

3-сурет. In_2O_3 қабықшаларын күйдіру температурасының OSC импеданс спектріне әсері

Бұл жұмыста индий оксидін термиялық күйдіру әдісімен индий оксидінің қабықшалары (In_2O_3) алынды. Термиялық күйдірудің In_2O_3 қабықшаларының морфологиясына, құрылымына және сонымен қатар OSCs-тің фотовольтаикалық сипаттамаларына әсері зерттелді. Қабықшаларды күйдіру 200 – 500°C температура диапазонында жүргізілді. Алынған In_2O_3 қабықшаларының негізінде FTO/ In_2O_3 /P3HT:ICMA/MoO_x/Ag құрылымы бар инверттелген органикалық күн ұяшықтары (OSC) жасалды. 200°C-та күйдірілген In_2O_3 негізіндегі OSCs 0.45% өте төмен тиімділікті (PCE) көрсетті. Күйдіру температурасының 300°C дейін жоғарылауы PCE (1.38%) айтарлықтай жақсаруына алып келеді. Алайда, күйдіру температурасының одан әрі жоғарылауы In_2O_3 негізіндегі OSCs-тің фотовольтаикалық көрсеткіштерінің нашарлауына алып келді.

Әдебиеттер:

1. W. Huang, B. Zhu, Sh.Y. Chang, Sh. Zhu, P.Cheng, Y.T. Hsieh, L. Meng, R. Wang, Ch. Wang, Ch. Zhu, Ch. R. McNeill, M. Wang, Y. Yang, Nano Lett., 2018, DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b02452
2. Che, X.; Li, Y.; Qu, Y.; Forrest, S. R. Nat. Energy 2018, 3, 422-427.
3. Yang, G.; Tao, H.; Qin, P.; Ke, W.; Fang, G. J. Mater. Chem. A 2016, 4, 3970-3990.
4. Nano ZnO thin films synthesis by sol-gel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications/Ahmed Abdel-Galil Farrag1, Mohamed R. Balboul1/J Sol-Gel Sci Technol (2017) 82:269–279 DOI 10.1007/s10971-016-4277-8

Мешкова А.С., Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. МХе-52, магистрант

Кудрявцева Е.В., Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. МХе-62, магистрант

(Научный руководитель — к.х.н., профессор Курманова А.Ф.)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

Результаты ЭПР-спектроскопических исследований позволяют предсказать способность карбоновых кислот к образованию димерных ассоциатов в неполярных растворителях [1]. Авторы показали, что протонный обмен между семихинонным радикалом и муравьиной кислотой в толуоле осуществляется преимущественно с димерной формой кислоты [2]. Кроме того, было установлено, что протолитические свойства дикарбоновых кислот взаимосвязаны с длиной алифатической цепи и увеличение углеродного скелета кислоты приводит к понижению энергетического барьера. Предполагается, что межмолекулярному протонному обмену способствует образование сложного переходного интермедиата реакции обусловленного

координацией второй карбонильной группы. Кроме того, вполне вероятно, что наличие различных функциональных групп осложняет координирование четырехцентрового циклического комплекса в результате стерических препятствий при подходе к реакционным центрам [3].

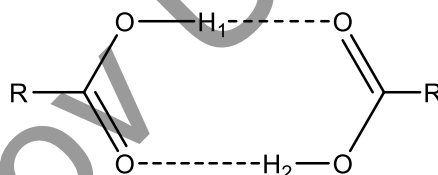
В настоящее время не существует инструментальных методов, позволяющих изучать кинетику элементарных химических процессов, протекающих в нано- либо фемтосекундных режимах. Поэтому компьютерные технологии и квантово-химические расчеты широко применяются для прогнозирования электронного строения и физико-химических свойств самых различных молекул.

Объектами исследования выбраны наиболее распространенные двухосновные алифатические кислоты: щавелевая, янтарная, адипиновая, а также ненасыщенная – малеиновая кислота и двухосновная гидроксикислота – винная кислота. Интересно проследить за тем, как особенности строения молекул отражаются на их протолитической способности.

Для проведения оптимизации геометрических структур ряда двухосновных карбоновых кислот и установления активационных характеристик протолитических процессов с их участием, использовали квантово-химический полуэмпирический метод PM6 в неограниченном приближении Хартри-Фока и метода DFT функционалов B3LYP с базисным набором 6-311+G(d,p). Все расчеты выполнены в программе Gaussian09 Revision B.01-SMP.

В литературных источниках [4-6] описаны различные конформеры карбоновых кислот, из которых для исследований нами выбраны наиболее кинетически стабильные молекулы. Как известно, карбоновые кислоты образуют прочные димерные комплексы, которые за счет водородных связей, устойчивы даже в газовой фазе. Связи между реперными атомами в реакционном центре могут образовывать незамкнутую (линейный комплекс - ЛКВС) или замкнутую (циклический комплекс - ЦКВС) линию. Последние наиболее интересны для изучения методами квантовой химии, поскольку позволяют рассматривать их в качестве модели при исследовании протолитических процессов с участием семихинонных радикалов.

Строение циклического комплекса между двумя молекулами дикарбоновых кислот в димере можно представить следующей образом:



где R – радикал двухосновной карбоновой кислоты.

Предполагается, что водородная связь образуется между кислым водородом одной молекулы карбоновой кислоты и карбонильным кислородом второй молекулы.

Теоретические расчеты проводились без учета влияния среды, в газовой фазе. На первом этапе исследований оптимизация геометрии проводилась полуэмпирическим Хартри-Фоксовским методом PM6. Далее рассчитали энергии молекул и межмолекулярных комплексов кислот методом функционала плотности DFT (Density functional theory) в приближении B3LYP с базисным набором 6-311+G(d,p).

В таблице 1 представлены энергии отдельных молекул (E_{acid}), а также энергии димеров (E_{dimer}), при вычислении которых учитывались поправка BSSE (Basis Set Superposition Error) на несовершенство базисного набора. Для расчёта энергии диммеризации ($\Delta E(d)$) использовали формулу:

$$\Delta E(d) = 2E_{acid} - E_d$$

Таблица 1. Определение энергии диммеризации ряда дикарбоновых кислот методом DFT в приближении B3LYP с базисным набором 6-311+G(d,p)

№	Соединение	E_{acid} , а.у.	E_{dimer} , а.у.	ΔE_d , кДж/моль
1.	Щавелевая кислота HOOC-COOH	-378,324383	-756,67244	62,15344645

2.	Малеиновая кислота HOOCCH=CHCOOH	-455,740552	-911,493814	33,3684196
3.	Янтарная кислота HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	-456,974237	-913,975589	71,19204763
4.	Винная кислота HOOC-(CH-OH) ₂ -COOH	-607,403223	-1214,82758	55,47854447
5.	Адипиновая кислота HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	-535,610467	-1071, 249247	74,33706799

Результаты квантово-химических расчетов не противоречат выводам ЭПР-спектроскопических исследований. Энергии димеризации находятся в зависимости от длины углеродного скелета молекул дикарбоновых кислот. Как видно из таблицы 1, значения ΔE_d в рассмотренном ряду от щавелевой (62,1 кДж/моль) к янтарной (71,2 кДж/моль) и адипиновой (74,3 кДж/моль) кислот увеличиваются, что можно интерпретировать в пользу прочности образующихся межмолекулярных комплексов за счет водородных связей. В тоже самое время, ненасыщенная малиновая (33,4 кДж/моль) и окси-замещенная винная (55,5 кДж/моль) кислоты имеют более низкие значения энергий димеризации.

Опираясь на результаты многочисленных исследований по протонному обмену между семихинонными радикалами и Н-кислотами, сложились современные представления об образовании двойного комплекса за счет водородной связи (КВС), имеющего циклическое строение. На рисунке представлены пространственная структура межмолекулярного комплекса малеиновой кислоты с 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксидом, рассчитанные при полной оптимизации всех геометрических параметров полуэмпирическом приближении PM6.

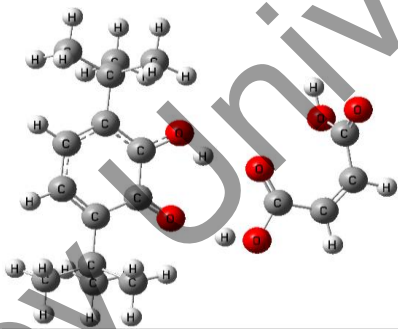


Рисунок. Пространственные структуры КВС малеиновой кислоты с 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксидом, полученные с помощью графического драйвера GaussView квантово-химического программного пакета Gaussian 09W

Для установления влияния природы растворителя на кинетику процесса протонного обмена в модельном комплексе циклического типа между малеиновой кислотой и семихинонным радикалом 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксидом, проведен анализ активационных характеристик, с использованием модели поляризуемой сплошной среды (СРСМ) и модели поляризуемого континуума в интегральной формулировке (IEFPCM). (см.табл. 2). Вычисления проводились в полуэмпирическом приближении PM6. Величины барьеров активации определялись как разница между энергией полученной при полной оптимизации модели исследуемого комплекса (E_1) и энергии переходного состояния (E_{TS}):

$$\Delta E = E_1 - E_{TS}$$

Таблица 2 Активационные характеристики процесса протонного обмена в модельном комплексе циклического типа малеиновой кислоты с 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксидом в различных растворителях.

Solvents	Model of a polarizable medium	E_1 , a.u.	E_{TS} , a.u.	ΔE , a.u.	ΔE , кДж/моль
-	-	-0,40581	-0,39506	0,010749	28,2214995

Toluene	CPCM	-0,41424	-0,404281	0,009954	26,13553975
	IEFPCM	-0,41262	-0,4024917	0,010126	26,5852879
Tetrahydrofuran	CPCM	-0,41913	-0,4097954	0,009337	24,5137684
	IEFPCM	-0,41805	-0,4087924	0,009258	24,30661645

Как видно из таблицы 2, с увеличением полярности растворителя энергия активационного барьера понижается. В отсутствие сольватационной среды, расчетное значение кинетического параметра 28 кДж/моль. В неполярном растворителе толуоле ($\epsilon=2.379$) величина барьера понижается до 26 кДж/моль, в случае тетрагидрофурана ($\epsilon=7.58$) это значение составляет 24 кДж/моль. Причем данная зависимость сохраняется как в модели поляризуемой сплошной среды, так и модели поляризуемого континуума в интегральной формулировке.

Викетов University

Литература:

1. S.N. Nikolskiy, F.Zh. Abilkanova, A.S. Golovenko, I.A.Pustolaykina, A.S. Masalimov Investigation of intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert-butyl-2-oxyphenoxyl with N-phenylanthranilic acid by ESR spectroscopy method Вестник Карагандинского государственного университета. Серия химия. – 2020.- №2 (98). – С.35-41. DOI 10.314892020Ch2/35-41.
2. A.S. Masalimov, F.Zh. Abilkanova, S.N. Nikolskiy, R.R. Rachimov The mechanism of the fast protolytic acid-base reactions in solutions/ XIth EFEPR Conference: Book of abstracts. (1-5 September 2019). – Bratislava, 2019. – P46.
3. Никольский С.Н., Тур А.А., Оспанов А.У., Стадник И.Л., Масалимов А.С. ЭПР-спектроскопия протолитических свойств монокарбоновых кислот Материалы Международной научно-практической конференции Наука и образование в Центральном Казахстане. – 3 августа. – Караганда: Изд-во КПУ, 2013. – С. 305-308.
4. Ermelinda M. S. Macoas, Rui Fausto, Jan Lundell, Mika Pettersson, Leonid Khriachtchev, and Markku Ralsalinen, A Matrix Isolation Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Fumaric and Maleic Acid// J. Phys. Chem. A, -2001. -Vol.105. №15. -P. 3922-3933
5. Cuihong Wang, Ruiqin Zhang and Zijing Lin, A comparative study on intermolecular hydrogen bond interactions in molecular dimers using different levels of computational methods// J. Theor. Comput. Chem. - 2012. Vol.11. №6. - P.1237-125.
6. S. Thangarasu and V. Siva, Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical studies on benzoic acid and succinic acid co-crystals of 2-aminopyrimidine// J. Theor. Comput. Chem. - 2018. Vol.17. №4. - P.1850021-1 - 1850021-2.

Муратова А.М., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, биолого-географический факультет, гр. МБТ-62, магистрант
(Научный руководитель – к.б.н., ассоциированный профессор Ишмуратова М.Ю.)

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ СЕМЯН КАЛЕНДУЛЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ

Перспективным объектом для выращивания лекарственного сырья является календула лекарственная (*Calendula officinalis* L., семейство *Asteraceae*). Соцветия календулы применяются в качестве противовоспалительного, антисептического и антимикробного средства [1-3]. Существует проблема в хранении семенного материала, который быстро теряет свою всхожесть при хранении [4]. Для повышения всхожести семян можно применять разные методы обработки, в том числе физические [5-7].

Цель настоящего исследования – изучить влияние физических методов на повышение всхожести семенного материала *Calendula officinalis*.

Семенной материал был собран на территории коллекционного участка биолого-географического факультета КарУ им. Е.А. Букетова (г. Караганды), срок хранения - 4 года (рис. 1).



Рисунок 1 – Внешний вид семенного материала *Calendula officinalis*