, когда он поступил в аспирантуру на кафедру зоологии биологического факультета Донецкого государственного университета. После окончания аспирантуры работал ассистентом, доцентом, а затем заведующим кафедрой зоологии и экологии (1982–2020 гг.). Свою многолетнюю научную деятельность он посвятил изучению фауны и экологии почвообитающих панцирных клещей Донбасса. В 1972 году защитил кандидатскую диссертацию, в 1992 году докторскую диссертацию, а в 2001 году ему присвоено звание профессора.

Николай Николаевич Ярошенко – известный зоолог, акаролог, эколог, основатель научной школы по изучению почвообитающих организмов техногенных и природных ландшафтов Донбасса.

В 2001 году ему было присвоено почетное звание члена-корреспондента Петровской академии наук и искусств (Санкт-Петербург, Россия), отличника образования Украины, награжден нагрудным знаком за научные достижения. В 2017 году **Николаю Николаевичу** было присвоено почетное звание «Заслуженный профессор ДонНУ».

По инициативе **Н.Н. Ярошенко** на кафедре зоологии и экологии была открыта новая специализация «Прикладная энтомология». Под его руководством организована

работа зоологического музея, выполняющего важную роль в учебном процессе и в профориентационной работе.

Николай Николаевич – автор более 350 научных работ и 10 монографий, опубликовал более 70 учебно-методических работ и учебных пособий. Руководил аспирантурой кафедры зоологии и экологии и подготовил 7 кандидатов биологических наук.

Николай Николаевич внёс существенный вклад в развитие кафедры зоологии и экологии, биологического факультета и университета, а также в подготовку высококвалифицированных специалистов биологов и экологов.

Глубокие профессиональные знания, пример честного и бескомпромиссного отношения к делу, любовь, внимание и доброта к людям, снискали ему искреннее уважение преподавателей, сотрудников и студентов. Он до конца жизни вел активную научно-педагогическую деятельность, читал курсы лекций, проводил лабораторно-практические занятия.

Известие о кончине **Н.Н. Ярошенко** с болью и горечью восприняли все, кто его знал. Светлая память о дорогом нам человеке останется в наших сердцах.

Мы глубоко скорбим и выражаем искренние соболезнования родным и близким **Николая Николаевича**.

*Коллектив биологического факультета
Донецкого национального университета*

Научное издание

**Вестник Донецкого национального университета.
Серия А: Естественные науки**

2021. – № 3

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

Адрес редакции:
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
ул. Университетская, 24,
83001, г. Донецк, ДНР.
Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

Подписано в печать 13.12.2021 г.
Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Печать – цифровая. Усл. печ. л. 9,33.
Тираж 100 экз. Заказ № 21дек78

Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.
Тел.: (062) 302-92-27.
Свидетельство о внесении субъекта издательской деятельности
в Государственный реестр
серия ДК № 1854 от 24.06.2004 г.