

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»  
(ННГУ)**

*На правах рукописи*



Ананичева Светлана Андреевна

**РАДИКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОНЕНТОВ ТОРФА  
ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

*Специальность 1.4.4 Физическая химия*

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор  
**Зеленцов Сергей Васильевич**

Нижний Новгород – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                | 4  |
| Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....                                            | 10 |
| 1.1 Общие сведения о торфяном сырье.....                                     | 10 |
| 1.2 Применение микроволнового излучения.....                                 | 12 |
| 1.3 Механизмы взаимодействия МВ излучения с веществом .....                  | 15 |
| 1.3.1 Основные понятия.....                                                  | 14 |
| 1.3.2 Механизмы и особенности воздействия МВ излучения .....                 | 15 |
| 1.4 Методы моделирования деструкции органических веществ .....               | 20 |
| Заключение к Главе 1.....                                                    | 21 |
| Глава 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....                                         | 23 |
| 2.1 Методика проведения эксперимента.....                                    | 23 |
| 2.1.1 Материалы и оборудование .....                                         | 23 |
| 2.1.2 Ход работы.....                                                        | 25 |
| 2.2 Методы анализа продуктов .....                                           | 25 |
| 2.2.1 ИК-спектроскопия.....                                                  | 25 |
| 2.2.2 Элементный анализ.....                                                 | 26 |
| 2.3 Моделирование.....                                                       | 27 |
| 2.3.1 Выбор метода и обработка результатов квантово-химических расчетов..... | 27 |
| 2.3.2 Структуры исходных веществ .....                                       | 31 |
| Заключение к Главе 2.....                                                    | 35 |
| Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....                                      | 37 |
| 3.1 Сравнение различных режимов нагрева торфяного сырья .....                | 37 |
| 3.2 Свойства и состав продуктов пиролиза торфяного сырья .....               | 38 |
| Заключение к Главе 3.....                                                    | 41 |
| Глава 4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ .....                                      | 43 |
| 4.1 Целлюлоза.....                                                           | 43 |
| 4.2 Фульвовая кислота .....                                                  | 60 |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3 Гуминовая кислота по Д.С. Орлову.....                                                         | 73  |
| 4.4 Гуминовая кислота по И.Д. Комиссарову.....                                                    | 89  |
| Заключение к Главе 4.....                                                                         | 109 |
| ВЫВОДЫ.....                                                                                       | 110 |
| Список сокращений .....                                                                           | 111 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ<br>«Unnevod v1» ..... | 112 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Morse<br>v1».....    | 113 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Патент на изобретение.....                                                          | 114 |
| Список литературы .....                                                                           | 115 |

## **Введение**

### **Актуальность темы исследования**

Проблема поиска и применения альтернативных методов получения топлива актуальна в связи с нарастающей потребностью в эффективных энергоносителях. В качестве источника для производства энергоемкого ресурса можно использовать торф, поскольку в его залежах аккумулируется достаточно много углерода (до 60 масс. %), водорода (до 10 масс. %), а содержание серы, играющей негативную роль в эксплуатации, в нём находится на достаточно низком уровне (менее 0,3% масс.). Стоит отметить, что Россия на своей территории обладает значительными запасами торфяного сырья - свыше 235 млрд т, что составляет 47% от мировых ресурсов. В настоящий момент использование торфа сосредоточено в сфере сельского хозяйства, но целесообразно расширять сферы его применения и в других областях, а также модернизировать технологии его переработки, основанные на нагреве сырья при недостатке кислорода. Для повышения эффективности технологии возможно применение микроволнового (МВ) излучения. Отмечаются преимущества его применения, прежде всего - увеличение равномерности нагрева твердых веществ с низкой теплопроводностью, в частности МВ излучение производит нагрев в объеме вещества, а не в пристеночном пространстве, как в случае стандартных методов (электронагреватель, пламенные горелки, котлы и печи).

Изучение механизмов разложения торфа затруднительно из-за разнообразия его компонентного состава. Поэтому для развития технологии необходимо создание простых для описания деструкции моделей, объясняющих механизмы процессов в веществах природного происхождения.

### **Современное состояние и степень разработанности темы**

Возможные сферы применения МВ излучения в промышленности в настоящее время довольно широки: утилизация отходов, улучшение биокатализа, синтез полимерных материалов и др., тем не менее на данный момент МВ методы переработки сырья природного происхождения недостаточно развиты. Химические превращения и физические процессы в торфе, происходящие при деструкции, вызванной МВ излучением, изучены слабо и требуют более глубокого исследования для повышения экономической и энергетической эффективности процесса. Ведущими специалистами в этой области считаются О. Каппе, К. А. Герреро - Фахардо, Р. В. Табакаев.

В ходе выполнения диссертации проведены теоретические и экспериментальные работы, направленные на изучение деструкции основных компонентов торфа при МВ обработке.

**Целью** работы является исследование радикальных механизмов деструкции компонентов торфа при МВ воздействии в бескислородной среде.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1) Провести экспериментальное исследование влияния мощности работы источника микроволнового излучения на выход, фракционный состав и распределение продуктов пиролиза торфа.

2) Разработать комбинированный квантово-химический подход, включающий использование приближения теории функционала плотности, релаксационного сканирования и потенциала Морзе, для корректного описания геометрического строения и начальных стадий термолита высокомолекулярных компонентов торфа (целлюлозы, гуминовых и фульвовых кислот).

3) Разработать программы для автоматизации обработки и интерпретации больших массивов результатов квантово-химических расчетов, получаемых в программном пакете ORCA.

4) Методом релаксационного сканирования построить профили потенциальной энергии для возможных реакций разрыва связей в молекулах целлюлозы, гуминовых и фульвовой кислот. Рассчитать энергию диссоциации связей с использованием аппроксимации потенциалом Морзе для различных типов связей в исследуемых молекулах и на их основе установить ряды относительной стабильности химических связей в компонентах торфа.

5) Предложить механизмы начальных стадий термолита компонентов торфа под действием микроволнового излучения.

**Научная новизна** работы заключается в следующем.

1. Впервые предложен и верифицирован комбинированный подход к моделированию начальных стадий термолита высокомолекулярных компонентов торфа, основанный на сочетании методов теории функционала плотности, релаксационного сканирования периферийных связей и аппроксимации потенциальных кривых функцией Морзе.

2. Впервые методом релаксационного сканирования построены профили потенциальной энергии для разрыва периферийных связей в молекулах фульвовых, гуминовых кислот. На основе анализа формы потенциальных кривых впервые показан двухстадийный радикальный характер начальных стадий термической деструкции данных соединений: первичный гомолитический разрыв связей (О - Н, С - Н, С - С, С - О) с образованием радикалов Н•, НО•, •СООН и последующие вторичные реакции этих радикалов с исходными молекулами, приводящие к формированию стабильных продуктов Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub>.

3. Впервые с использованием аппроксимации потенциалом Морзе рассчитаны энергии диссоциации для различных типов периферийных связей в компонентах торфа и установлены ряды их относительной лабильности. Показано, что наиболее слабыми являются: в гуминовых кислотах — связи С - ОС, О - Н, N - Н; в фульвовых кислотах — связи между ароматическим и неароматическим углеродом и С - О; в целлюлозе — связи, ответственные за деполимеризацию и дегидратацию.

4. Впервые проведено экспериментальное исследование влияния мощности микроволнового излучения на фракционный состав продуктов пиролиза торфа. Установлен оптимальный режим (500 Вт для лабораторной установки) и выявлен эффект закупорки системы летучими продуктами при превышении оптимальной мощности, что описано как критический фактор, влияющий на распределение и миграцию продуктов реакции при масштабировании процесса.

5. Разработан и зарегистрирован комплекс программ для автоматизированной обработки и интерпретации результатов квантово-химических расчетов (выходные файлы пакета Orca), позволяющий эффективно анализировать большие массивы данных при построении профилей потенциальной энергии и определении параметров диссоциации химических связей.

### **Теоретическая значимость**

Методы современной квантовой химии дают возможность предсказывать важные характеристики реакции такие как энергия диссоциации связи. Поэтому при их использовании с практической точки зрения появляется возможность получения наборов данных для описания различных реакций. Применение математических моделей, таких как потенциал Морзе, для описания химических процессов, позволяет более точно и без больших вычислительных затрат исследовать механизмы элементарных реакций. На основе потенциала Морзе можно не только строить поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для реакций, но и хранить полученную информацию в компактном и удобном для чтения и обработки формате. Разработанные в диссертации программы и подходы являются современным удобным инструментом для потоковой обработки результатов расчетов. Подобные массивы параметров прежде всего востребованы для обучения искусственного интеллекта и развития моделирования сложных реакций. Предоставляется возможность практического использования для разработки методов переработки химических веществ при помощи развивающихся микроволновых методов.

Интерпретация механизмов реакции с точки зрения физической химии необходима для широкого применения МВ излучения. Однако, на сегодняшний день с теоретической точки зрения до сих пор не до конца выяснены особенности взаимодействия микроволнового излучения и вещества. Результаты диссертации дают возможность говорить о двухстадийном механизме

реакций при взаимодействии компонентов торфа с микроволновым излучением. Полученные данные позволяют предсказать с большой достоверностью результаты для процессов разложения высокомолекулярных соединений различных природных систем.

### **Практическая значимость**

Исследование способствует расширению сфер использования технологии МВ переработки органических веществ, в частности торфа. Таким образом, можно получать высокомаржинальные продукты, такие как активированный уголь, жидкое и газообразное топливо. МВ излучение также может быть актуальным в таких направлениях, как упрочнение эпоксидной смолы, полимеризация, металлургия и т. д.

### **Методология и методы исследования**

Для выполнения поставленных задач были использованы теоретические методы квантовой химии: гибридные методы расчета стабильного состояния, релаксированное сканирование для расчета профиля реакции, метод потенциала Морзе для уточнения величин энергии диссоциации. Для верификации расчетов были использованы экспериментальные методы переработки твердого органического сырья. Анализы полученных веществ были проведены при помощи ИК-спектроскопии, CHNS-анализа, методик согласно ГОСТ по определению влажности и зольности веществ.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Верифицированный комбинированный подход к моделированию начальных стадий термоллиза высокомолекулярных компонентов торфа, основанный на методах теории функционала плотности, релаксационном сканировании связей и аппроксимации потенциальных кривых функцией Морзе.

2. Двухстадийный радикальный механизм начальных стадий термической деструкции фульвовых и гуминовых кислот и целлюлозы при иницировании микроволновым излучением в бескислородной среде. На первой стадии происходит гомолитический разрыв периферийных связей (О - Н, С - Н, С - С, С - О) с образованием первичных радикалов Н•, НО• и •СООН, на второй стадии — взаимодействие образовавшихся радикалов с исходными молекулами, приводящее к формированию стабильных продуктов Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub>.

3. Закономерности относительной стабильности периферийных связей в компонентах торфа, определяющие направленность первичных стадий термоллиза: в гуминовых кислотах наиболее лабильны связи С-ОС, О-Н, N-H; в фульвовых кислотах — связи между ароматическим и неароматическими атомами углерода и связи С-О; в целлюлозе — связи, ответственные за деполимеризацию и дегидратацию.

4. Зависимость фракционного состава продуктов микроволнового пиролиза торфа от мощности излучения: оптимальный режим (500 Вт для лабораторной установки) обеспечивает максимальный выход газообразной фракции; превышение оптимальной мощности приводит к закупорке системы летучими продуктами вследствие их высокой скорости образования и миграции, что необходимо учитывать при масштабировании процесса.

5. Комплекс программных средств для автоматизированной обработки и интерпретации результатов квантово-химических расчетов (выходные файлы пакета ORCA), позволяющий эффективно анализировать массивы данных при построении профилей потенциальной энергии и определении параметров диссоциации химических связей.

#### **Личный вклад автора**

Автор принимала активное участие в постановке целей и задач исследования, проведении экспериментов и квантово-химических расчетов, написании программ обработки результатов расчетов. Проведение и интерпретация результатов ИК-анализа происходили при непосредственном участии автора работы. Для поддержания финансирования работы автором были выиграны и успешно завершены проекты по грантовым конкурсам: Грант Правительства Нижегородской области для молодых ученых в честь 800-летия г. Нижнего Новгорода (2021) и "УМНИК-2021" (2021). Кроме того, работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-19-00763 «Разработка новых физико-химических технологий и СВЧ-комплексов для глубокой переработки целлюлозосодержащих материалов»).

Автор выражает особую признательность научному коллективу ИПФ РАН, принимавшему участие в работе и её обсуждении, под руководством д-ра физ.-мат. наук, чл. - кор. РАН Глявина М.Ю. и д-ра физ.-мат. наук, профессора РАН Пескова Н.Ю., а также д-ру хим. наук, профессору Маркину А.В.; д-ру хим. наук, профессору Игнатову С.К.; канд. хим. наук, доц. Арсеньеву М.В.; канд. хим. наук, доц. Овсянникову Д.В. за содействие в коррективке диссертационной работы.

#### **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Достоверность теоретических результатов, полученных в диссертации, подтверждается использованием надёжных методов современной квантовой химии, в том числе в рамках теории функционала плотности. Методика их верификации включала сравнение полученных результатов с экспериментальными и литературными данными. Результаты исследований опубликованы в рецензируемых российских и иностранных изданиях, и доложены автором с соавторами и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: Photonics & Electromagnetics Research Symp. (PIERS, Chengdu, China, 2024); XXVII Всероссийская

конференция молодых ученых химиков (с международным участием) (г. Н. Новгород, 2024); XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (г. Н. Новгород, 2023); XII Международная конференция «Химия нефти и газа», (г. Томск, 2022); XXVII Нижегородская сессия молодых ученых (г. Н. Новгород, 2022); XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2021); XXIV Всероссийская конференция молодых ученых - химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2021); XXV Нижегородская сессия молодых ученых (г. Н. Новгород, 2020).

### **Публикации**

По результатам проведенных исследований опубликовано 17 работ по теме диссертации, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science / Scopus и 8 работ опубликованы в материалах различных научных конференций. Проведены государственные регистрации 2 программ для ЭВМ и получен 1 патент на изобретение.

### **Структура диссертации и объем диссертации**

Работа состоит из Введения, Литературного обзора, включающего в себя теоретическую часть, Методологической части, двух глав основного текста, в которых описаны основные результаты, полученные при решении поставленных в диссертации задач, а также проведено их обсуждение, Заключение, Списка сокращений, Списка литературы (164 источника), 3 Приложений, 62 рисунка, 15 таблиц, 10 уравнений и 50 схем.

### **Соответствие паспорту специальности**

Цели, решаемые задачи и полученные результаты диссертационной работы соответствуют: П.8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; П.10. «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства»; паспорта специальности физическая химия (химические науки) и критериям 9–14 Положения о присуждении ученых степеней.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общие сведения о торфяном сырье

Торф — это полезное ископаемое, образовавшееся в результате естественного отмирания и неполного распада организмов под воздействием биохимических процессов в условиях избыточного увлажнения и недостатка кислорода [1]. Резервы торфа на территории Российской Федерации оценить достаточно затруднительно, но по разным данным они варьируются от 167 до 250 млрд тонн, что составляет 68,3 – 102,5 млрд тонн условного топлива, причем по данному показателю торфяные ресурсы превосходят суммарные запасы нефти и газа [2]. В зависимости от вида залегания торф подразделяется на верховой, переходный и низинный. Немаловажную роль играет происхождение торфа. Сырьё, из которого была сформирована торфяная масса, оказывает влияние на химический состав и физические свойства твердого горючего ископаемого [3], поэтому характеристики разных залежей могут сильно отличаться. Общими физическими особенностями торфяного сырья являются: высокая влажность (40–60%), низкая зольность, высокая теплотворная способность и кислотность среды [2].

Торф относится к каустобиолитам — высокоуглеродистым горючим полезным ископаемым. Основу элементного состава торфа составляют углерод (45–62%), водород (5-7%), кислород (30-40%), азот (1-3%) и сера (0,1-1,5%). В компонентном составе органической массы содержание водорастворимых веществ составляет 1–5%, битумов 2-10%, легкогидролизуемых соединений 20-40%, целлюлозы 4-50%, гуминовых кислот 15-50%, лигнина 5-10% [4] (Рисунок 1).

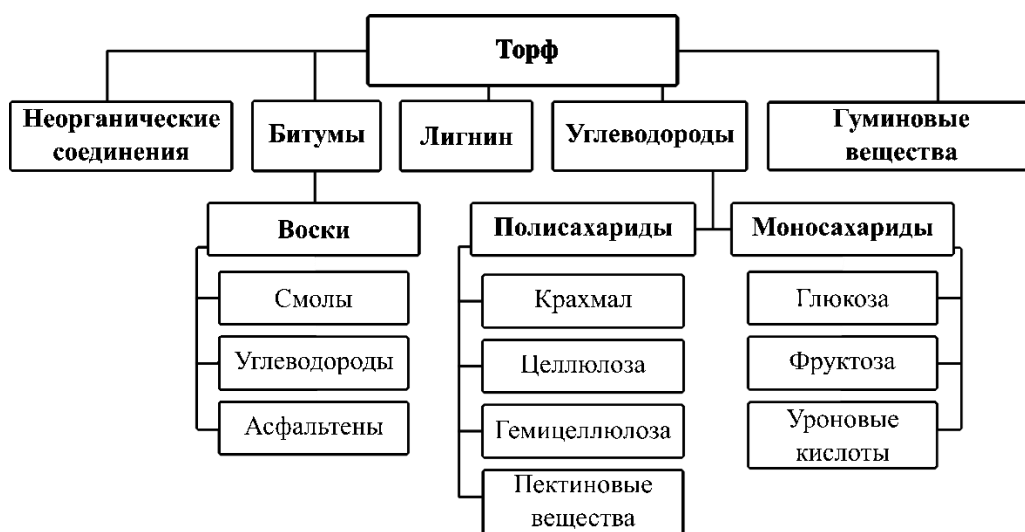


Рисунок 1 – Схема компонентного состава торфа [4]

Гуминовые вещества торфа представлены гуминовыми (ГК) и фульвовыми (ФК) кислотами. Это гетерополиконденсаты нерегулярного строения [5]. Они имеют ароматическую часть, которую в специализированной литературе называют остовом, и сопутствующие заместители – периферия соединения. Согласно спектроскопическим исследованиям, ароматические ядра ГК могут содержать до пяти-шести конденсированных бензольных колец, что, в свою очередь, соответствует наибольшей термодинамической устойчивости полициклических систем [4]. ГК в отличие от ФК - высокомолекулярные соединения. Отличительным химическим свойством ФК и ГК является их отношение к кислотам и щелочам. ФК способны растворяться в минеральных кислотах, а ГК в щелочных растворах [6].

Лигнин представляет собой негидролизуемое вещество, которое остается после обработки торфа щелочами и концентрированными кислотами [7]. Лигнин также, как ФК и ГК, имеет нерегулярное строение и содержит фенильные, метоксильные и алкильные (в частности, пропильные) фрагменты, в связи с этим мономерные звенья лигнина называют фенилпропановыми единицами [8].

Углеводы в торфе представлены низкомолекулярными соединениями (глюкоза, фруктоза, уруновые кислоты) и полисахаридами, основную часть из которых составляет целлюлоза. Она представляет собой полимер, состоящий из структурных звеньев целлобиозы, соединенных между собой глюкозидными связями. В свою очередь целлобиоза представляет собой дисахарид, состоящий из двух молекул глюкозы с 1–4 присоединением (Рисунок 2) [9].

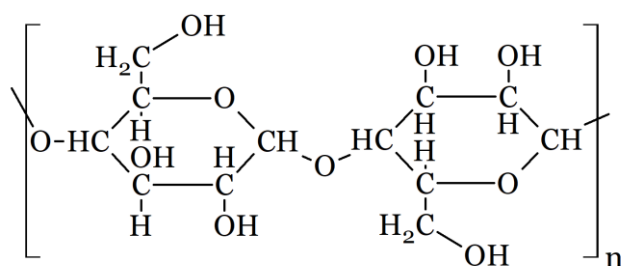


Рисунок 2 – Структурная формула молекулы целлюлозы [9]

По сравнению с остальными каустобиолитами торф имеет более низкие значения массового содержания углерода (Таблица 1). Это можно объяснить возможными механизмами формирования торфа. Торфяная залежь может являться промежуточным этапом для формирования угольных и нефтеносных месторождений.

Основными поставщиками торфопродукции из России на мировой рынок, являются ОАО «Торфопредприятие “Нестеровское”», ООО «Торфо», ТЗ «Агроторф», ОАО «Торфпромэкспорт», МНПП «Фарт», ООО «Деметра», ООО «Пельгорское-М». За период с 2019 по 2021 годы экспорт торфа из России осуществлялся в следующие страны: Германия (23% от прибыли от общей доли экспорта торфа), Китай 12%, Польша 12%, Казахстан 11%. Для развития рынка торфа и торфосодержащих продуктов в России производителям следует стремиться, во-первых, увеличивать производство продуктов из торфа с большей добавленной стоимостью, а во-вторых, повышать внимание к маркетингу этих товаров и развивать активность на международных рынках [10].

Таблица 1 – Элементный состав каустобиолитов в % масс.

| Название каустобиолита    | C       | H        | O       | N      | S       | Зольность |
|---------------------------|---------|----------|---------|--------|---------|-----------|
| Торф [11,12]              | 46-62   | 5-7      | 30-40   | 1-3    | 0,1-1,5 | 3-19      |
| Бурый уголь [12–14]       | 50-76   | 4,5-6    | 10-26,5 | 0,5    | 0,6     | 22,6      |
| Каменный уголь [12–14]    | 74-92   | 4,1-5,5  | 9,6-15  | 2,3    | 0,5     | 8,3       |
| Горючий сланец [12,15,16] | 18,5-82 | 5,8-11,5 | 9-48,4  | 1-6    | 1,5-9   | 45-85     |
| Сырая нефть [17]          | 82-87   | 11-15    | 2       | 0,01-3 | 0,01-6  | 1         |
| Антрацит [13,18]          | 92-95   | 2,5-3,3  | 2,5-3,4 | 1      | 0,5-2   | 4-7       |
| Богхэд [12,13,19]         | 76,8    | 8,1-12   | 15,1    | 4,8    | 0,1-0,4 | 4,7       |

Применение торфа охватывает широкий спектр отраслей: в сельском хозяйстве он используется для повышения плодородия почв, приготовления компостов и производства тепличных грунтов [20]; в энергетике торф служит топливом для бытового использования и котельных [21]; в строительстве применяется в качестве теплоизоляционного материала и компонента некоторых строительных смесей [22]; стоит отметить, что торф является ценным сырьем для производства эффективных сорбентов, используемых для очистки воды и почвы от загрязнений, в том числе нефтепродуктов. Данные сорбенты производятся посредством термической переработки торфа в отсутствие кислорода (пиролиз). Таким образом повышается гидрофобность материала и улучшаются адсорбционные характеристики по отношению к маслам [23].

## 1.2 Применение микроволнового излучения

Возможности применения МВ излучения в химической промышленности достаточно широки: утилизация отходов [24,25], улучшение биокатализа и биотехнологических процессов

[26,27], синтез полимерных материалов [28–30] и др. Возрастает интерес к МВ пиролизу, как к методу переработки углеводородов [31–33], технологическому приложению [34–36] и экономическому аспекту применения [37]. Отмечается высокая энергоэффективность процесса при использовании МВ воздействия [38].

Достоинствами МВ нагрева в отличие от пристеночного способа на основе теплопередачи от источника огня или электронагревателя являются:

- объемный характер;
- высокая скорость нагрева, что приводит к экономии энергии и времени;
- возможность автоматизации процесса;
- равномерность;
- низкая инерционность нагрева.

Отмечается положительный эффект действия МВ излучения на повышение выхода синтез-газа (по сравнению с традиционными методами пиролиза), увеличение содержания горючих компонентов (угарного газа, водорода, метана и т. д.) [14,39,40], более глубокую переработку органического топлива, снижение содержания тяжелых смол и вредных соединений [41]. Но часто работы посвящены получению только какой-либо одной из основных фракций: газообразной [42], жидкой [43] или твердой [44], что снижает продуктивность технологии. При МВ пиролизе можно получить широкий спектр продуктов переработки, находящие применение не только в качестве топлива, но и как сорбенты [38], катализаторы [44], поглотители МВ излучения [45], источники наночастиц [46] и др. [47].

Несмотря на перечисленные преимущества, МВ реакторы имеют также некоторые недостатки. Они связаны, в первую очередь, с малым объемом большинства реакторов и ограничением спектра веществ в качестве исходного сырья (сложности в использовании металлов и прозрачных для МВ излучения веществ). Первое ограничение возможно устранить оптимизацией конфигурации реактора [48], применением реакторов конвейерного типа [49] и использованием нескольких источников МВ излучения [50]. Второе затруднение решается смешиванием сырья с поглотителями МВ излучения [51].

Одной из областей приложения МВ излучения является термическая переработка органических веществ. Термодеструкция — это сложный химический процесс, представляющий собой комплекс разнообразных реакций и превращений, которые в основном описаны для легких углеводородов, при воздействии относительно мощного МВ излучения (от сотен Ватт до кВт-

уровня) и высокой температуры (несколько сотен градусов Цельсия) [52–54]. Таким образом, данные процессы рассмотрены в основном при тепловом воздействии МВ излучения [55].

Современные МВ установки с различными химико-технологическими приложениями характеризуются большим разнообразием типов генераторов, доведенных до лабораторного и промышленного использования. Наиболее привлекательными представляются промышленные магнетроны, работающие на частоте 2,45 ГГц и обеспечивающие мощность излучения до 10 кВт [42,56].

### 1.3.1 Основные понятия

Микроволновым называется излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. В области вакуумной электроники частоту 2,45 ГГц относят к диапазону сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения [57,58]. К настоящему времени имеется ряд обзоров по МВ химии [51,59–63]. Однако, в большинстве своем они посвящены описанию экспериментальных данных о влиянии МВ облучения на состав продуктов и кинетику их образования. Лишь в некоторых из них сделана попытка изучения физико-химических механизмов и исследования нетеплового действия, хотя гипотеза о существовании такого влияния до сих пор обсуждается [44,61,63–67]. Кроме того, энергия кванта МВ излучения ( $\sim 10^{-3}$  кДж/моль) очень мала по сравнению с энергией, необходимой для разрыва типичных связей в молекулах (330–500 кДж/моль). В связи с этим исследования мощного излучения сводятся к рассмотрению теплового воздействия на вещество, хотя МВ излучение по-разному взаимодействует с материалами в зависимости от их природы.

При воздействии излучения на материал может происходить ряд явлений: ионная проводимость, дипольная релаксация, атомная и электронная поляризация. В каждом диапазоне электромагнитных волн превалирует тот или иной процесс. Низкочастотное излучение способствует ионной проводимости, атомная и электронная поляризация (колебания связей) происходят в области видимого и инфракрасного (ИК) излучения, а в МВ диапазоне изменения диэлектрической проницаемости вызваны в основном дипольной релаксацией (выравнивание положения частиц относительно электрического поля). Часть энергии поглощенного излучения расходуется на нагрев веществ и на возникновение носителей электрического заряда. В связи с этим многие исследователи оценивают влияние МВ излучения с точки зрения теплового воздействия и нетепловых эффектов.

При рассмотрении взаимодействия электромагнитного излучения с веществом используется понятие диэлектрической проницаемости среды. Данная величина описывает

взаимодействие вещества с электрическим полем [68]. Диэлектрическая проницаемость подразделяется на абсолютную ( $\varepsilon_a$ ) и относительную ( $\varepsilon_r$ ). Их связывает соотношение с диэлектрической постоянной вакуума ( $\varepsilon_0$ ):

$$\varepsilon_a = \varepsilon_0 \varepsilon_r, \quad (1)$$

Диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной. Действительная часть её описывает накопление энергии при воздействии внешнего электрического поля на материал, а комплексная - указывает на потери из-за поглощения этой энергии.

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r. \quad (2)$$

Для описания меры относительных потерь в материале используется тангенс угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ), который определяется как отношение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости.

### 1.3 Механизмы взаимодействия МВ излучения с веществом

#### 1.3.2 Механизмы и особенности воздействия МВ излучения

Основным отличием МВ нагрева от пристеночного является его объемный характер. Благодаря этому температурный градиент при МВ нагреве может быть обратным нагреву теплопередачей (Рисунок 3).

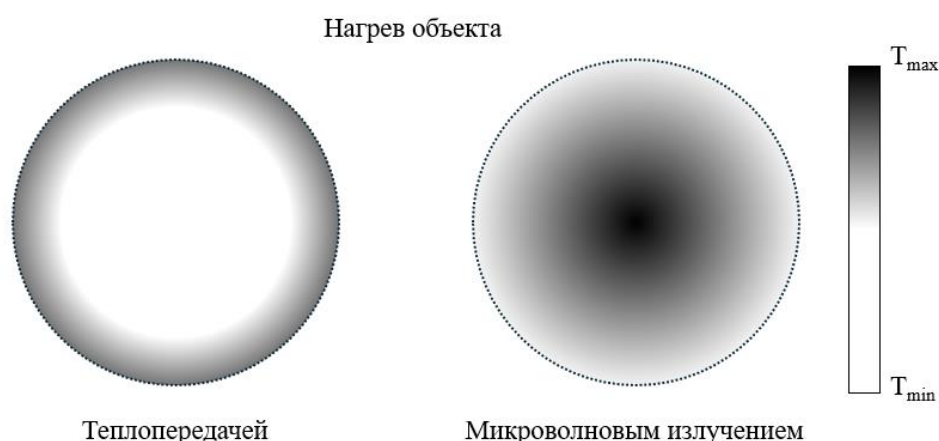
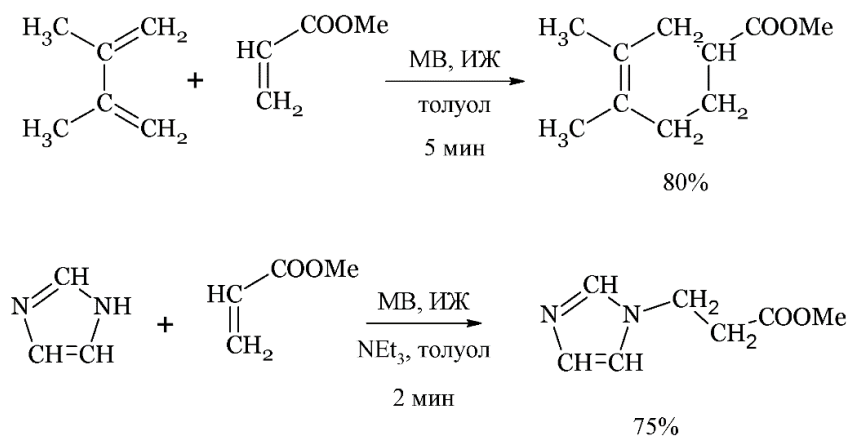


Рисунок 3 – Сравнительная схема градиента температуры при нагреве теплопередачей и микроволновым нагревом

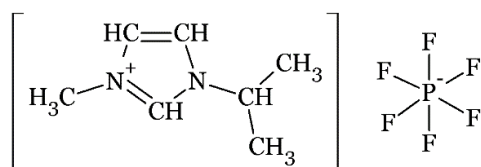
В рамках фундаментальных физических процессов, связанных с преобразованием электромагнитной энергии, существенное значение приобретает генерация тепловой энергии при протекании наведенных токов в соответствии с законом Джоуля-Ленца. Данный эффект играет ключевую роль при взаимодействии МВ излучения с металлоподобными материалами и полупроводниками. В исследовании [69] было показано, что магнитная составляющая также играет важную роль (особенно, если в системе присутствуют проводники электрического тока).

Нагревание также может происходить за счет ионной проводимости, поскольку при возникновении электрического поля происходит перемещение ионов по вакантным позициям, что приводит к образованию объемного заряда в веществе. Эффективность нагрева вещества посредством ионной проводимости демонстрирует незначительную зависимость от частоты МВ излучения. Она существенно коррелирует с температурными параметрами, поскольку повышение температуры приводит к значительному увеличению подвижности ионов [70]. В связи с этим в качестве поглотителей в гомогенных процессах можно использовать ионные жидкости (ИЖ). Их добавление способно вызвать нагревание неполярных веществ и расширить применение МВ излучения при проведении реакций в неполярных растворителях [71]. Подобное решение использовано при проведении таких реакций, как циклоприсоединение по Дильсу-Альдеру и присоединение по механизму Михаэля (Схема 1) [61,71].

Схема 1.



ИЖ = Гексафторфосфат 1-метил-3-изопропилимидазолия



Диэлектрические материалы имеют низкую проводимость, и основной нагрев происходит за счет движения частиц. Дипольная поляризация представляет собой процесс ориентации полярных молекул в направлении действующего электрического поля. При этом после снятия действия электромагнитного поля система возвращается в исходное состояние за некоторое время релаксации. С повышением температуры дипольная поляризация растет в связи с ослаблением межмолекулярных сил и снижением коэффициента внутреннего трения. Затем поляризация снижается вследствие превалирования теплового движения. Теплоту, выделяющуюся в результате взаимодействия электрической компоненты поля с веществом, можно описать уравнением:

$$Q = \omega \varepsilon_r'' \varepsilon_0 E^2, \quad (3)$$

где  $\omega$  – циклическая частота,  $E$  – напряженность электрического поля. В связи с этим тепловой эффект от излучения напрямую зависит от диэлектрических свойств объекта. Их можно оценить при помощи дипольного момента, который в целом характеризует свойства электрических зарядов внутри системы [72].

Таким образом, нагревание при воздействии МВ излучения может иметь селективный характер [73], поскольку полярные вещества поглощают и преобразуют МВ энергию в тепло и могут избирательно нагреваться в присутствии неполярных веществ, которые не поглощают МВ излучение (Рисунок 4). Следствием является то, что кинетические особенности химических процессов, происходящих в гомогенных системах при МВ нагревании и нагревании от стенок реакционного сосуда, не являются одинаковыми даже при одной и той же объемной температуре [73].

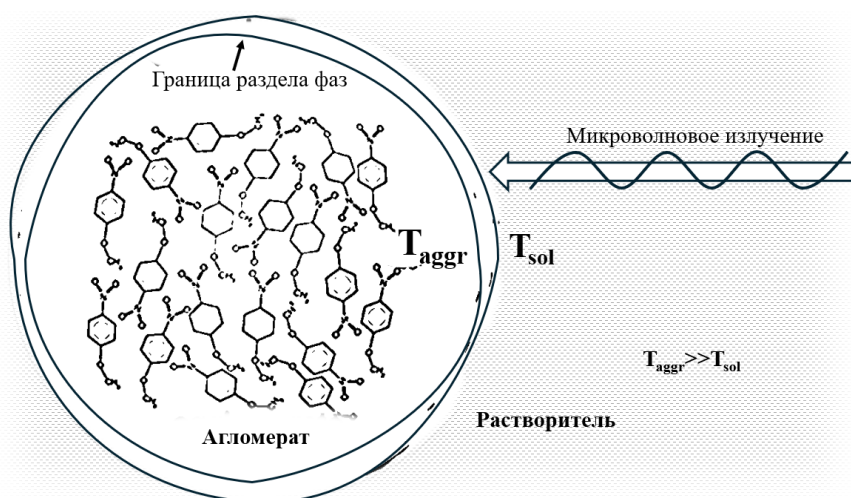


Рисунок 4 – Селективность нагрева в растворах при МВ воздействии [73]

Растворители, нагретые МВ воздействием, могут кипеть при температурах выше равновесной температуры кипения при равновесном давлении, т. е. наблюдается избыточный (по сравнению с обычным нагреванием) «перегрев жидкости» [74]. Последнее позволяет ускорить гомогенные реакции подбором растворителя (Таблица 2).

Таблица 2 – Диэлектрические свойства различных объектов при температуре 20°C

| Название вещества | $\varepsilon'_r$ при 2,45 ГГц | $tg\delta$ при 2,45 ГГц | Дипольный момент, Д | Литературный источник |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|
| Этиленгликоль     | 37                            | 1,350                   | 2,2                 | [75,76]               |
| Этанол            | 24,3                          | 0,941                   | 1,68                | [75,76]               |
| Уксусная кислота  | 6,2                           | 0,174                   | 1,70                | [75,76]               |
| Вода              | 80                            | 0,123                   | 1,87                | [77,78]               |
| Ацетон            | 20,7                          | 0,054                   | 2,85                | [75,76]               |
| Толуол            | 2,4                           | 0,040                   | 0,37                | [75,76,79]            |

В результате процесса тангенс угла диэлектрических потерь может изменяться вследствие модификации состава реакционной смеси. В то же время он повышается с ростом температуры, в связи с чем в объеме твердого вещества могут возникать локальные перегревы – «горячие точки» (*hot spots*). В свою очередь они могут достигать 100 мкм в диаметре [80]. Одной из причин возникновения «горячих точек» может быть неравномерное распределение поля в камере реактора [61,62,81].

Представляется интересным использование МВ излучения в гетерогенных реакциях. Описано применение катализатора, являющегося сенсibilизатором, при МВ нагреве [61]. Можно создать условия, при которых температура катализатора будет выше, а поскольку процесс катализа происходит на границе раздела фаз, то процесс будет более эффективен, т. к. энергия не будет затрачена на нагрев растворителя, а будет разогревать только «полезный» объем. Такой подход был обоснован методами неравновесной молекулярной динамики (МД) [82]. В случае системы «цеолит-метанол-бензол» при этом наблюдалась различная температура для всех компонентов системы. В качестве поглотителя МВ-излучения можно использовать вещества с высоким значением тангенса диэлектрических потерь, например, карбиды [65].

Взаимодействие диполей и МВ излучения приводит к следующим процессам: изменение распределения электронной плотности на отдельных атомах; пространственная переориентация полярных молекул или их структурных частей; изменение структуры [70].

Методами вычислительной химии был произведен отбор реакций, которые могут быть интенсифицированы МВ воздействием [83]. Было выявлено, что наиболее важными в отборе являются кажущаяся энергия активации (от 84 кДж/моль), изменение энтальпии (в экзотермических реакциях эффект был существеннее) и дипольный момент (7–20 Д) всех участников процесса.

Ограниченная подвижность влияет на результат действия МВ излучения из-за изменения свободного объёма. Если среда, в которой происходит реакция, имеет ограниченную подвижность, то величина свободного объема влияет на результат воздействия МВ излучения [84,85]. Таким образом, если диффузия активных частиц является лимитирующей стадией, а МВ излучение улучшает их транспорт (из-за увеличения свободного объема), то скорость реакции изменится при МВ нагреве по сравнению с обычным нагревом [86].

Важным процессом при взаимодействии МВ излучения с веществом является экспрессное (в течение  $10^{-14}$  с) изменение распределения электронной плотности в реакционной системе (электронная поляризация). При этом электронное распределение фиксируется на время около  $10^{-9}$  с. Положения атомов в молекулах изменяются незначительно. За указанный период времени активированная молекула может принять участие в 10-1000 столкновениях. Сдвиг электронной плотности не зависит от температуры, поэтому может быть назван «нетепловым эффектом» [87].

Если переходное состояние (ПС) в реакции является полярным, то это также оказывает влияние на процесс. Таким образом, рассмотрение изменения полярности и положения реагентов, продуктов и ПС вдоль координаты реакции позволяет предположить, что мономолекулярные и бимолекулярные реакции между нейтральными молекулами являются наиболее предпочтительными для данного эффекта. Также интерес представляют реакции с участием «тесных» ионных пар, т. е. включающих анионы с локализованным зарядом (приводящие к ионной диссоциации молекулы в ПС). Наиболее ярко специфические эффекты будут наблюдаться либо при отсутствии растворителя, либо в неполярном растворителе, и при условии, что реакционный механизм процесс включает в лимитирующей стадии образование полярного ПС, в особенности в конце процесса.

В работе [88] показано, что макрорадикалы появляются тогда, когда стирол, *ММА* или олигокарбонат-метакрилат облучаются МВ излучением с частотой 9,45 ГГц и мощностью 0,05–0,1 Вт/см<sup>2</sup> в присутствии *пара*-нитроанилина. Время облучения составило 30 с, а постоянное магнитное поле с напряженностью 0,3 – 0,7 Тл было направлено перпендикулярно потоку МВ излучения. Идентификация радикалов осуществлялась при помощи ЭПР ловушки – 2 - метил - 2 - нитропропана. Согласно этой модели, действие МВ приводит к увеличению

вероятности туннелирования электронов. Туннелирование с последующим переносом протона приводит к образованию радикальной пары в синглетном состоянии.

Магнитные поля, как внешние, так и входящие в состав МВ, увеличивают вероятность интеркомбинационной конверсии между синглетным и триплетным состояниями радикальной пары [89–92]. Радикалы, входящие в триплетную радикальную пару, далее диффундируют в реакционный объем.

Конечно, вероятность туннелирования мала, но электрическая компонента МВ может значительно усилить её [93,94]. Даже при комнатных температурах существуют ненулевые вероятности туннелирования протона и атома водорода.

В работе [95] показано, что полимеризация *ММА* легко протекает в присутствии *ДАК* и *ТЕМПО*, причем термическое разложение проводилось при 25°C в отсутствие кислорода. *ПММА* синтезирован с выходом 60±5%, средне-весовой молекулярной массой равной 181 500 и средне-численной молекулярной массой равной 97 500.

При высокой плотности мощности СВЧ-излучения тепловой эффект является доминирующим и наиболее заметным на макроуровне. Кроме того при этом создаются предпосылки для возникновения СВЧ-разряда, в котором радикальный механизм реакций не просто присутствует, а становится основным движущим фактором химических превращений [96]. В связи с этим в данной работе рассмотрены в основном радикальные процессы диссоциации связей, но тем не менее существование ионных механизмов не исключено. Данный факт демонстрирует возможность развития работы в том числе и в указанном направлении исследований.

#### 1.4 Методы моделирования деструкции органических веществ

Моделирование процесса термического разложения сводится к определению кинетических параметров реакций. Для его проведения часто используют метод DFT (density functional theory – теория функционала плотности) с различными его приближениями [97]. В основе квантово-химических методов лежит решение уравнений Кона-Шама или Хартри-Фока. Широко распространен гибридный метод B3LYP, который базируется на том, что обменная энергия рассчитывается с учетом вклада обменного взаимодействия, полученного методом Хартри-Фока, и корреляционного вклада, полученного в приближении DFT [98].

B3LYP является своеобразным стандартом для расчетов геометрических параметров молекул. Для получения решения в современной квантовой химии чаще всего используется приближение МО ЛКАО [99]. Существует несколько химических и математических причин

введения такого приближения. В любом случае, есть необходимость проводить разложение волновой функции по базисному набору, используя вариационный принцип для уменьшения погрешности такого разложения. Здесь можно столкнуться с проблемой: как правильно выбрать базис. Его выбор определяет разницу между точной энергией и наилучшей энергией, которую можно получить в рамках заданного базисного набора. Вариационный принцип позволяет получить наилучшее решение, но в рамках уже выбранного. Он не может сказать, какой именно базис взять при проведении конкретного расчета. Для решения этой задачи необходимо воспользоваться информацией о квантово-химических и химических свойствах рассчитываемой системы и определить, наличие каких именно функций необходимо с точки зрения химической модели. V3LYP является своеобразным стандартом для расчетов геометрических параметров молекул.

Существуют исследования, в которых методами квантовой химии выдвинуты гипотезы о деструкции ГК и ФК в продукты пиролиза [100], а также есть работы, посвященные механизмам термической деструкции целлюлозы [97,101] и лигнина [102]. Однако до сих пор химические превращения, происходящие при действии МВ излучения на торф, на сегодняшний день однозначно неизвестны и трудно прогнозируемы [103], тем не менее при высоких мощностях воздействия преобладает именно термический эффект действия МВ излучения.

### **Заключение к Главе 1**

На территории Российской Федерации находятся обширные запасы торфа. В связи с этим он может служить альтернативой другим источникам углеродсодержащего сырья. Основными соединениями в торфе являются целлюлоза и гуминовые вещества, представленные гуминовыми и фульвовыми кислотами. Одним из развивающихся методов переработки торфа является МВ пиролиз, обладающий рядом преимуществ перед традиционными способами нагрева, а именно: объёмный характер нагрева, энергоэффективность, селективность, благодаря которой можно направленно получать целевые продукты (синтез-газ, жидкие углеводороды, сорбенты), низкая инерционность процесса, а также возможность автоматизации. При высокой мощности МВ источника инициирование реакций в объекте воздействия происходят за счет тепловых эффектов. Для применения МВ-излучения благоприятными условиями является наличие полярных диэлектриков с высоким значением дипольного момента (от 7 Д и выше) и кажущаяся энергия активации реакций более 84 кДж/моль. Перспективным направлением для развития МВ переработки могут быть процессы, включающие радикальные реакции с гомолитическим распадом.

Наиболее распространенными и эффективными методами моделирования подобных процессов являются гибридные методы теории функционала плотности. Однако химические

превращения, происходящие в торфе под воздействием МВ-излучения, пока остаются малоизученными и трудно предсказуемыми.

Современные МВ-технологии открывают новые возможности в энергетике, химической промышленности и экологически чистом производстве. Для их полного раскрытия необходимы дальнейшие исследования механизмов МВ-пиролиза.

## Глава 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Методика проведения эксперимента

#### 2.1.1 Материалы и оборудование

В качестве исходного сырья был взят верховой сфагновый торф Греко-Ушаковского месторождения влажностью не более 45% (согласно методике ГОСТ 11305-2013 Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги), насыпной плотностью 190 кг/м<sup>3</sup>.

Экспериментальные исследования пиролиза торфа были проведены на установке, изображенной на рисунке 5. Она представляет собой три блока, последовательно соединенных между собой. Первый блок состоял из охлаждаемого водой источника МВ излучения – магнетрона с частотой излучения 2,45 ГГц, выходной максимальной мощностью 900 Вт, и поддерживающих его работу устройств: волновода, цифрового осциллографа Rigol, высоковольтного источника питания и персонального компьютера.

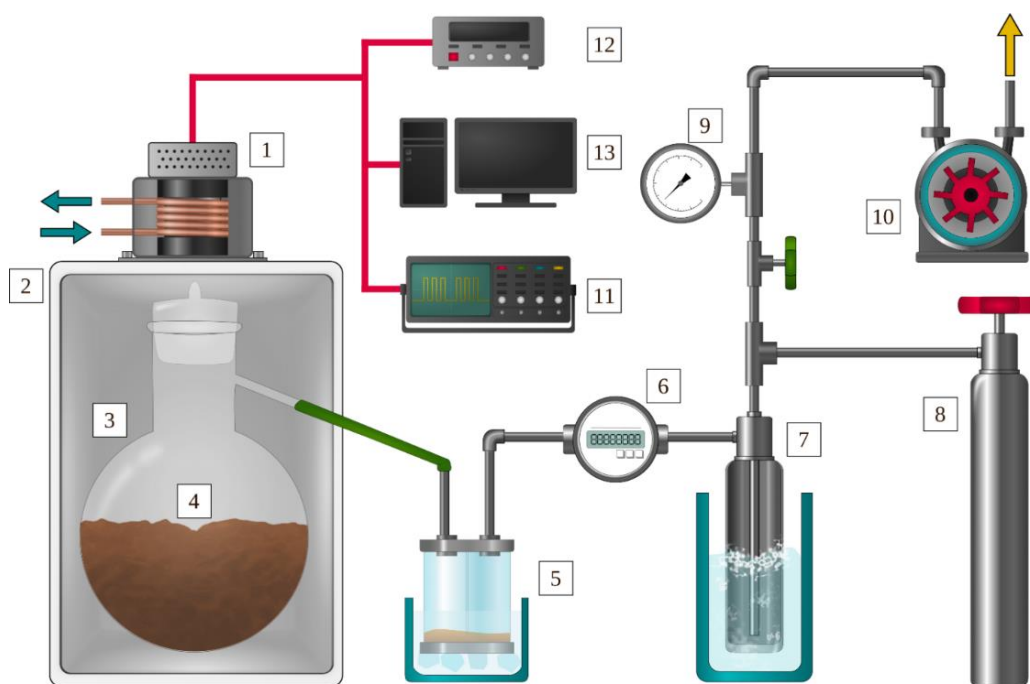


Рисунок 5 – Лабораторная установка для проведения экспериментов по МВ воздействию на торф. 1 — магнетрон; 2 — экранирующая МВ излучение камера; 3 — кварцевый реакционный сосуд; 4 — образец торфа; 5 — сосуд для конденсации жидкости; 6 — газовый счетчик; 7 — азотная ловушка; 8 — газовый пробоотборник; 9 — манометр; 10 — насос; 11 — осциллограф; 12 — высоковольтный источник питания; 13 — компьютерная система управления

Второй блок предназначен для непосредственного проведения процесса пиролиза. Он состоял из кварцевой круглодонной колбы с притёртой крышкой и боковым отводом, а также из изолирующей излучение металлической камеры.

Третий блок служил для сбора летучих продуктов пиролиза. Данный модуль состоял из системы первичного фракционирования, представляющей собой последовательно соединенные сосуды, аналогичные по конструкции со склянками Тищенко. В них конденсируются жидкообразные продукты пиролиза. Далее следовала азотная ловушка, погруженная в сосуд Дьюара с жидким азотом. После проведения процесса сконденсировавшиеся в ловушке газы перегонялись в баллон-пробоотборник. Давление в системе до начала процесса было снижено до 0,1 атм. при помощи вакуумного насоса и контролировалось манометром.

Сравнительные эксперименты по нагреву теплопередачей происходили в колбонагревателе (КН) по аналогичной методике при мощности нагрева 500 Вт. Система фракционирования полностью повторяла эксперименты с МВ нагревом (Рисунок 6).

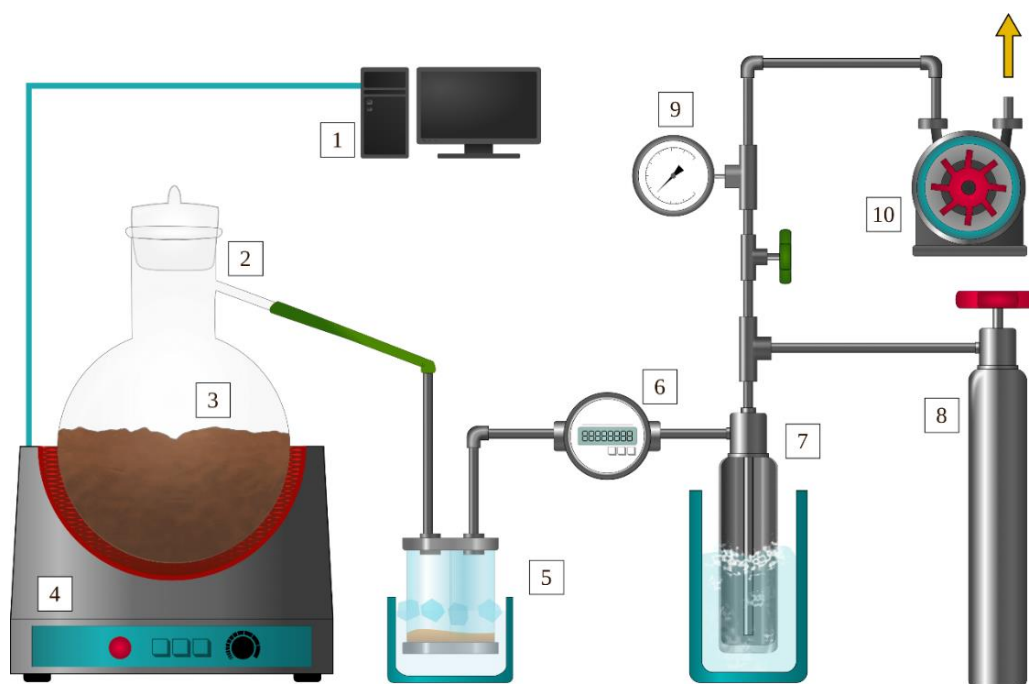


Рисунок 6 – Лабораторная установка для проведения экспериментов по термодеструкции торфа.

- 1 – компьютерная система управления источником нагрева; 2 – кварцевая колба Вюрца;  
 3 – торф; 4 — колбонагреватель; 5 – сосуд для конденсации жидкости; 6 – газовый счетчик;  
 7 – азотная ловушка; 8 – газовый пробоотборник; 9 – манометр; 10 – насос

### 2.1.2 Ход работы

Эксперимент осуществлялся следующим образом. Исходное сырье массой 200 г помещалось в кварцевую колбу. После окончания загрузки была запущена система откачки, которая посредством форвакуумного насоса удаляла воздух, влагу и стабилизировала давление равное 0.1 атм, и отслеживаемое манометром. Далее был включен высоковольтный источник питания и запущена работа магнетрона. Излучение по волноводу поступало внутрь реактора. При воздействии МВ излучения осуществлялся нагрев сырья. По системе трубопроводов летучие компоненты удалялись из объема реактора, конденсируясь в системе фракционирования. Оставшийся несконденсированным газ посредством форвакуумного насоса и охлаждаемой ловушки собирался отдельно. После окончания пиролиза теплоизолированная рабочая камера МВ реактора некоторое время охлаждалась, затем давление выравнивалось с атмосферным, и твердый остаток выгружался.

## 2.2 Методы анализа продуктов

Для описания состава твердых веществ природного происхождения чаще всего применяют методы элементного анализа [104] и ИК-спектроскопии [105]. Благодаря упомянутым методам возможно с хорошей точностью и скоростью получить данные о функциональных группах и составе органических веществ.

### 2.2.1 ИК-спектроскопия

Для идентификации продуктов пиролиза был проведен ИК-анализ твердых и газообразных продуктов. Детальное и достоверное рассмотрение состава продуктов было обеспечено ИК-Фурье спектрометром ФТ-801 (СИМЕКС) с приставкой для НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Спектральный диапазон:  $600 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , отношение сигнал/шум: не менее 40 000. Измерения проводились с соответствующей коррекцией базовой линии.

Твердые образцы были высушены при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов и выдержаны в течение 15 мин при давлении 0,1 атм. в герметичной ампуле, присоединенной к вакуумному насосу. После взвешивания образцов на аналитических весах Shinko Denshi HTR-80CE, Япония (класс точности I), их поместили в вакуумную пресс-форму (круглого сечения), и при помощи гидравлического пресса (ППР - 400, Россия) и вакуумного насоса из них были сформированы таблетки диаметром 1 см.

Анализ газообразных образцов был проведен в специальной герметичной кювете. Предварительно было измерено давление в пробоотборнике и зарегистрирован опорный спектр. Затем происходила регистрация ИК-спектров газообразного образца и интерпретация полученного результата [106].

### 2.2.2 Элементный анализ

В рамках проведённых экспериментов проведен элементный CHNS-анализ твёрдого остатка. Он осуществлялся с использованием анализатора Vario EL Cube (Германия) следующим образом: масса образца была определена с помощью аналитических весов Toledo XS205DU (Швеция), затем пробирка для окисления была заполнена  $WO_3$  (стандарт), после этого в пробирку для окисления был подан кислород, и далее программа устройства автоматически рассчитала количество C, H, N и S на основе продуктов сгорания ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ), измеренных с помощью детектора по теплопроводности и инфракрасного детектора.

Атомное соотношение рассчитывалось как отношение процентных содержаний элементов, деленных на их атомную массу. При использовании диаграмм Ван Кревелена (Рисунок 7) [107,108] была соотнесена классификация твердых органических веществ природного происхождения и результаты элементного анализа.

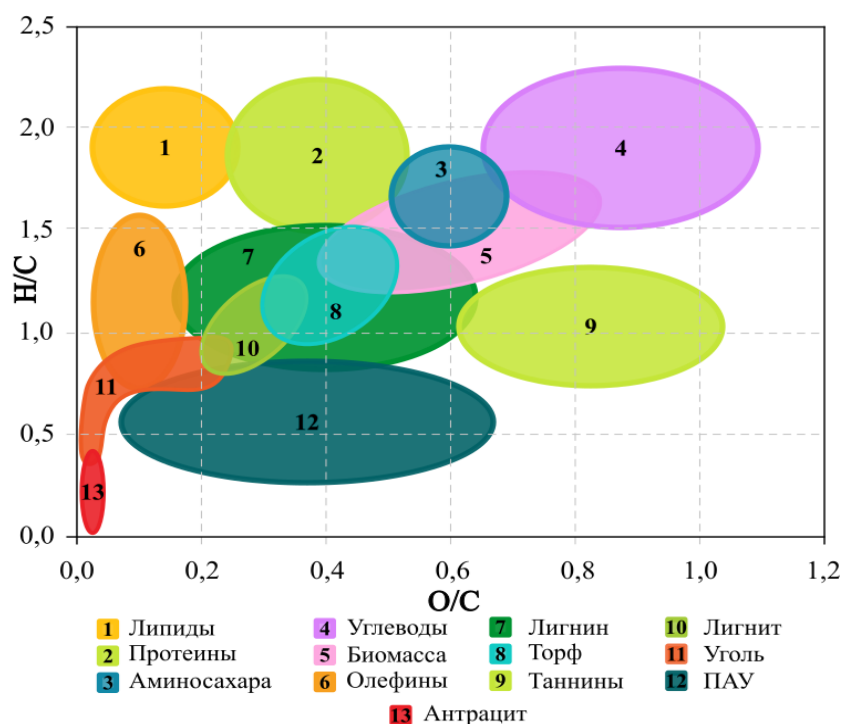


Рисунок 7 – Диаграмма Ван Кревелена для различных твердых веществ [107,108]

На основе данных элементного анализа было проведено определение теплоты сгорания по формуле С.А. Алиева [109]:

$$Q = 90 \cdot \omega(C, \%) + 34,4 \cdot \omega(H, \%) - 50 \cdot (0,87 \cdot \omega(O, \%) - 4 \cdot \omega(N, \%)) \quad (4)$$

Здесь  $Q$  – теплота сгорания (ккал/кг), а  $\omega$  – соответствующее содержание элемента в массовых процентах. Существует аналогичная формула Д.И. Менделеева для жидких и твердых веществ [110], в результате получается теплота в кДж/кг:

$$Q = 339,4 \cdot \omega(C, \%) + 1257 \cdot \omega(H, \%) - 108,9 \cdot (\omega(O, \%) + \omega(N, \%) - \omega(S, \%)) - 25,1 \cdot (\omega(H, \%) - \omega(H_2O, \%)) \quad (5)$$

Полученные расчеты сопоставили с эмпирическим определением низшей теплоты сгорания торфа калориметрическим методом [111]. Измельченная навеска образца (1 г) была сожжена в атмосфере кислорода в калориметрической бомбе, помещенной в термостат. Была зафиксирована разность конечной и начальной температур и рассчитана высшая теплота сгорания согласно ГОСТ 147-2013.

## 2.3 Моделирование

### 2.3.1 Выбор метода и обработка результатов квантово-химических расчетов

Начальные расчеты по оптимизации геометрии осуществлены в программе Avogadro методом молекулярной динамики с универсальным силовым полем. Квантово-химические расчеты проведены при помощи программы ORCA 5 [112], которая хорошо зарекомендовала себя при нахождении структурных и энергетических характеристик и удобна в потоковых вычислениях [113]. Затем была составлена сравнительная таблица результатов расчета другими методами, часто используемыми при моделировании деструкции [114]. В работе использованы методы: B3LYP-D3/6-31g\*, B3LYP/def2-SVP, BP86/def2-SVP, wB97X-D3/def2-SVP, wB97X/def2-SVP, M062X/def2-SVP, M062X/def2-TZVP. Основными используемыми для описания органических структур являются гибридные методы BP86 и B3LYP, они достаточно часто применяются в работах, качественно и надежно описывают модели органических соединений [115–118].

Сравнение длин связей между экспериментально полученными и расчетными основывалось на значении среднеквадратичного отклонения (RMSD – relative mean standard deviation), полученного по формуле:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}, \quad (6)$$

где  $N$  – количество связей,  $y_i$  – величина  $i$ -той связи по результатам расчетов,  $\hat{y}_i$  – величина (согласно литературе)  $i$ -той связи.

Результаты расчетов обработаны с помощью программы, разработанной автором диссертации – «Unnevod v1». Программа написана на языке Python с применением XML для интерфейса приложения. Она предназначена для обработки нескольких текстовых файлов типа «OUT», полученных в результате работы программы ORCA 5, сведения результатов в таблицу и сохранения данных. Программа позволяет выбирать файлы, использовать стандартные ключевые слова и добавлять новые. В результате запуска работы программы ключевые слова отслеживаются в тексте и выводятся строки с последним упоминанием ключевого слова в соответствующей ячейке сводной таблицы. Программа способна сохранять полученную таблицу в формате «Microsoft Excel (.xlsx)» в заданной пользователем папке.

Сравнение стабильности системы при расчете различными методами оценивалось при помощи значения полной электронной энергии (полной энергии системы). Абсолютное значение этой энергии не имеет физического смысла, но его удобно использовать при сравнении.

Для корректного сопоставления расчетных и экспериментальных ИК-спектров использовали следующий подход: к рассчитанным частотам применялся масштабирующий множитель с учетом рекомендаций для соответствующих методов (Таблица 3).

Таблица 3 – Использованные методы и соответствующие масштабирующие множители [119,120]

| Метод    | Базис     | Масштабирующий множитель |
|----------|-----------|--------------------------|
| B3LYP-D3 | 6-31g*    | 0,967                    |
| B3LYP    | def2-SVP  | 0,967                    |
| BP86     | def2-SVP  | 0,996                    |
| wB97X-D3 | def2-SVP  | 0,952                    |
| wB97X    | def2-SVP  | 0,952                    |
| M062X    | def2-SVP  | 0,949                    |
| M062X    | def2-TZVP | 0,951                    |

Интенсивности пиков нормировались на значения в спектре для корректного сравнения. Для построения непрерывного спектра применялось лоренцево уширение с шириной пика на

полувысоте, подобранной для наилучшего визуального соответствия экспериментальному разрешению.

Трудности в проведении и описании теоретических исследований природных многокомпонентных систем приводят к необходимости использования комплексного подхода. Сложность расчетов обусловлена большим числом атомов в молекулах, составляющих торфяную массу. В качестве метода поиска переходного состояния на первой элементарной стадии реакции удобно использовать метод релаксированного сканирования. При этом можно получать энергетический профиль реакции. Начальный участок реакции диссоциации связи соответствует кривой термического разложения до определенного значения конверсии, то есть критического расстояния, при котором многократно уменьшается межатомное взаимодействие. Сделав предположение о том, что на начальной стадии реакции вносимые искажения, невелики и приняв во внимание вышеизложенное, оптимальным вариантом является использование формулы Морзе [121–123]:

$$v(R) = D \cdot (1 - e^{-a \cdot (R - R_0)})^2 \quad (7)$$

где  $R$  – расстояние между атомами, входящими в моделируемую связь,  $R_0$  – равновесное расстояние,  $D$  – энергия диссоциации связи,  $a$  – параметр, связанный с коэффициентом жесткости связи ядер  $k$ . Модель Морзе позволяет с хорошей точностью аппроксимировать результаты, дает качественную оценку деструкции связей в молекуле (Рисунок 8).

Поскольку  $D_e$  характеризует значение энергии, при котором происходит разрыв связи, то в первом приближении это значение может служить оценкой энергии активации термолитического разложения [124,125]. Алгоритм определения потенциала Морзе сводится к аппроксимации зависимости энергии системы от межъядерного расстояния. Существуют аналогичные потенциалы при аппроксимации результатов сканирования: потенциал Леннарда-Джонса, гармонический осциллятор [126]. Тем не менее для методов расчета теории функционала плотности наиболее удачным является экстраполяция потенциалом Морзе, который не приводит к завышению энергии дисперсии при сильном удалении частей системы друг от друга, при котором не действует межмолекулярное и межатомное взаимодействие [126–129].

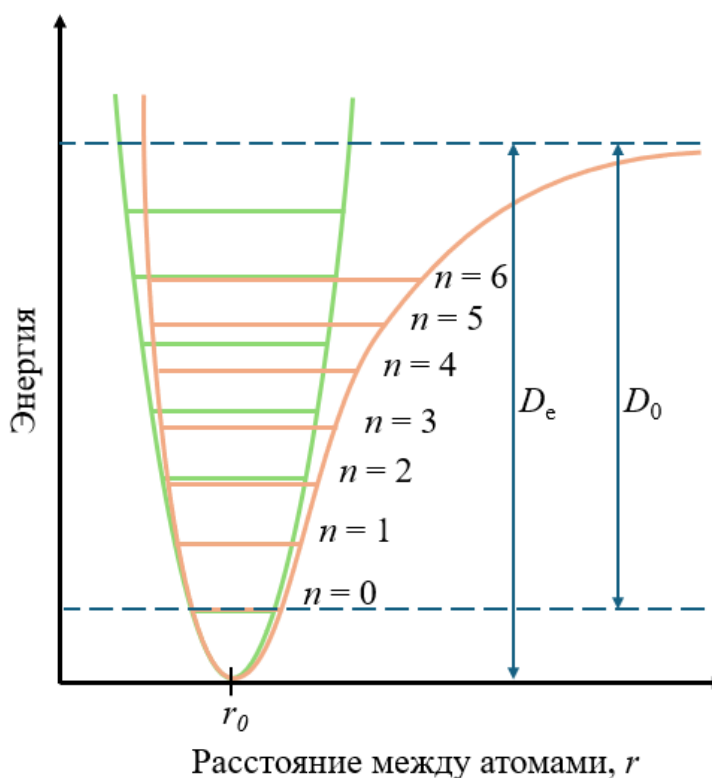


Рисунок 8 – Зависимость потенциала Морзе (оранжевый) и функции гармонического осциллятора (зеленый) от расстояния между ядрами

Методом релаксированного сканирования в программе Orca построены кривые и проведена аппроксимация при помощи приложения «Morse v1», основанной на функции нелинейного регрессионного анализа `scipy.optimize.curve_fit`, разработанной на языках XML и Python 3 [130]. Программа интерпретирует данные релаксированного сканирования, рассчитанного для изменения расстояния между двумя атомами, и аппроксимирует данные при помощи уравнения Морзе. В результате получается график зависимости выбранного параметра от координаты реакции. Приложение способно сохранять как сам график, так и результаты аппроксимации в виде параметров: равновесного расстояния, энергии диссоциации связи и параметра, связанного с коэффициентом жесткости связи ядер. Формат выходных файлов: «.png» и «.xlsx». Технические характеристики использованного в расчетах компьютера представлены в таблице (Таблица 4).

Для сравнения полученных результатов связи в каждом соединении были классифицированы по типу и рассчитаны их среднее арифметическое и медианные значения при использовании программы, написанной на Python 3, и согласно формуле среднего:

$$\overline{D_e} = \sum_{i=1}^n D_{ei} / n \quad (8)$$

где  $\overline{D_e}$  – среднее значение энергии диссоциации,  $D_{ei}$  –  $i$ -тое значение энергии диссоциации,  $n$  – число всех рассмотренных связей в группе.

Таблица 4 – Технические характеристики компьютера

| Параметр                                       | Значение                                      |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Тип операционной системы                       | Linux Ubuntu                                  |
| Оперативная память (общая)                     | 128 (125) ГБ                                  |
| Модель процессора                              | 13 <sup>th</sup> Gen Intel® Core™ i7 – 13700K |
| Тактовая частота работы процессора             | 800-5400 МГц                                  |
| Максимальное количество вычислительных потоков | 24                                            |

### 2.3.2 Структуры исходных веществ

Исследование деструкции компонентов торфа проведено в отношении гуминовых веществ – гуминовой и фульвой кислот и целлюлозы, поскольку данные вещества изучены методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [9,131–138]. Для верификации методов расчета более высокомолекулярных соединений – гуминовых кислот, были использованы структурные параметры фульвой кислоты и целлобиозы.

Для проведения начального моделирования деструкции целлюлозы был взят её мономер – целлобиоза. Рисунок 9 иллюстрирует её структурную формулу с нумерацией атомов, использованной в расчетах. На основе реализованного моделирования было проведено сравнение результатов с работами [115,139–141].

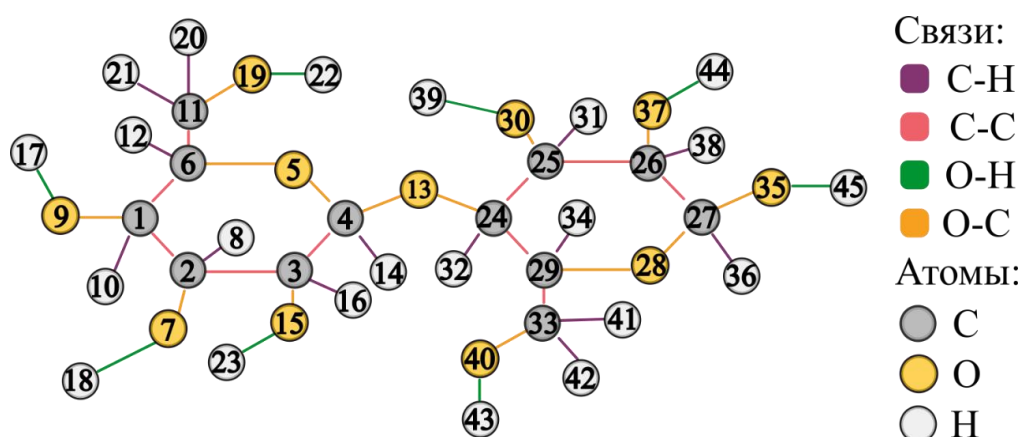


Рисунок 9 – Структурная формула целлобиозы с пронумерованными для расчетов атомами

Целлодекстрины представляют собой олигомеры с общей формулой  $C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ , где  $n$  - степень полимеризации (для целлобиозы  $n$  равен 2). После верификации методов на целлобиозе дополнительно был проведен расчет для более высокомолекулярной структуры. В качестве модели молекулы целлюлозы взят фрагмент целлодекстрина со степенью полимеризации 10 – целлодекстроза. Структурные особенности целлюлозы могут сильно зависеть от взаимного расположения ее звеньев.

Процесс оптимизации молекулы был реализован поэтапно. Начальным этапом стала оптимизация базовой структуры на основе мономера (глюкозы), к которой посредством последовательного 1,4-гликозидного присоединения добавлялись последующие моносахаридные звенья. Данная методика выбрана для того, чтобы в ходе оптимизации контролировался разрыв межатомных связей на терминальных участках молекулы. Используемая при расчетах нумерация атомов в структурной формуле целлодекстрина представлена на рисунке 10.

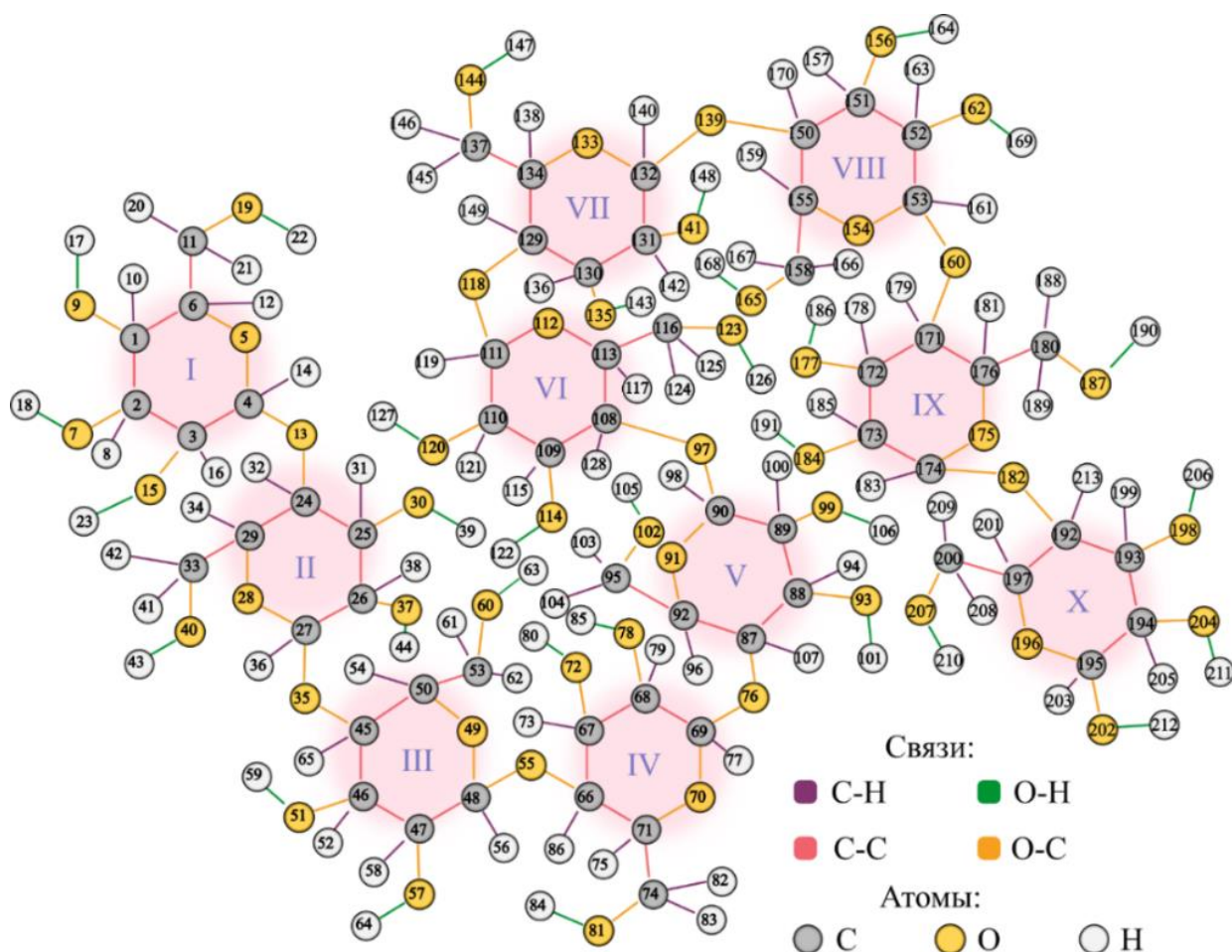


Рисунок 10 – Структурная формула целлюлозы из десяти пиранозных звеньев с пронумерованными для расчетов атомами (целлодекстроза)

Поскольку целлюлоза может образовывать водородные связи за счет большого количества атомов водорода, кислорода и лабильных  $\sigma$ -связей и  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода, то её молекулы достаточно подвижны и могут формировать широкий спектр конформаций. В данной части исследования будет рассмотрено линейное строение целлюлозы с пятью звеньями целлобиозы. Существуют ранние исследования целлюлозы, они посвящены меньшему числу звеньев [115,139,142].

Поскольку фульвовые кислоты представляют собой целый класс соединений, то для исследования и верификации метода было необходимо выбрать наиболее исследованную структуру, чтобы была возможность сравнения с другими исследованиями. В качестве модели фульвовой кислоты была выбрана структура (Рисунок 11). Она представляет собой полиароматическое соединение с тремя гидроксильными и одной карбоксильной группой. Структурные особенности фульвовой кислоты определяют её уникальные физико-химические свойства, включая способность к комплексообразованию, хелатированию металлов и участию в окислительно-восстановительных реакциях. Эти характеристики делают фульвовую кислоту объектом интенсивных исследований в области органической химии, биохимии и экологии. Помимо этого, данная структура имеет разнообразные заместители и полиароматические кольца, соединенные с несопряженным гетероциклом (на рисунке 11 отмечено I). Таким образом, данная структура позволяет рассматривать и моделировать свойства широкого спектра веществ.

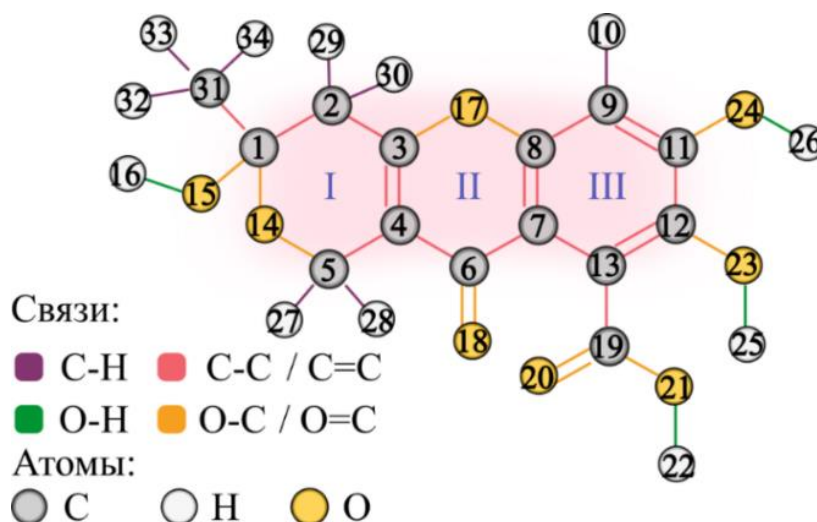


Рисунок 11 – Структурная формула фульвовой кислоты с пронумерованными для расчетов атомами

До настоящего времени химическая структура гуминовых кислот изучена слабо, тем не менее имеются исследования, посвященные закономерностям и особенностям строения ГК

[6,109,143,144]. Согласно данным исследования, гуминовые кислоты могут содержать до шести конденсированных бензольных колец, представляющих собой остов. Для проведения моделирования были выбраны мономерные структуры гуминовых кислот, составленные И.Д. Комиссаровым (Рисунок 12) и Д.С. Орловым (Рисунок 13).

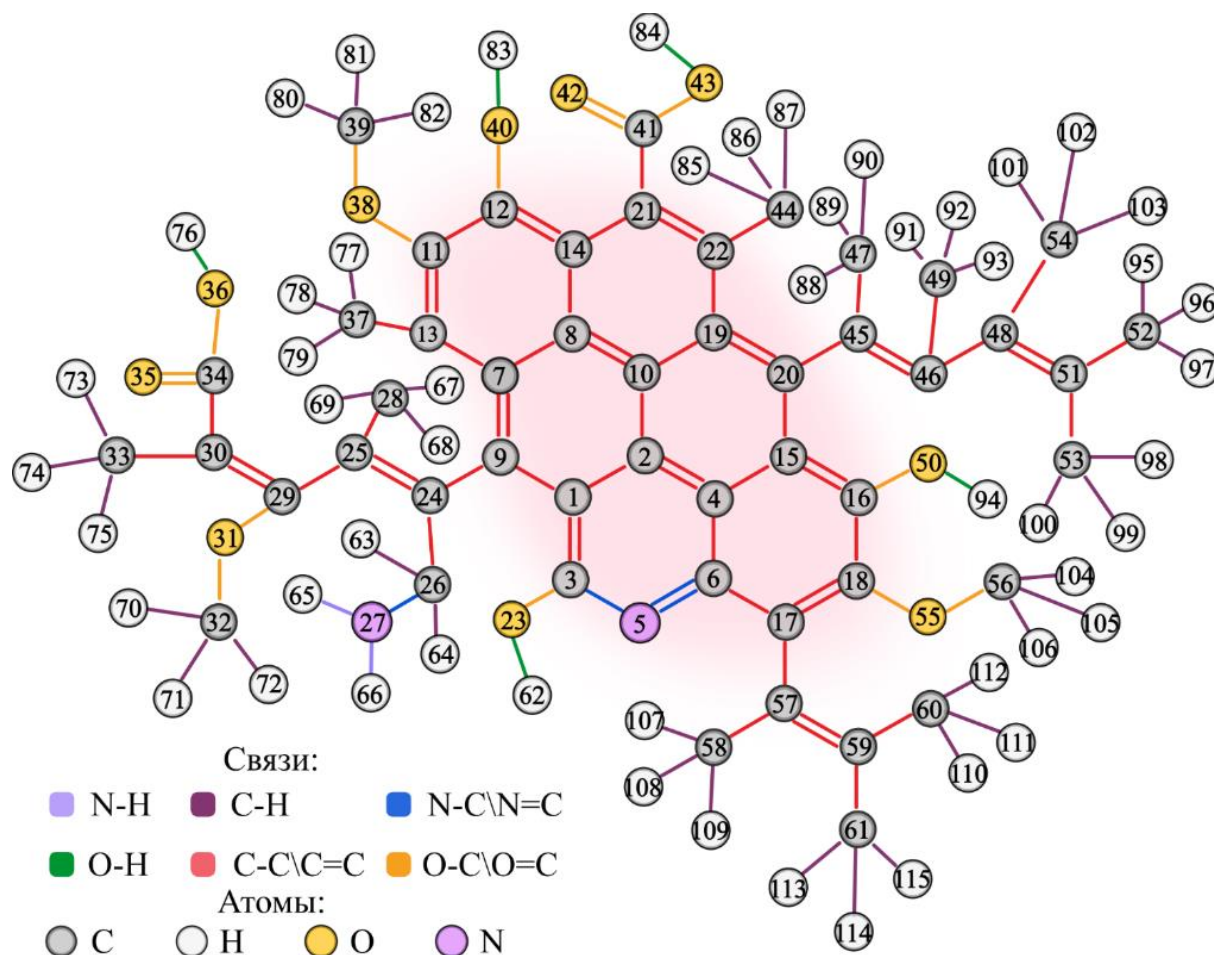


Рисунок 12 – Структурная формула гуминовой кислоты по И.Д. Комиссарову с пронумерованными для расчетов атомами

Гуминовая кислота по И.Д. Комиссарову представляет собой полиароматический остов с азотом в качестве гетероатома. Заместители на периферии представляют собой олефиновые углеводородные, метоксильные, гидроксильные, карбоксильные группы. За счет большого количества  $\pi$ - $\pi$  и  $\pi$ - $p$  сопряженных фрагментов структура гуминовых кислот может обладать нуклеофильными свойствами и является достаточно стабильной.

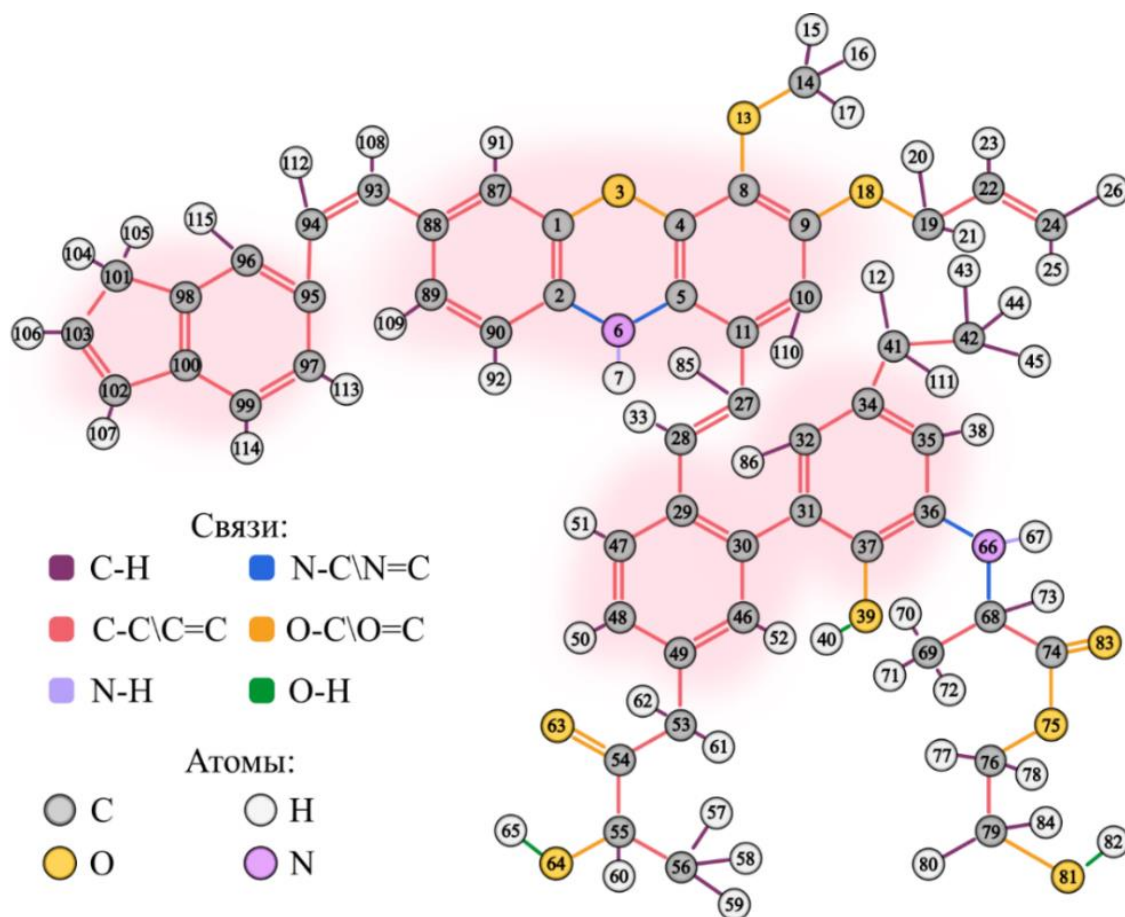


Рисунок 13 – Структурная формула гуминовой кислоты по Д.С. Орлову

Структурные особенности звена ГК по Д.С. Орлову (Рисунок 13) удовлетворяют общей концепции строения гуминовых кислот. В отличие от ГК по И.Д. Комиссарову имеет меньшее число сопряженных ароматических циклов в остове (2-3 ароматических кольца). Для структуры по Д.С. Орлову наблюдается присутствие алифатических заместителей у ароматических остовов, пятичленных циклических фрагментов, причем в качестве гетероатома может выступать не только азот, но и кислород. В качестве заместителей присутствуют гидроксильные, карбоксильные и метоксильные функциональные группы.

## Заключение к Главе 2

Моделирование начальной стадии деструкции компонентов торфа основано на применении методов квантовой химии с релаксированным сканированием. Для этого использована программа ORCA 5.0. Обработка первоначальных результатов проведена при помощи программы Unnevod v1. Для верификации методов использовались данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Таким образом осуществлен подбор метода

с оптимальными точки зрения времени и точности расчета параметрами. Были произведены расчеты дипольного момента компонентов торфа, поскольку это позволяет лучше объяснить инициирование процесса пиролиза при воздействии МВ излучения.

Оценка энергии деструкции была основана на аппроксимации результатов релаксированного сканирования уравнением Морзе, которое позволило количественно описать разрыв связей в сложных органических структурах.

Сравнение твердого остатка до и после МВ воздействия позволяет предположить, какие именно полярные группы подвергаются разложению в торфяной массе при МВ воздействии. ИК - спектроскопия (Фурье-спектрометр ФТ-801) и элементный CHNS-анализ (Vario EL Cube) позволили идентифицировать функциональные группы и состав продуктов и затем классифицировать их на основе диаграммы Ван Кревелена. Для оценки энергетической ценности использовались формулы С. А. Алиева и Д. И. Менделеева, а также было проведено сравнение с калориметрическими измерениями.

Таким образом, диссертационная работа демонстрирует комплексный подход к изучению пиролиза торфа, сочетающий теоретические расчёты, эксперимент и современные методы анализа, что открывает новые возможности для его энергетического и химического использования.

### Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

#### 3.1 Сравнение различных режимов нагрева торфяного сырья

Согласно проведенному анализу литературы, при нагреве торфа происходят следующие процессы. При предварительном уменьшении давления форвакуумным насосом имеет место десорбция газов и испарение поверхностной влаги. Далее происходит деструкция объекта, выделение газообразной фракции, которая под действием низкого давления переносится в зону фракционирования и конденсируется в отборниках. Результаты параметров и материального баланса после микроволнового (МВ) пиролиза и пристеночного нагрева колбонагревателем (КН) проиллюстрированы в Таблице 5.

Таблица 5 – Параметры и результаты проведенных экспериментов.

| Параметры процесса                                              | МВ пиролиз |         |         |         |           | КН        |
|-----------------------------------------------------------------|------------|---------|---------|---------|-----------|-----------|
| Средняя мощность, Вт                                            | 800        | 700     | 600     | 500     | 250       | 500       |
| Температура максимальная, °С                                    | 825        | 790     | 670     | 560     | 280       | 520       |
| Время эксперимента, мин                                         | 20         | 20      | 60      | 60      | 60        | 90        |
| Выход газа, % масс                                              | 21±2       | 24±3    | 40±5    | 27±3    | 9±1       | 18±3      |
| Выход жидкой фазы, % масс                                       | 13±3       | 9±3     | 20±2    | 23±3    | 24±3      | 25±3      |
| Выход твердого остатка, % масс                                  | 66±7       | 67±8    | 40±6    | 50±6    | 67±8      | 57±6      |
| Средняя скорость конверсии торфа, % масс/мин                    | 1,7±0,3    | 1,5±0,2 | 1,0±0,2 | 0,8±0,2 | 0,6±0,1   | 0,47±0,11 |
| Средняя скорость образования газообразного продукта, % масс/мин | 1,1±0,3    | 1,3±0,2 | 0,7±0,1 | 0,5±0,1 | 0,15±0,06 | 0,20±0,5  |

При более высоких мощностях из-за недостаточно большого размера реактора, а также высокой интенсивности процесса переработки торфа происходил выброс вязких продуктов в зону фракционирования, и в газоотводных трубах наблюдалось формирование твердофазных отложений, приводящее к снижению пропускной способности и потенциальной закупорке.

Можно сделать вывод о том, что высокая скорость переработки в реакционном сосуде приводит к переносу непереработанных высокомолекулярных продуктов из облучаемого объема. Таким образом, высокая скорость переработки оказывает существенное воздействие на распределение и миграцию продуктов реакции, что имеет важное значение для оптимизации технологических процессов и повышения эффективности химических превращений. В связи с этим в начальных экспериментах при 800 и 700 Вт время обработки составило 20 мин, а для 600, 500 и 250 Вт - до 60 мин.

Средняя скорость конверсии торфа в газообразные и жидкие продукты увеличивалась с ростом мощности и превышала скорость при нагреве колбонагревателем (КН) при аналогичных условиях.

### 3.2 Свойства и состав продуктов пиролиза торфяного сырья

ИК-спектр, зарегистрированный для полученного после МВ обработки УО, имел менее интенсивные полосы, что говорит о снижении количества функциональных групп, идентифицируемых в ИК-диапазоне (Рисунок 14). Участки  $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  и  $997\text{--}1047\text{ см}^{-1}$  отвечают за наличие колебаний гидроксильных связей (О-Н). Из спектра видно, что для УО данный диапазон спектра менее выражен, что указывает на меньшее количество гидроксильных связей в составе вещества.

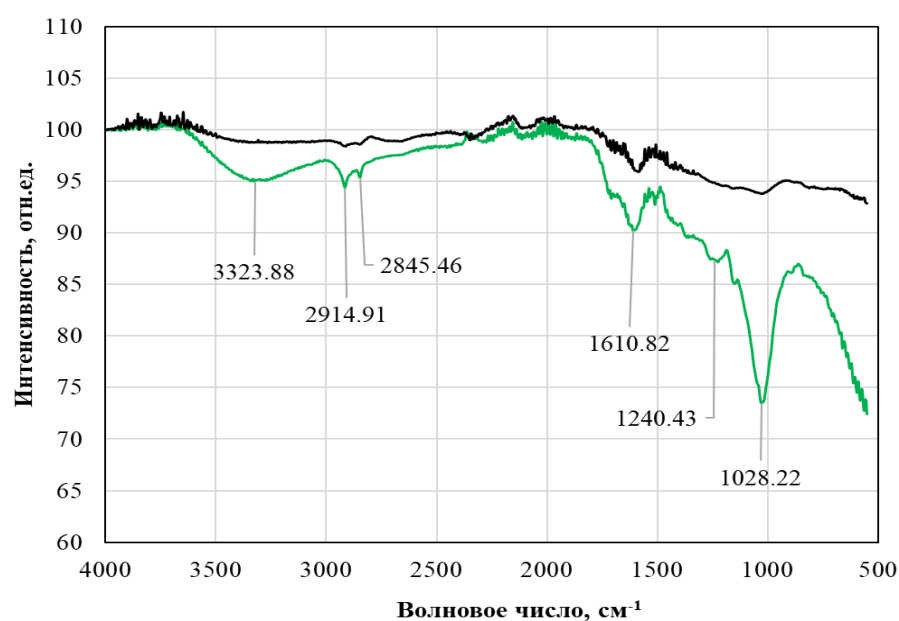


Рисунок 14 – ИК спектр пропускания верхового сфагнового торфа (зелёным) и УО (черным)

Полосы  $1089\text{--}1020\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии С-О-С и С-С связей, которые характерны для целлюлозы. Пики в интервале  $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии связи С-Н, которая менее выражена по интенсивности для УО, нежели для торфа, но в обоих случаях наблюдается расщепление на 2 пика. Это свидетельствует о том, что в торфе есть атомы водорода с разным окружением, в том числе с ароматическим. В спектре торфа наблюдается пик, отвечающий за ароматическую составляющую ( $1611\text{ см}^{-1}$ ). Аналогичный пик можно обнаружить и в УО, но он имеет меньшую интенсивность.

На полученном спектре газообразного продукта (Рисунок 15) основными являются пики, отвечающие за наличие молекул воды (симметричные и асимметричные валентные колебания  $3800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ) и углекислого газа (асимметричные колебания  $2359\text{ см}^{-1}$ , деформационные  $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ).

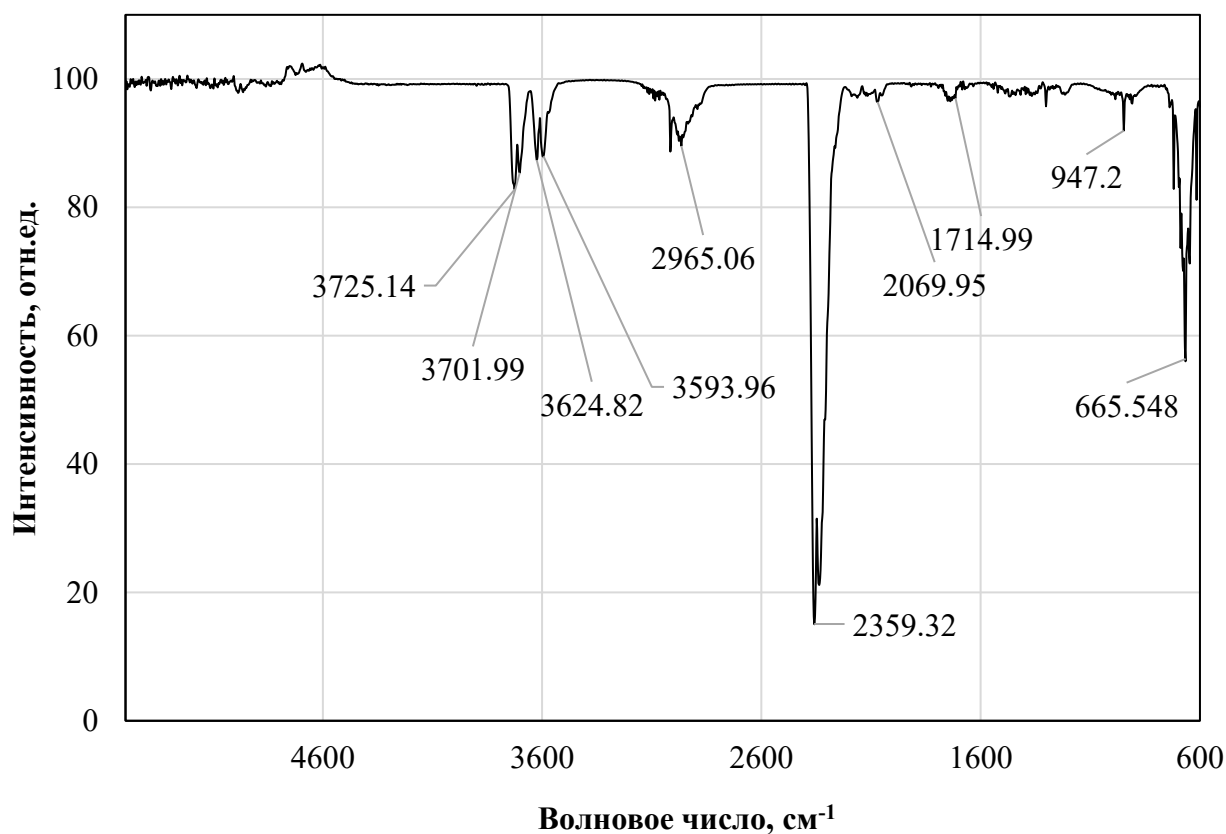


Рисунок 15 – ИК спектр пропускания газообразного продукта полученного после МВ воздействия на верховой сфагновый торф

Данные продукты могли образоваться за счет десорбции, декарбоксилирования и дегидратации компонентов торфа. Кроме того, имеются пики, указывающие на наличие связей

углерода с водородом. Стоит отметить, что значения волновых чисел для идентифицированных пиков в зарегистрированном спектре хорошо согласуются с результатами аналогичных исследований, посвященных исследованию ИК-спектров торфа [145] и пиролизу сфагнового торфа [146] при помощи электронагрева. Помимо приведенных данных, есть работы указывающие на наличие в газообразных продуктах пиролиза торфа водорода, углекислого и угарного газов [14].

Содержание углерода в верховом торфе (Таблица 6) соответствуют диапазону, установленному Д. С. Орловым для торфяного сырья (46–62%) [12]. После МВ облучения данный показатель повысился на 28%, что говорит о том, что в процессе с меньшей вероятностью происходит отрыв углеродсодержащих групп с последующим удалением углеродсодержащего продукта из реактора. Содержание водорода при этом снижается в 1,7 раза, а содержание азота - увеличивается. Данный факт свидетельствует о том, что азот, который зачастую находится в остове компонентов торфа (прежде всего гуминовых кислот), преимущественно остается в твердом продукте.

Таблица 6 – Результаты элементного анализа и расчетов

| Параметр                                               | Верховой<br>сфагновый торф | УО после<br>МВ (500Вт) | УО после<br>колбонагревателя (500<br>Вт) |
|--------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------------------------|
| С, % масс                                              | $50 \pm 5$                 | $78 \pm 7$             | $64 \pm 6$                               |
| Н, % масс                                              | $5,9 \pm 0,6$              | $3,4 \pm 0,5$          | $4,7 \pm 0,5$                            |
| Н, % масс                                              | $1,2 \pm 0,1$              | $1,8 \pm 0,2$          | $1,3 \pm 0,1$                            |
| S, % масс                                              | $<0,3$                     | $<0,3$                 | $<0,3$                                   |
| О, % масс                                              | $39,5 \pm 1,3$             | $12,2 \pm 1,2$         | $27,8 \pm 1,3$                           |
| Влажность, %                                           | $11,3 \pm 2$               | $4,2 \pm 1$            | $5,1 \pm 1$                              |
| Н/С                                                    | 1,41                       | 0,52                   | 0,88                                     |
| О/С                                                    | 0,59                       | 0,12                   | 0,33                                     |
| Теплота сгорания по модели<br>С. А. Алиева, кДж/кг     | 13 479                     | 28 992                 | 20 785                                   |
| Теплота сгорания по модели<br>Д. И. Менделеева, кДж/кг | 20 056                     | 29 118                 | 24 233                                   |
| Теплота сгорания<br>экспериментальная, кДж/кг          | 14 597                     | 27 555                 | 24 298                                   |

Отношение Н/С характеризует замещение атомов водорода в молекуле функциональными группами и кратность связи. Чем ниже это отношение, тем больше число непредельных и замещенных фрагментов структуры у исследуемого объекта. Согласно классификации Ван Кревелена, поскольку данное соотношение менее 1, то полученный после МВ УО можно отнести к веществам с преобладанием полиароматических фрагментов [109]. Соотношение О/С дает представление о степени окисленности соединений и увеличивается по мере возрастания числа гидроксильных, карбонильных, фенольных, карбоксильных, хинонных и других функциональных кислородсодержащих групп, поэтому для УО после колбонагревателя содержание кислорода несколько выше и соотношения находятся в области лигнина и лигнита. Тем не менее, смещение по диаграмме показывает, что в обоих случаях достаточно ярко проявляется процесс коксования вещества, в связи с этим практически двукратно (1,9 раза) возрастает теплота сгорания образующегося УО.

Модельные уравнения С.А. Алиева и Д.И. Менделеева показали сопоставимые результаты для рассматриваемых веществ, притом калориметрически найденная теплота сгорания для торфа была ближе к результату по уравнению С.А. Алиева, а для УО по уравнению Д.И. Менделеева. Полученные результаты теплоты сгорания УО ниже, чем для каменного угля (31–35 МДж/кг [147]), но выше, чем у древесного вида топлива (щепа, дрова 19-21 МДж/кг [148]).

### Заключение к Главе 3

Проведена серия экспериментов и определен массовый процентный выход различных фракций при воздействии МВ излучения на верховой сфагновый торф. Было выявлено, что высокая скорость переработки оказывает существенное воздействие на распределение и миграцию продуктов реакции, что имеет важное значение для оптимизации технологических процессов и повышения эффективности химических превращений. Для различных режимов работы источника нагрева, полученный твердый УО был проанализирован на содержание углерода, водорода, азота и серы, а также был проведен ИК-анализ торфа до и после воздействия МВ-излучения.

ИК-спектр, зарегистрированный для полученного после МВ переработки УО, имел менее интенсивные полосы, что говорит о снижении количества функциональных групп, идентифицируемых в ИК-диапазоне. Значения волновых чисел для идентифицированных пиков в зарегистрированном спектре хорошо согласуются с результатами аналогичных исследований, посвященных исследованию ИК-спектров торфа и пиролизу сфагнового торфа при помощи электронагрева.

Содержание углерода в верховом торфе соответствуют диапазону, установленному Д.С. Орловым для торфяного сырья (46–62%). После проведения термолиза оно повысилось на 28%, что говорит о том, что в процессе происходит с меньшей вероятностью отрыв С - содержащих групп с последующим удалением С - содержащего продукта ( $\text{CO}_2$ ) из реактора. Содержание Н при этом снижается в 1,7 раза. Полученные результаты позволили предложить следующую гипотезу: одной из первых стадий пиролиза торфа под действием МВ излучения является отрыв  $\text{H}\cdot$  или  $\text{HO}\cdot$ . Для проверки выдвинутой гипотезы предприняты КХ расчеты, результаты которых изложены следующей главе диссертации.

## Глава 4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### 4.1 Целлюлоза

Результаты оптимизации пространственной структуры целлобиозы представлены на рисунке 16.

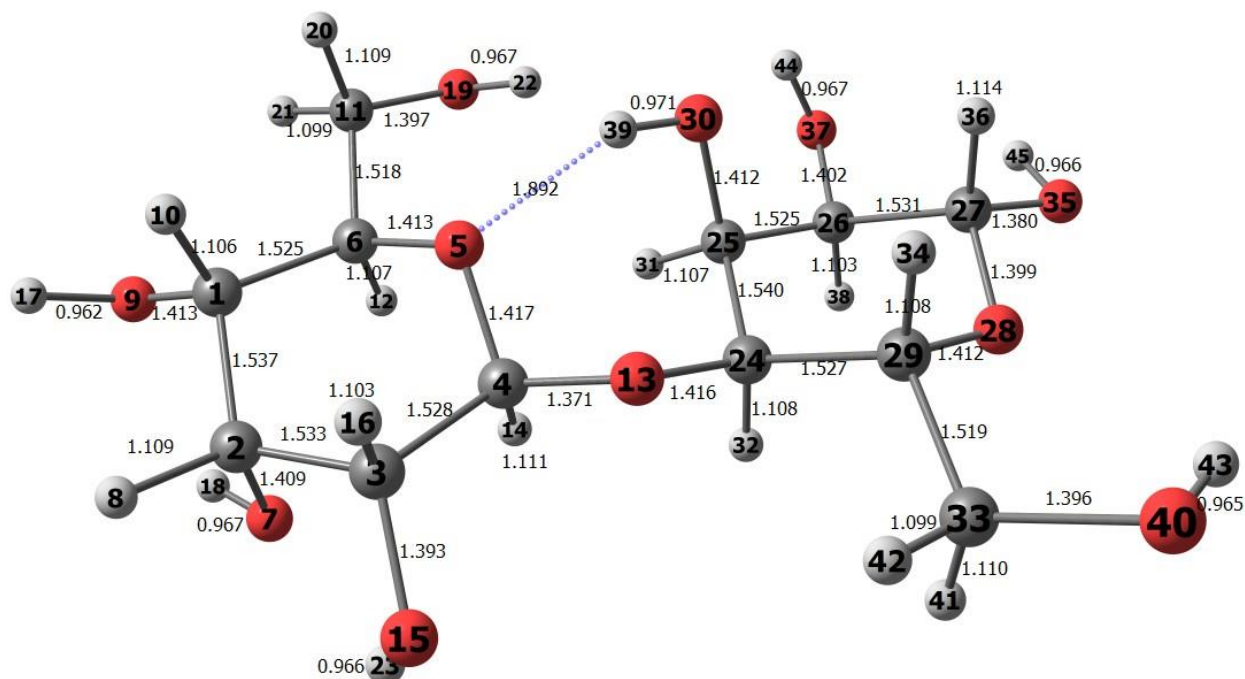


Рисунок 16 – Фрагмент целлобиозы после расчета методом  $\omega$ B97X-D3 / def2-SVP с иллюстрацией длин связей и нумерацией атомов. Красными шарами обозначен кислород, светло-серыми – водород, темно-серыми – углерод

Показанная длина C13-O24 типична для гликозидных связей в углеводах. Гидроксильные группы, соединенные с пиранозными кольцами, прочные, но полярные, что делает их центрами для модификаций. Длины связей согласуются с рентгеноструктурными данными для целлобиозы [149].

Таблица 7 – Результаты КХ расчетов для целлобиозы при 298,15 К и особенности проведения вычислений

| Метод                                 | Полная электронная энергия, кДж/моль | Магнитуа дипольного момента, Д | Время, мин |
|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------|
| BP86 / def2-SVP def2/J                | -3405302,512                         | 7,24932                        | 10,36      |
| B3LYP/ def2-SVP def2/J                | -3403422,136                         | 7,38322                        | 18,04      |
| BP86 / def2 - SVP // B3LYP / def2-SVP | -3403422,136                         | 7,38380                        | 32,50      |
| B3LYP/ 6 - 31g*                       | -3405767,969                         | 7,41517                        | 25,03      |
| B3LYP-D3/ def2-SVP                    | -3403651,065                         | 7,43927                        | 30,25      |
| $\omega$ B97X/ def2-SVP               | -3404485,329                         | 7,71132                        | 35,95      |
| $\omega$ B97X-D3/ def2-SVP            | -3404421,165                         | 7,68860                        | 44,91      |
| M062X/ def2-SVP                       | -3406319,632                         | 7,62734                        | 33,86      |
| M062X/ def2-TZVP                      | -3407891,492                         | 7,44210                        | 139,52     |

На примере целлобиозы демонстрируется различие величин дипольного момента по сравнению с более массивными фрагментами целлодекстринов (Таблица 7). Из таблицы видно, что полученные результаты имеют хорошую сходимость между собой, что говорит об их достоверности. При этом наименьшие временные затраты были для метода BP86.

Рассчитанные ИК-спектры целлобиозы представлены на рисунке 17. Можно отметить смещение частот поглощения ИК излучения в диапазоне 3250 - 4000  $\text{см}^{-1}$ . Данные пики отвечают за наличие водородных связей и гидроксильных групп. В особенности данное смещение наблюдается при использовании дисперсионных поправок Гримме (методы B3LYP - D3 и  $\omega$ B97X - D3). В работе [150] отмечается, что дисперсионные поправки хорошо согласуются с экспериментальными данными в сопряженных  $\pi$ -системах (бензолы, ПАУ), но при этом иногда ухудшаются и геометрические, и частотные параметры внутримолекулярной связи между водородом и кислородом (O-H $\cdots$ O).

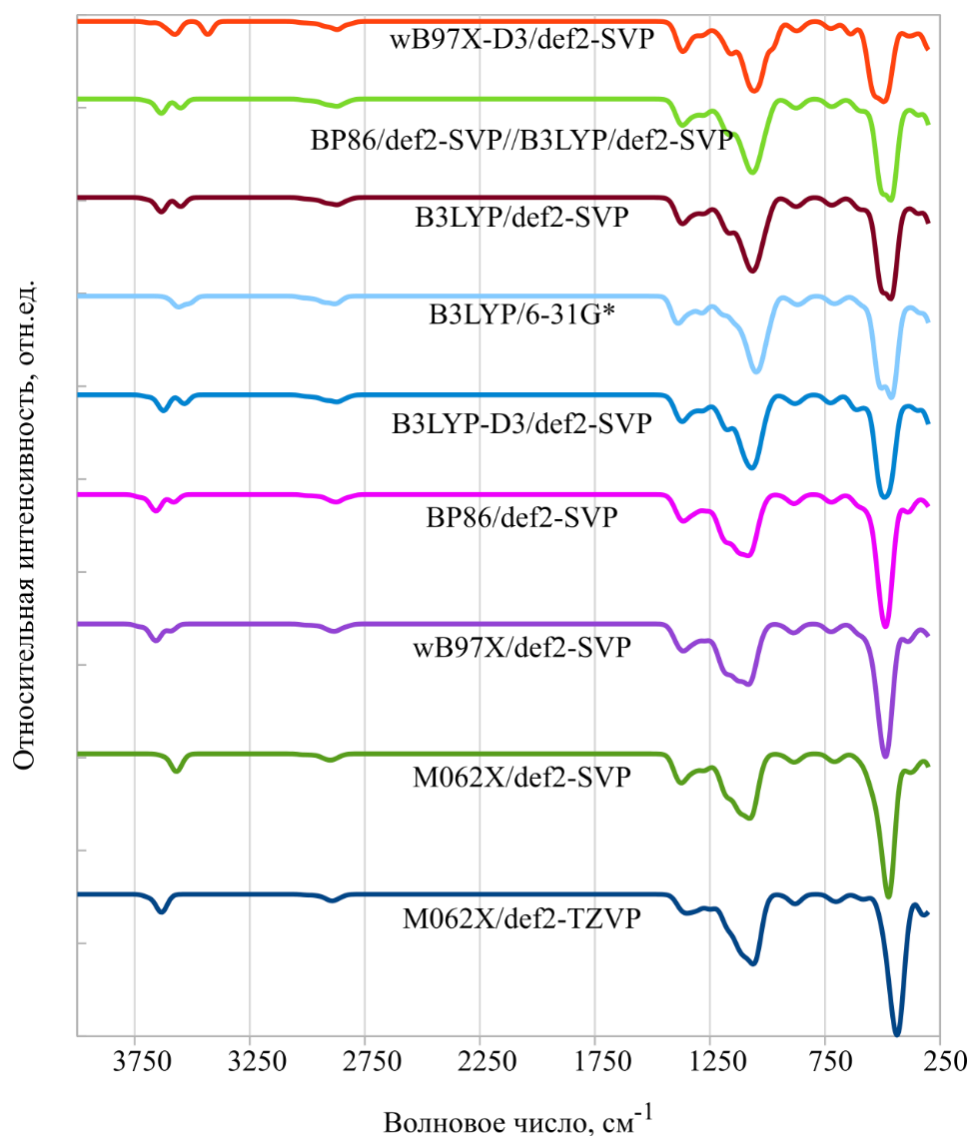


Рисунок 17 – Результаты расчетов ИК-спектров целлюлозы, полученные разными методами

Построение и оптимизация молекулы целлюлозы происходили поэтапно. Сначала была использована молекула глюкозы и чередованием присоединялись (1-4 присоединение) и оптимизировались последующие звенья. Таким образом, было достигнуто достаточно низкое значение энергии целлюлозы, и в ходе оптимизации не происходил разрыв межатомных взаимодействий на концах молекулы. Показано, что зависимость изменения энергии и дипольного момента от числа звеньев носила линейный характер (Рисунок 18).

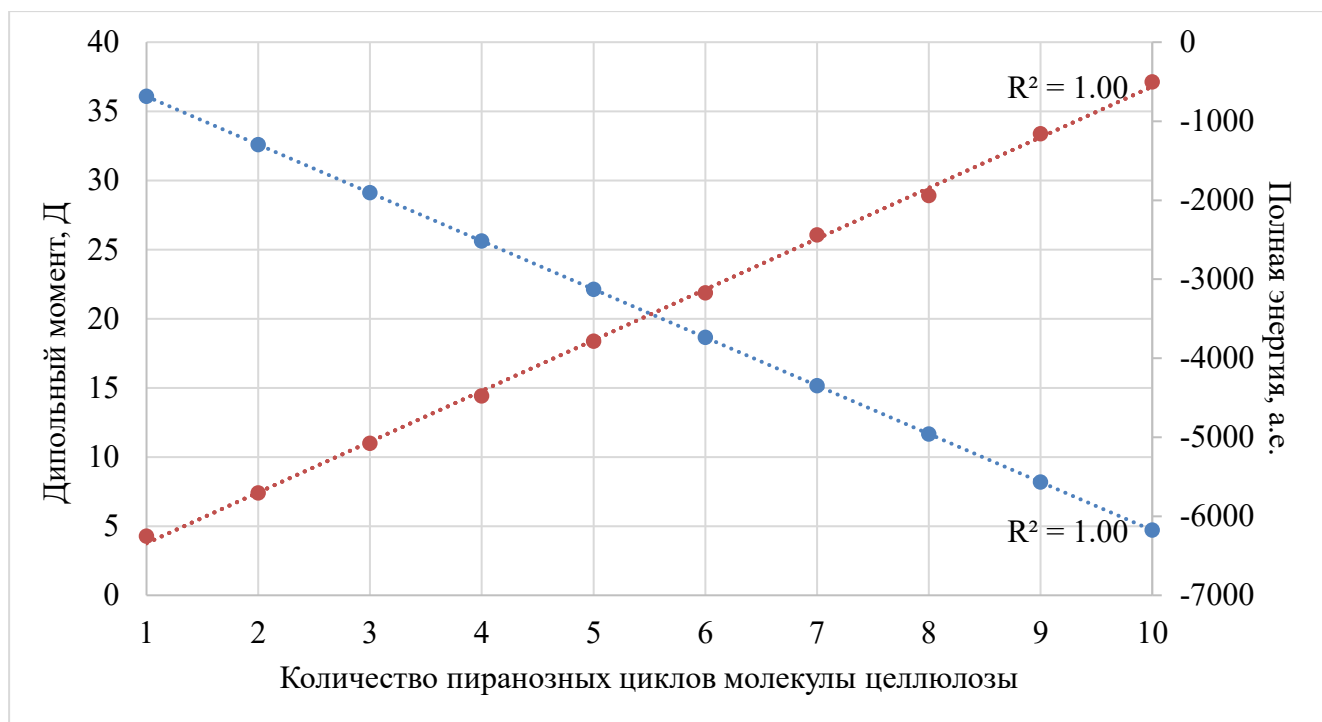
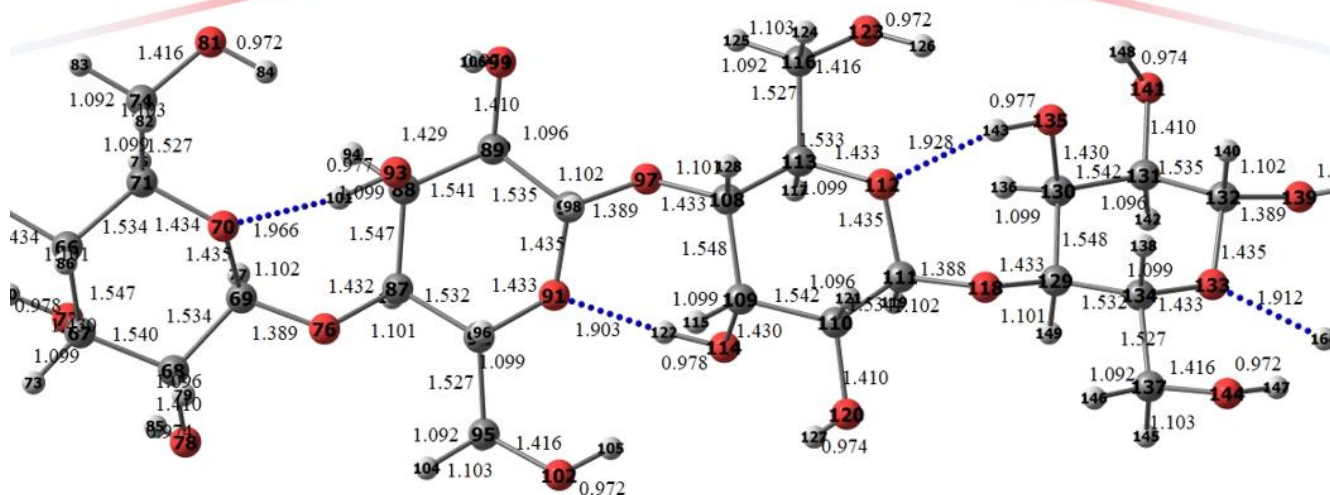


Рисунок 18 – Зависимость рассчитанных параметров (дипольный момент, полная электронная энергия) от количества звеньев в молекуле целлюлозы. Красные точки обозначают дипольный момент, синие – полную электронную энергию

В отличие от оптимизированного фрагмента целлобиозы, составленного из двух колец глюкозы, целлодекстроза (Рисунок 19) имеет более короткие межатомные расстояния, что доказывает влияние остальных звеньев на конфигурационные особенности молекулы.

Молекула целлюлозы, согласно современным представлениям, может представлять собой в равновесном состоянии спиралевидную структуру [9,131,140]. Оптимизация геометрии показала, что происходит это за счет формирования водородной связи между атомом кислорода в пиранозном кольце и атомом водорода при гидроксильной группе, присоединенной к следующему пиранозному кольцу (Рисунок 19). Среднеквадратичное отклонение рассчитанных длин связей от экспериментальных в работе [116] составило 0,009 Å и от рассчитанного методом B3LYP/6-31g\* равно 0,12 Å [139]. Подобная разница может быть объяснена тем, что в работе [139] приведены геометрические параметры результатов оптимизации лишь одного кольца целлюлозы, т. е. глюкозы. Таким образом, в приведенных в публикации геометрических параметрах не было учета водородных связей между шестичленными циклами, то есть отсутствовала оценка влияния остальных фрагментов молекулы.



Анализ результатов квантово-химических (КХ) расчётов энергетических характеристик целлодекстрозы при 298,15 К приведен в таблице 8. Представлены результаты расчётов для целлюлозы, выполненные тремя различными методами: BP86/def2-SVP def2/J (функционал BP86 с базисом def2-SVP и учётом дисперсионных взаимодействий через def2/J); B3LYP-D3/def2-SVP (гибридный функционал B3LYP с эмпирической коррекцией дисперсии D3 и базисом def2-SVP); B3LYP/6-31G\* (гибридный функционал B3LYP с базисом 6-31G\*). Все методы дали схожие значения параметров, но с некоторыми различиями, обусловленными выбором функционала и базисного набора. Базис def2-SVP — это современный аналог базисов типа 6-31G(d), но оптимизированный для всей Периодической таблицы. Принимая во внимание размеры и природы структуры, разумным компромиссом является использование метода BP86 / def2-SVP def2/J для предварительного определения структуры и последующего определения энергетических характеристик методом B3LYP/ def2-SVP.

Таблица 8 – Результаты КХ расчетов характеристик целлюлозы при 298,15 К и особенности проведения вычислений

| Метод                                | BP86 / def2-SVP def2/J | B3LYP / def2-SVP | B3LYP-D3 / def2-SVP | B3LYP / 6 - 31G* | ωB97X-D3 def2-SVP |
|--------------------------------------|------------------------|------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| Полная электронная энергия, МДж/моль | -16224,5877            | -16215,5919      | -16216,8276         | -16226,8370      | -16220,5058       |
| Дипольный момент, Д                  | 36,56                  | 37,09            | 37,33               | 36,62            | 37,52             |
| Количество процессоров               | 8                      | 8                | 8                   | 8                | 8                 |
| Время, мин                           | 445,2                  | 2562             | 2692                | 2779             | 11224             |

Рассчитанный ИК-спектр целлодекстрозы представлен на рисунке 20.

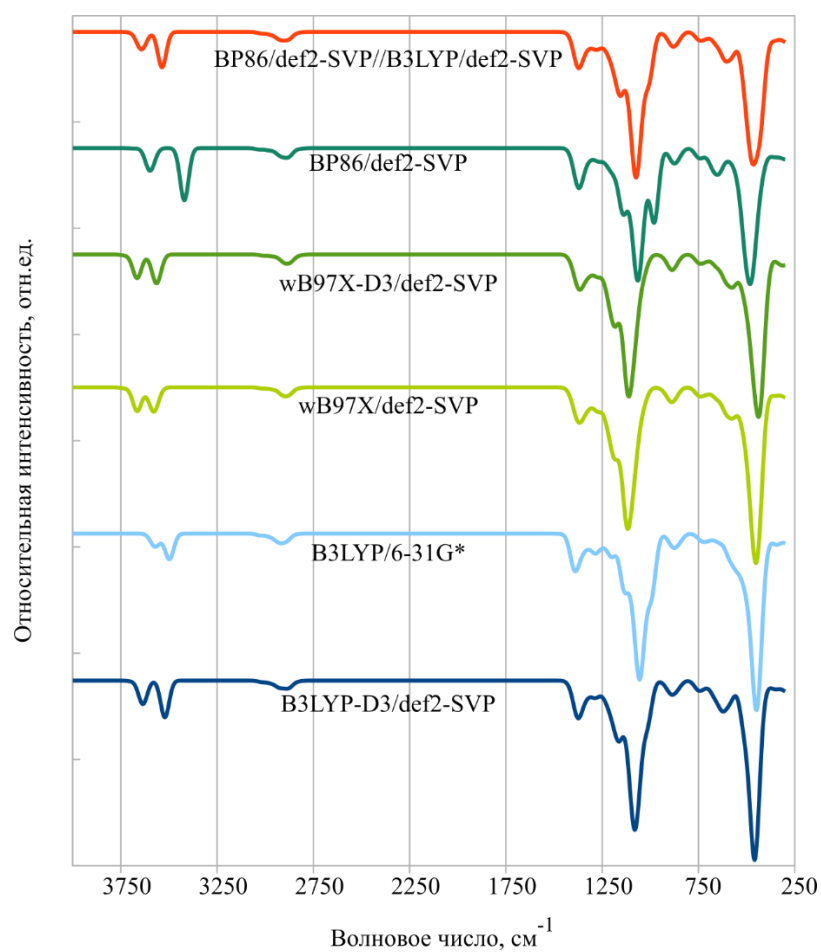


Рисунок 20 – Результаты расчетов ИК-спектров целлюлозы из десяти звеньев глюкозы, полученные разными методами

При этом наблюдается значительное количество полос в диапазоне от 1500 до 1000  $\text{см}^{-1}$ , что связано с наличием пиков, относящимся к С - С колебаниям (1000 - 1050  $\text{см}^{-1}$ ), Н - С - Н колебаниям (1350  $\text{см}^{-1}$ ), сложным С - О колебаниям, в том числе ассиметричным валентным колебаниям гликозидной связи 1059  $\text{см}^{-1}$ , поскольку данных связей достаточно много в целлюлозе. Также наблюдается каскад пиков в районе 3000  $\text{см}^{-1}$ , которые отвечают за колебания С-Н связей.

Неоднозначная ситуация наблюдается для пиков, связанных с О-Н колебаниями. Для метода ВР86 наблюдается интенсивный пик в районе 1450  $\text{см}^{-1}$ . Он отвечает за О-Н колебания, в которых водород связан водородной связью с атомом кислорода из соседнего звена целлюлозы. Слева от него для метода ВР86 имеется пик в районе 3600  $\text{см}^{-1}$ , который соответствует О - Н колебаниям, когда водород не имеет водородных связей. Аналогичное смещение О-Н колебаний наблюдается и для методов В3LYP и В3LYP - D3, однако данные пики смещены в область более коротких длин волн на 200–150  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 20). Данный факт свидетельствует о том, что в зависимости от структуры целлюлозы в объекте будет происходить уширение пика.

Сравнение с экспериментальными данными было проведено на основании зарегистрированных при использовании приставки НПВО спектров целлюлозы (Рисунок 21).

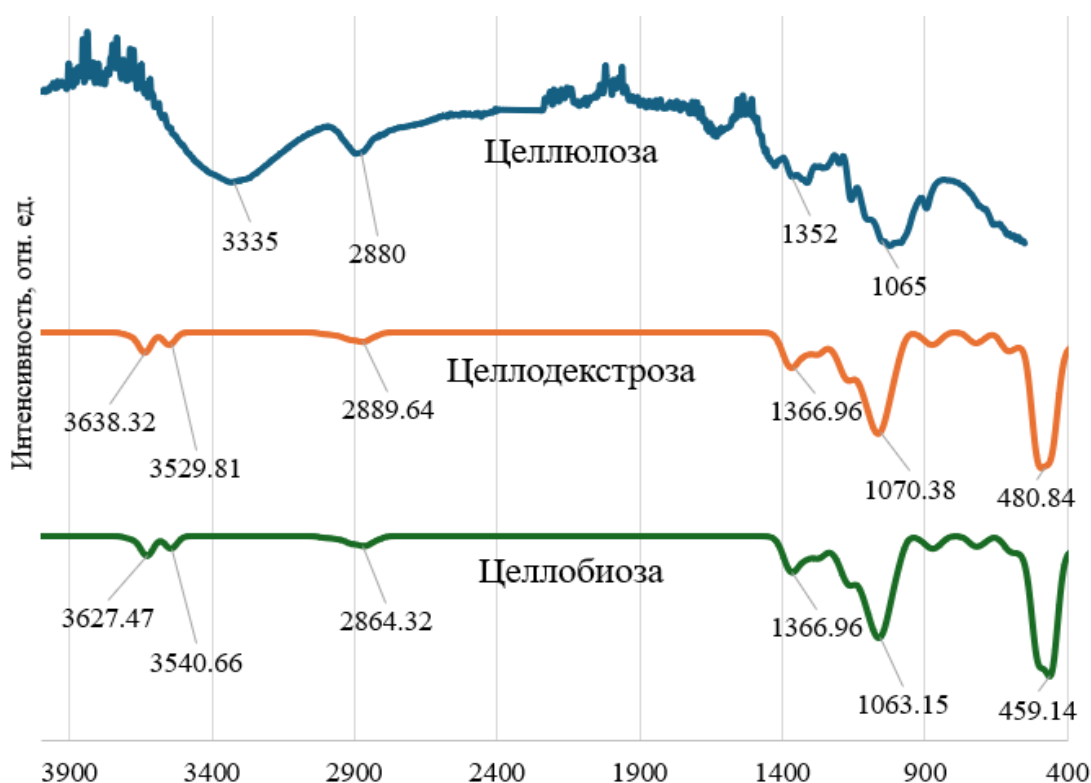


Рисунок 21 – ИК спектр ЦЛ, зарегистрированный на приставке НПВО (синий); рассчитанный методом В3LYP для целлобиозы (зелёный); В3LYP для целлодекстро́зы (оранжевый)

На приведенном графике видно хорошее совпадение в области  $1500 - 800 \text{ см}^{-1}$ . Однако исследования [115,132,133,141,151–154], посвященные изучению целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья показывают, что экспериментальные спектры демонстрируют существенные отличия вследствие различий в конформации макромолекул и кристалличности структуры биополимера.

В области колебаний связи О-Н наблюдается смещение рассчитанных частот в длинноволновую область. Возможно, данный факт связан с тем, что при расчетах была использована модель без межмолекулярных взаимодействий.

Далее описаны расчеты релаксированного сканирования связей в молекуле целлобиозы, нумерация атомов согласуется с рисунком 9. Результаты релаксированного сканирования представлены в виде графиков зависимостей изменения полной электронной энергии от межатомного расстояния. Результаты расчетов разрыва углерод-углеродных связей в молекуле целлобиозы имеют схожую между собой тенденцию (Рисунок 22). Интервал результатов в области  $3 \text{ \AA}$  находится в пределах  $290 - 330 \text{ кДж/моль}$ .

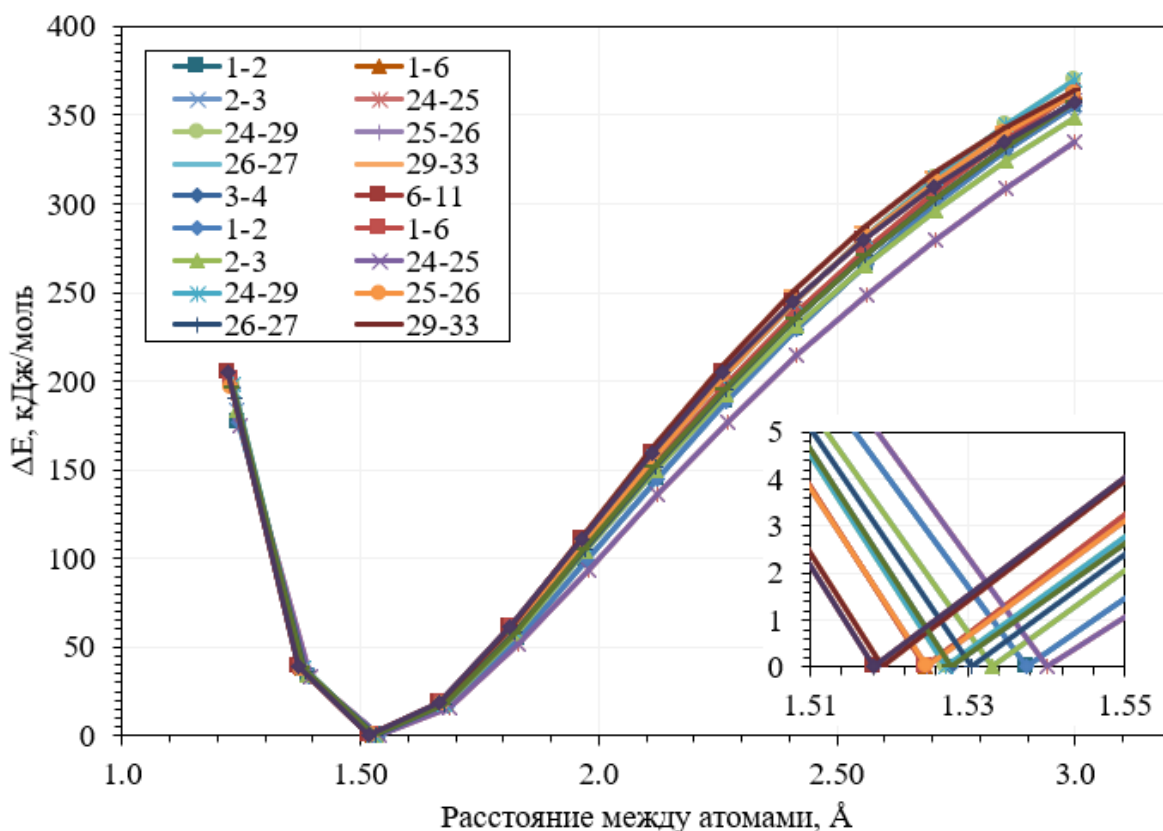
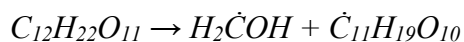


Рисунок 22 – Энергетические профили разрывов связи С-С в целлобиозе

При этом реакции разрыва C6-C11 и C29-C33 можно проиллюстрировать следующей схемой:

Схема 2:

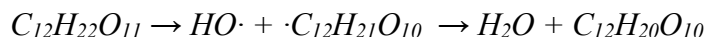


В результате продолжения данной реакции, согласно [101] может образовываться левоглюкозан или левоглюкозенон. Однако с более высоким выходом он получается при пропитывании ЦЛ фосфорной или серной кислотами [155,156].

Остальные пути реакций представляют собой разрывы связей с образованием бирадикалов в цикле, что достаточно маловероятно ввиду их малого времени существования, поэтому основные механизмы распада цикла в литературе не ориентированы на образование данных частиц на начальной стадии. В основном разрыв цикла происходит из-за взаимодействия с другим радикалом, то есть в результате стадии продолжения цепи [101].

Разрыв О-Н связей в молекуле целлобиозы зачастую сопровождается реакцией дегидратации (O15-H23, O35-H45, O37-H44):

Схема 3.



В продуктах реакции содержится вода. При этом атомы водорода и кислорода связей O15-H23, O35-H45, O37-H44 не образуют водородных связей до реакции, но в процессе релаксированного сканирования сближение отдаляемого водорода с соседней гидроксильной группой с последующим формированием водородной связи способствует образованию воды.

Реакция дегидрирования (O9-H17) происходит согласно схеме:

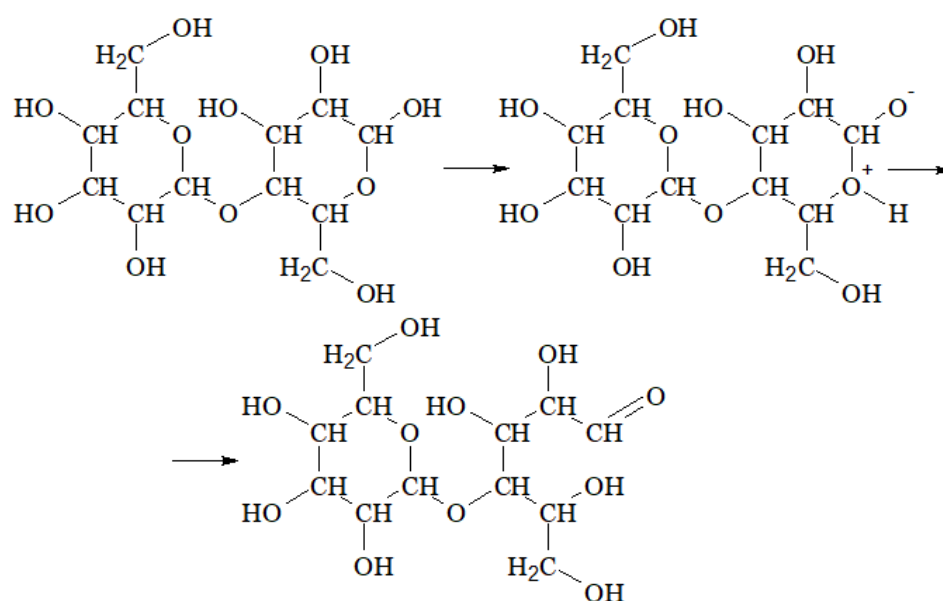
Схема 4.



В результате происходит отрыв от соседнего углерода C2 атома водорода H8, при этом образуется карбонильная связь между C2 и кислородом O7.

Помимо вышеупомянутых реакций возможен разрыв О-Н связи с последующей дециклизацией (O40-H43):

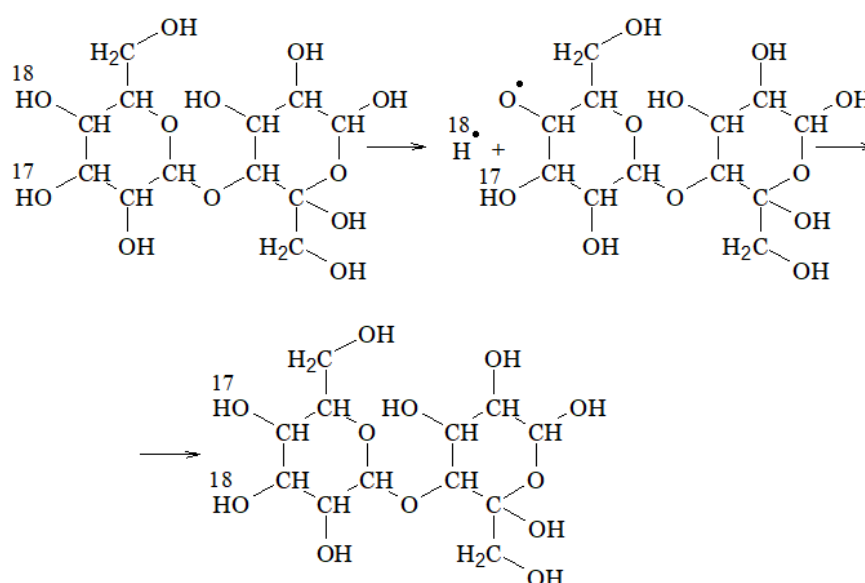
Схема 5.



Этому процессу способствует ионный механизм, при котором катион водорода (H43) присоединяется к кислороду в шестичленном цикле O28. Данный путь реакции маловероятен и противоречит многим представлениям о процессе пиролиза, поскольку высокая температура способствует реализации радикально-цепного механизма, а не ионного.

Результаты релаксированного сканирования также могли сводиться к простому обмену местами атомов водорода, то есть их взаимному перестроению между атомами кислорода (O7 - H18, O19 - H22, O30 - H39):

Схема 6.



Отщепление водорода в результате релаксированного сканирования может приводить к практически нулевому значению изменения энергии по окончании реакции. В данном случае

существует необходимость для определения энергии разрыва другими методами, аппроксимирующими кривую изменения энергии в процессе реакции для начальных точек кривых.

Характер кривых релаксированного сканирования распада всех вышеперечисленных гидроксильных связей (Рисунок 23) приводит к формированию более стабильного соединения. При этом наблюдается хорошая сходимость в точке равновесия, где значения изменения энергии минимальны. Таким образом, на основании результатов релаксированного сканирования можно сделать вывод о том, что равновесное расстояние для О-Н связей достаточно близко и равно 0,96 Å.

Отщепление гидроксильных групп от атомов углерода, как и в случае с разрывом О-Н связей может сопровождаться дегидратацией, особенно, если формируется водородная связь с близко расположенным атомом водорода (C1-O9, C2-O7, C25-O30, C26-O37, C27-O35), причем образуется вода и кратная связь в шестичленном цикле:

Схема 7.

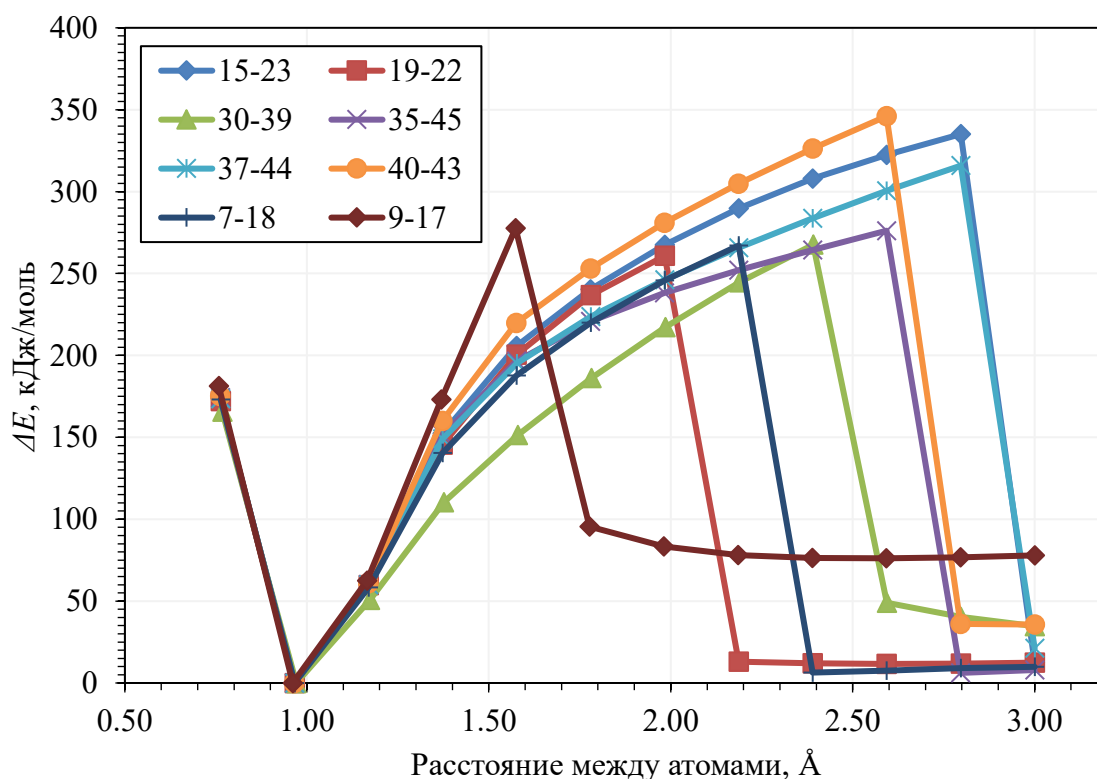
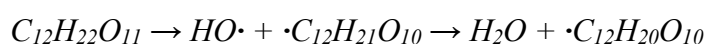


Рисунок 23 – Энергетические профили разрывов связи О-Н в целлобиозе

Можно заметить отклонения в поведении кривой C27-O35 на рисунке 24. Это связано с дополнительной стабилизацией системы за счёт водородной связи O30-H44, которая сформировалась на фоне смены конформации пиранозного кольца; тем не менее, кривая в дальнейшем продолжает свой рост при разрыве связи C27-O35, и в итоге происходит спад и формирование молекулы воды.

Связи C11-O19 и C33-O40 относятся к гидроксиметиленовым заместителям, присоединенным к пиранозному циклу, в результате отщепляется ОН-группа без образования более стабильного состояния системы (Рисунок 24), то есть конечным результатом сканирования были продукты согласно схеме:

Схема 8.



В этом случае для профиля энергии системы не наблюдается драматического спада.

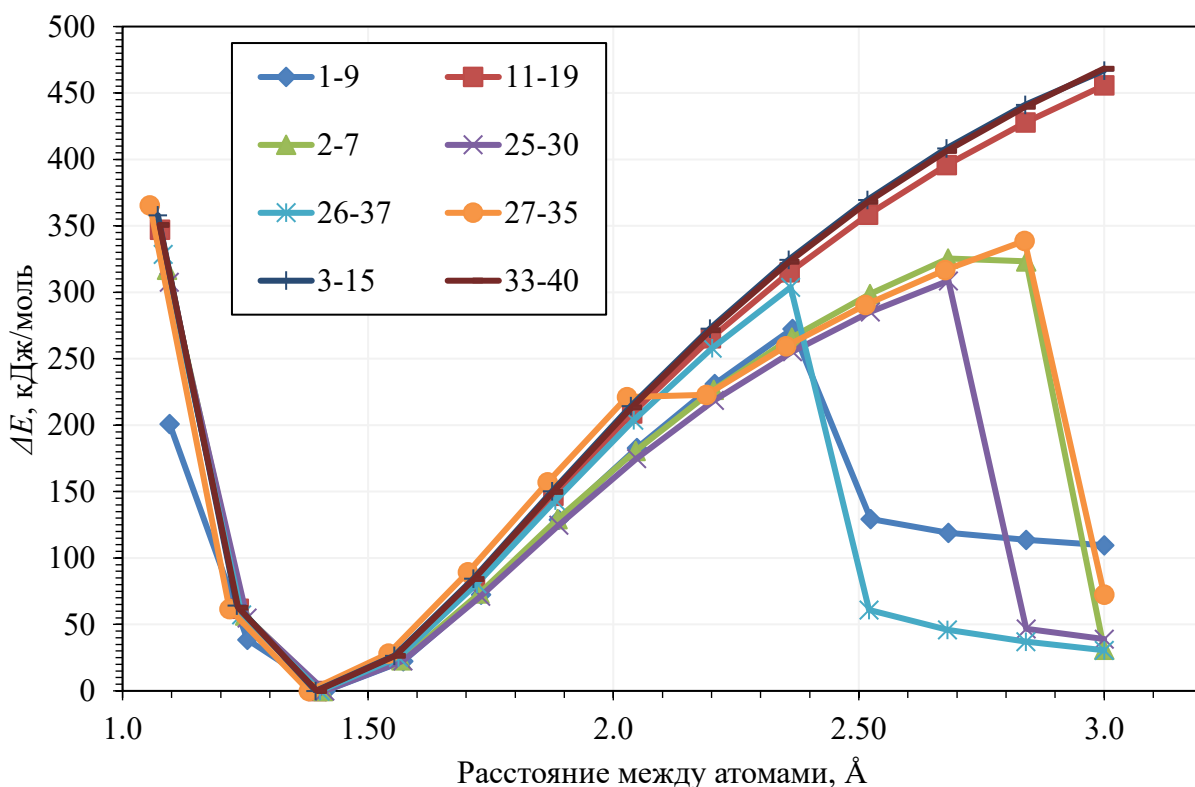


Рисунок 24 – Энергетические профили разрывов связи C-OH в целлобиозе

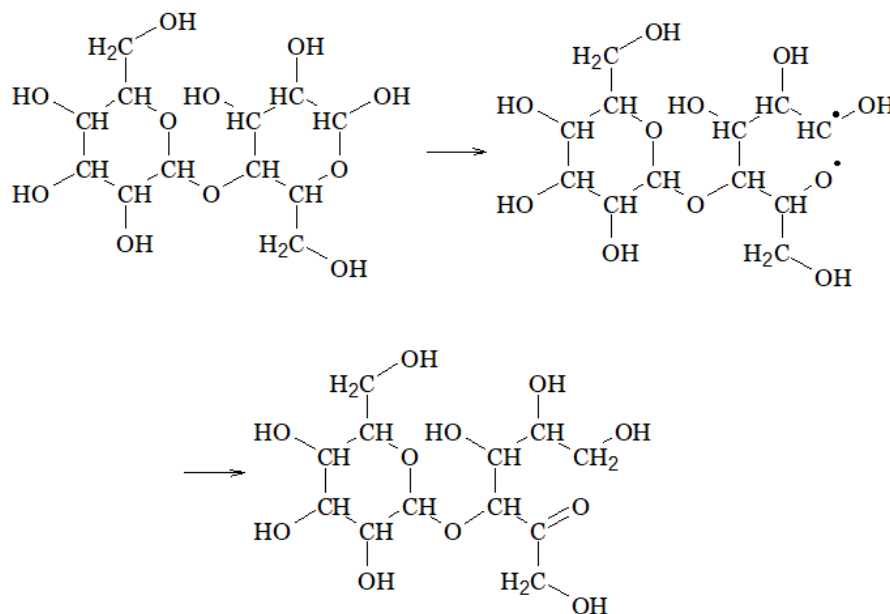
Разрывы связей C-O-C между пиранозными кольцами не приводили к образованию стабильных продуктов (C4-O13, C24-O13), и происходила деполимеризация:

Схема 9.



Аналогично и для связи С4-О5 не происходило формирования более устойчивого продукта по окончанию расчета, разрыв цикла приводил к формированию бирадикала. Остальные связи (С27-О28, С29-О28, С6-О5) разрываются по схожему механизму. Например, для связи С27-О28 релаксированное сканирование идет в соответствии со схемой:

Схема 10.



При разрыве формируется карбонильная группа, поэтому энергия системы снижалась (Рисунок 25).

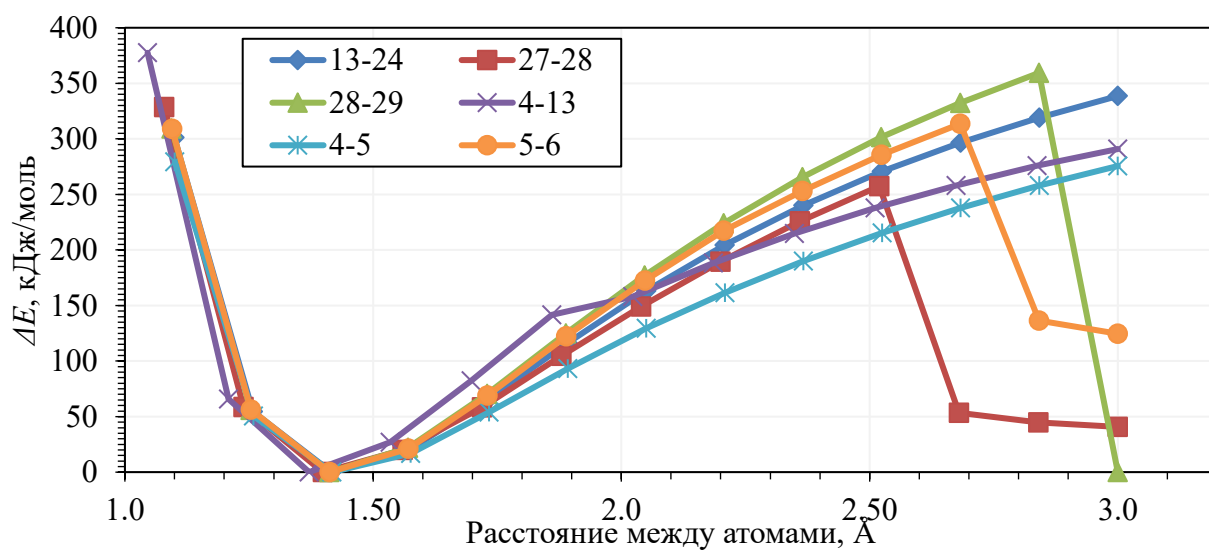


Рисунок 25 – Энергетические профили разрывов связей С-О-С в целлобиозе

При разрыве связей C11-H20 и C11-H21 (Рисунок 26) происходило образование молекулярного водорода и дециклизация пиранозного кольца по связи C1-C6 с образованием двойных связей. C33-H41 и C33-H42 были разорваны без образования стабильного соединения, и их профили достаточно схожи.

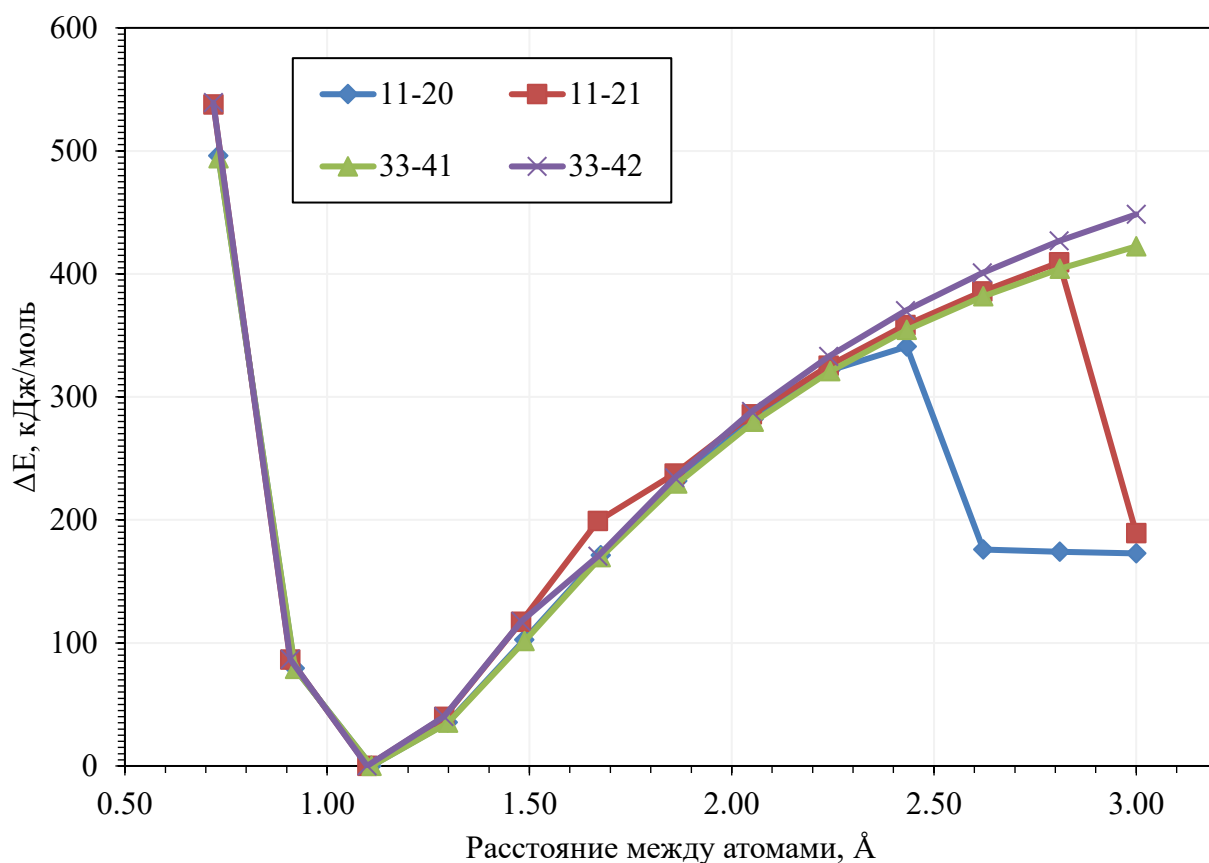


Рисунок 26 – Энергетические профили разрывов связей Н-С-Н в целлобиозе

При разрыве С-Н связей, непосредственно соединенных с кольцом (Рисунок 27), только для C1-H10, C3-H16, C25-H31 не происходило образования более стабильного продукта, а образовывался радикал водорода.

Деструкция C2-H8, C4-H14, C6-H12, C24-H32, C26-H38, C27-H36, C29-H34 приводила к образованию молекулярного водорода, в связи с этим энергия системы снижалась при межъядерном расстоянии от 2,25 Å.

Схема 11.



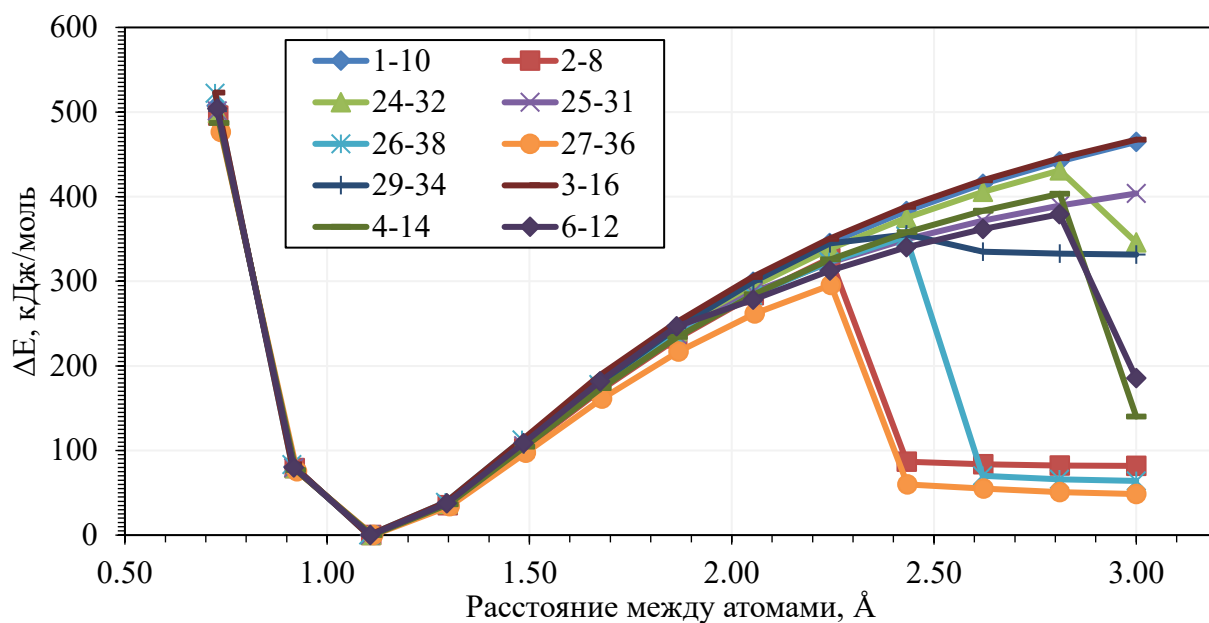


Рисунок 27 – Энергетические профили разрывов связей С-Н в целлобиозе между водородом и углеродом в цикле

На основе проведенных расчетов состояний системы методом релаксированного сканирования была применена аппроксимация точек для расстояний вблизи равновесного состояния. Результаты для профиля диссоциации связи C11-O19 представлены на графике (Рисунок 28).

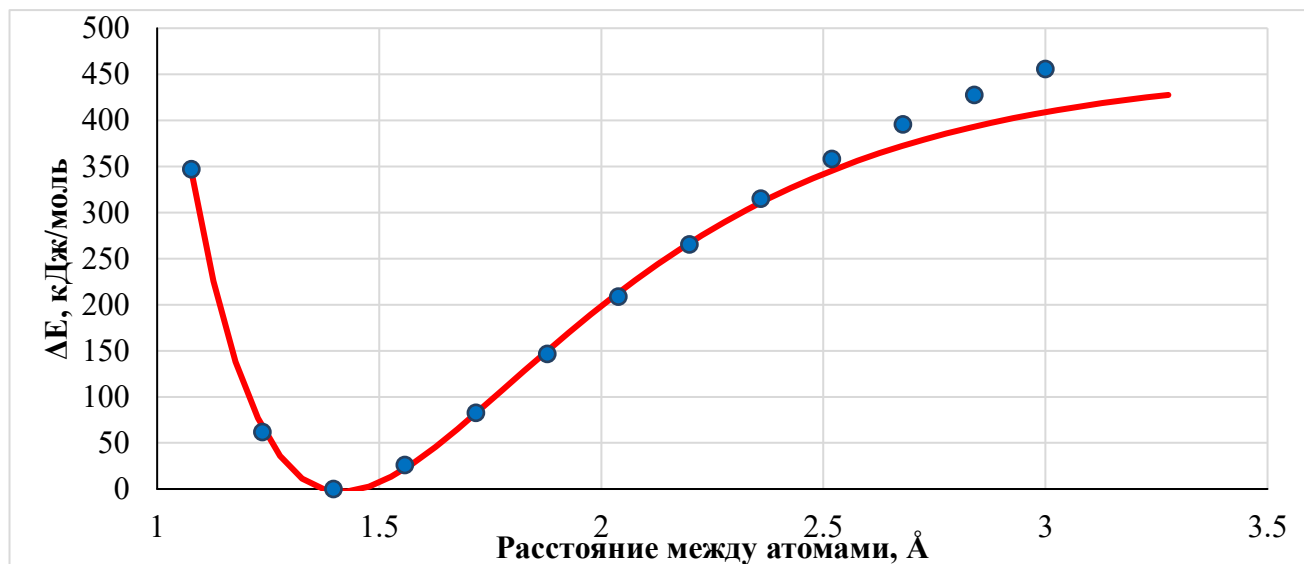


Рисунок 28 – График зависимости энергии от расстояния между атомами C11- O19, рассчитанный на основе релаксированного сканирования (синие точки) и потенциалом Морзе (красная кривая)

Полученные данные были систематизированы и сведены в таблицу, которая содержит классификацию связей по атомам и их окружению (Таблица 9). Расчёты показали, что средняя энергия диссоциации в молекуле целлобиозы увеличивается в следующем порядке:  $\text{O-H} < \text{C-OS} < \text{C}_{\text{цикл}} - \text{C}_{\text{цикл}} (\text{в цикле}) < \text{C}_{\text{цикл}} - \text{C} (\text{в цикле с алифатическим заместителем}) < \text{C}_{\text{цикл}} - \text{OH} (\text{в цикле с заместителем}) < \text{C-H} (\text{в заместителе}) < \text{C}_{\text{цикл}} - \text{H} (\text{в цикле с заместителем}) < \text{C-OH} (\text{в заместителе})$ .

Поскольку молекула целлобиозы невелика, то разброс медианных и средних значений невысок. Максимальное значение разброса наблюдается для гидроксильной группы (относительное отклонение 6%).

Подводя итог вышеизложенному, можно сделать вывод о том, что наиболее лабильными в целлюлозе являются связи, отвечающие за деполимеризацию и дегидратацию молекулы. Данные заключения подтверждаются экспериментальными и расчетными данными для целлогексозы [153].

Основным отличием данного исследования от существующих [153] является акцентирование внимания к начальным стадиям механизмов, хотя ранее было известно, что процесс отрыва атома водорода вносит вклад в реакцию, но подробно механизм не изучался. Исследование элементарных стадий позволяет глубже изучить механизм протекания реакции.

Кроме механистической новизны необходимо обратить внимание на то, что благодаря данному методу переработки можно получать водород из компонентов торфа. Эти результаты подтверждаются тем, что в литературе известно о выделении газообразных продуктов после пиролиза торфа [157–160]. Водород является перспективной альтернативой углеводородному топливу. На основании того, что продуктом его сгорания является вода, водород считается экологически безопасным. Его дополнительным преимуществом является высокая энтальпия сгорания, низкая вязкость и хорошая теплопроводность. Стоит отметить, что по результатам проведенного сканирования может происходить не один отрыв водорода, а несколько. Эту реакцию можно ускорить, введя ортофосфорную кислоту или пероксид водорода [161].

Таблица 9 – Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при деструкции различных связей целлобиозы

| Тип связи                             | Среднее значение |       |                | Медианное значение $D$ , кДж/моль | Максимальное значение $D$ , кДж/моль | Минимальное значение $D$ , кДж/моль |
|---------------------------------------|------------------|-------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
|                                       | $R_e$ , Å        | $a$   | $D$ , кДж/моль |                                   |                                      |                                     |
| О-Н                                   | 0,942            | 2,625 | 337,97         | 333,61                            | 416,82 (O9-H17)                      | 299,88 (O40-H43)                    |
| С-ОС                                  | 1,415            | 1,895 | 345,85         | 353,53                            | 395,86 (O28-C29)                     | 269,09 (C4-O5)                      |
| С <sub>цикл</sub> - С <sub>цикл</sub> | 1,548            | 1,688 | 398,89         | 409,61                            | 429,58 (C24-C29)                     | 319,16 (C1-C6)                      |
| С <sub>цикл</sub> - С                 | 1,531            | 1,742 | 402,94         | 402,94                            | 409,76 (C6-C11)                      | 396,13 (C29-C33)                    |
| С <sub>цикл</sub> -ОН                 | 1,410            | 1,856 | 421,51         | 426,30                            | 479,31 (C26-O37)                     | 347,8 (C25-O30)                     |
| С-Н                                   | 1,085            | 1,835 | 426,23         | 432,34                            | 488,42 (C33-H42)                     | 351,8 (C11-H21)                     |
| С <sub>цикл</sub> -Н                  | 1,102            | 1,793 | 433,03         | 437,65                            | 471,86 (C29-H34)                     | 368,49 (C6-H12)                     |

Рассчитанные структуры фульвой кислоты имеют неплоское строение даже в осто́ве. Заметное искажение происходит за счет наличия атомов в  $sp^3$ -гибридизации (C14, C3, C4) и атома кислорода в составе цикла (O21). Наибольшие отклонения от экспериментально полученных результатов были в отношении связей: C11-O16 (-2,7%), C14-O21 (-2,7%), отклонение остальных

связей составило менее 2% по модулю. По сравнению с теоретическими расчетами наибольшие отклонения возникли для расстояний C14 – O21 (+ 1,4%), C10 - C13 (- 1%), длины остальных связей имели отклонение менее 1% по модулю.

Рисунок 30 иллюстрирует длины связей между атомами в молекуле фульвой кислоты, синим цветом обозначена водородная связь H33-O16.

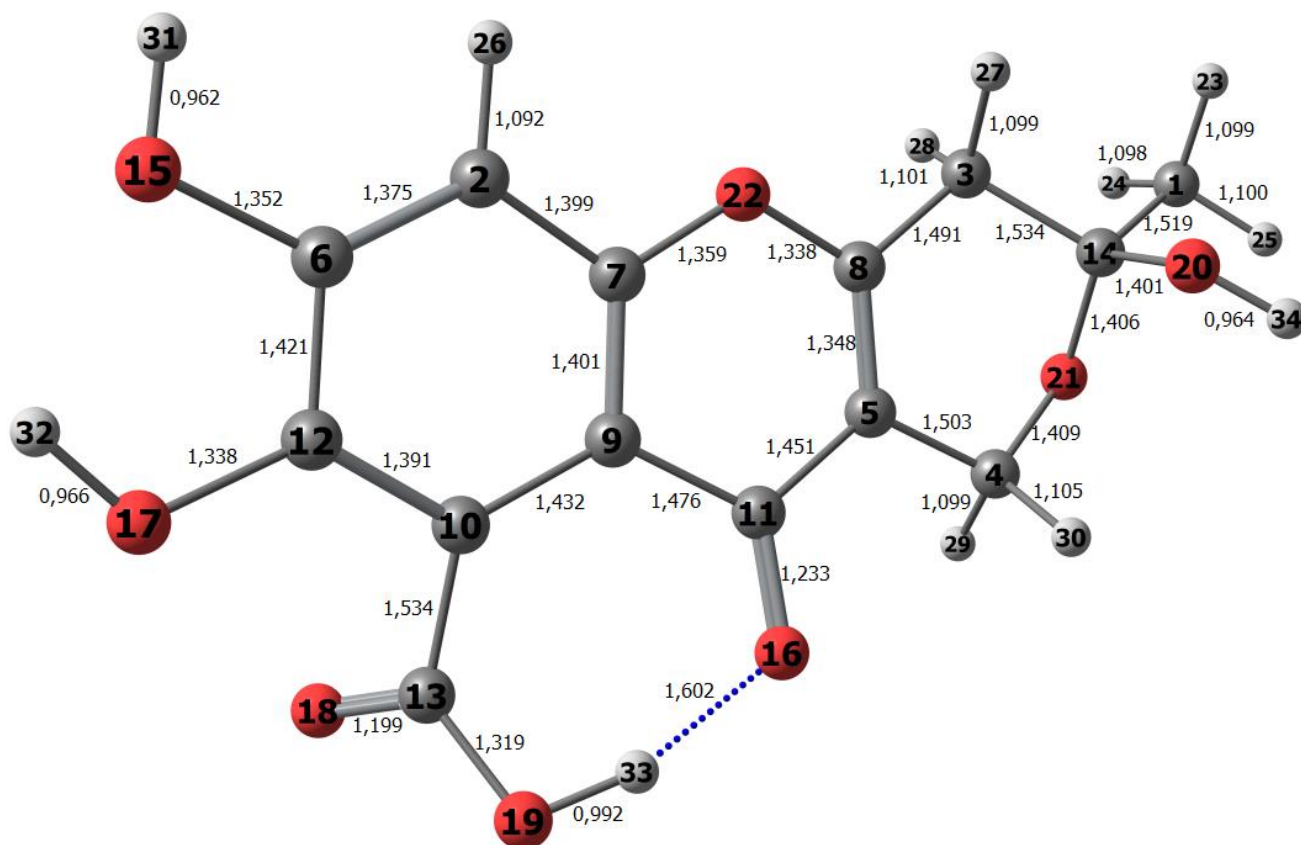


Рисунок 30 – Структура фульвой кислоты, построенная на основании расчетов методом  $\omega$ B97X-D3/def2-SVP. Водородная связь между карбоксильным и карбонильным заместителями  $O18=C13-O19-H33 \cdots O16=C11$

Наибольшие отклонения от экспериментально полученных результатов были в отношении связей: C11-O16 (-3,4%), C13-O18 (-2,7%), C13-O19 (+2,9%), отклонение остальных связей составило менее 2% по модулю. Стоит отметить, что полученные в статьях [137,162] значения длин связей основаны на результатах рентгеноструктурного анализа, который недостаточно хорошо учитывает элементы с меньшей атомной массой, чем у гелия, благодаря чему связи с водородом учтены менее корректно [163], в связи с этим возможны отклонения. По сравнению с теоретическими расчетами наибольшие отклонения возникли для расстояний

C13 - O18 (+ 3,3%), C13 - C19 (- 2,5%) и C10 - C13 (- 2,1%). Данные связи входят в состав карбоксильной группы, которая связана водородной связью с карбонильным углеродом O16. Отклонения остальных связей составили менее 2% по модулю. Среднеквадратичное отклонение [164] от совокупности экспериментальных значений равно 0,01 Å. Таким образом можно сделать вывод о том, что система водородных связей в структуре фульвой кислоты имеет влияние на остальную структуру, но данное отличие составляет менее 3%, если сравнивать относительно длин связей. Однако наличие водородных связей способствует стабилизации системы, в связи с чем данная конфигурация энергетически более выгодна.

Промежуточные энергетические параметры (Таблица 10) демонстрируют хорошую согласованность между методами, но с заметными отличиями.

Таблица 10 – Результаты КХ расчетов характеристик ФК при 298,15 К и параметры проведения вычислений

| Метод                         | Полная электронная энергия, МДж/моль | Магнитуда дипольного момента, Д | Количество процессоров | Время, мин |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| B3LYP/def2-SVP<br>def2/J      | -2995,901024                         | 11,567                          | 4                      | 60,11      |
| B3LYP / 6 - 31g*              | -2997,983422                         | 11,573                          | 4                      | 56,74      |
| B3LYP D3 / def2-SVP<br>def2/J | -2996,096903                         | 11,546                          | 4                      | 55,40      |
| BP86 / def2-SVP<br>def2/J     | -2997,603436                         | 11,517                          | 4                      | 13,69      |
| M062X / 6-31g*                | -2998,471458                         | 10,206                          | 4                      | 162,55     |
| M062X / def2-TZVP             | -2999,764911                         | 10,481                          | 4                      | 465,70     |
| ωB97X / def2-SVP<br>def2/J    | -2996,78554                          | 10,202                          | 4                      | 245,39     |
| ωB97X-D3 /<br>def2 - SVP      | -2996,715014                         | 10,261                          | 4                      | 145        |

Метод B3LYP/6-31G\* показывает наиболее отрицательные значения энергии, что может указывать на переоценку стабильности молекулы для данного базисного набора. Вычислительная эффективность значительно изменяется для различных методов. B3LYP демонстрирует наилучшее соотношение точности и скорости (55-60 минут), тогда как расчёты с функционалом  $\omega$ B97X требуют в 2-4 раза больше времени (до 245 минут). Особенно заметно увеличение времени расчёта для некорректированного  $\omega$ B97X, что делает его наименее подходящим для рутинных вычислений.

Полученные результаты подчёркивают важность осознанного выбора вычислительных методов в зависимости от конкретных исследовательских задач и требуемого уровня точности. Для большинства практических приложений, связанных с изучением ФК, метод B3LYP/def2 - SVP представляется оптимальным компромиссом между точностью и вычислительной эффективностью. Исходя из приведенных результатов расчета, принимая во внимание значительные размеры ФК, необходимость точной оценки энергетических величин и дипольного момента, можно сделать вывод, что разумным компромиссом является использование предварительного определения геометрических параметров ФК для различных путей ее термического распада методом релаксированного сканирования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в рамках теории DFT с функционалом BP86 с базисным набором def2 – SVP с аналитическим расчетом частот колебаний с последующим уточнением полученных величин методом с потенциалом B3LYP с базисным набором def2 – SVP.

Результаты расчётов колебательных частот с использованием разных методов представлены на рисунке 31. Данные демонстрируют хорошую сходимость в области 1700-1000  $\text{см}^{-1}$ . Показано, что на 2750  $\text{см}^{-1}$  имеется выраженный пик при использовании метода BP86 (для колебаний C-H), для B3LYP выражен около 3100  $\text{см}^{-1}$ , а для  $\omega$ B97X — 3200  $\text{см}^{-1}$ .

Верификация на согласованность с экспериментальными данными была проведена на основании работы [138] и представлена на рисунке 32.

В приведенном спектре наблюдается уширение полос в области 2650 - 3650  $\text{см}^{-1}$ , данный факт связан с наличием карбоксильной (-COOH) группы, и водородными связями в молекуле фульвой кислоты. По сравнению с рассчитанными спектрами наблюдается смещение полос в длинноволновую область в диапазоне 1700-1000  $\text{см}^{-1}$ . Для C=C связи, согласно расчетам, волновое число равно 1550, 1750  $\text{см}^{-1}$ . Вероятно, это связано с тем, что двойные связи в фульвой кислоте представлены карбонильной и ароматическими связями, которые сопряжены в  $\pi$ -систему, в результате пики, которые отвечают за данные типы атомов, уширяются. Вместе с тем пики, отвечающие за C-O связи, демонстрируют хорошее совпадение.

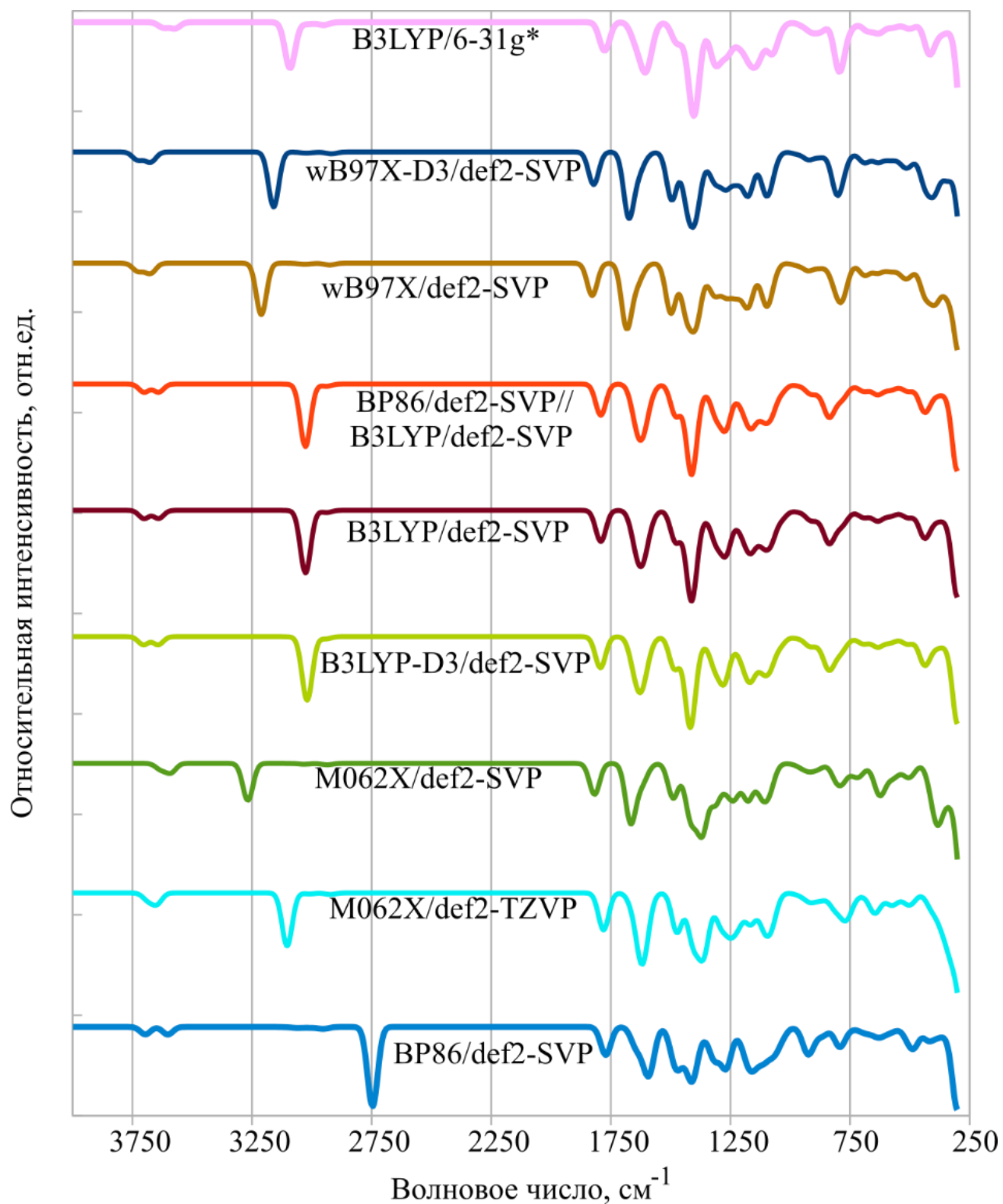


Рисунок 31 – Результаты расчетов ИК-спектров фульвой кислоты, полученные разными методами

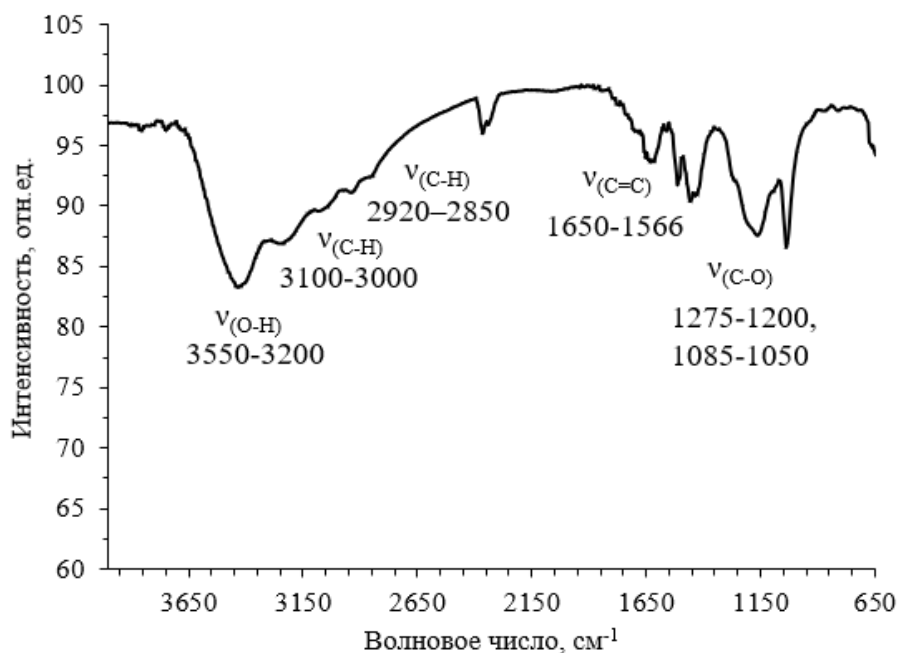
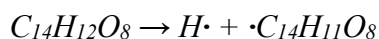


Рисунок 32 – Экспериментальный ИК-спектр фульвовой кислоты [138]

Первичные продукты реакции при термоллизе ФК образуются за счет растяжения и последующего разрыва связей: I C4-H29, II C3-H27, III C1-H23, IV C2-H26, V C10-C13, VI C6-O15, VII C14-O20, VIII C12-O17 и IX C13-O19.

Зелёная кривая на рисунке 33 иллюстрирует релаксированное сканирование связи C1-H23. Этот процесс можно описать следующим образом:

*Схема 12.*



Тенденции разрывов C1-H23 и C3-H27 схожи между собой. Хотя эти случаи в целом схожи с начальным участком остальных кривых релаксированного сканирования до 2.43 Å, но энергия при увеличении расстояний непрерывно растёт, что говорит о том, что процесс сканирования не привёл к формированию конечных продуктов с минимальной энергией. Вероятно, они могут образоваться либо при большем удалении атомов, либо при столкновении с другой частицей, которая может представлять собой или радикал, или молекулу.

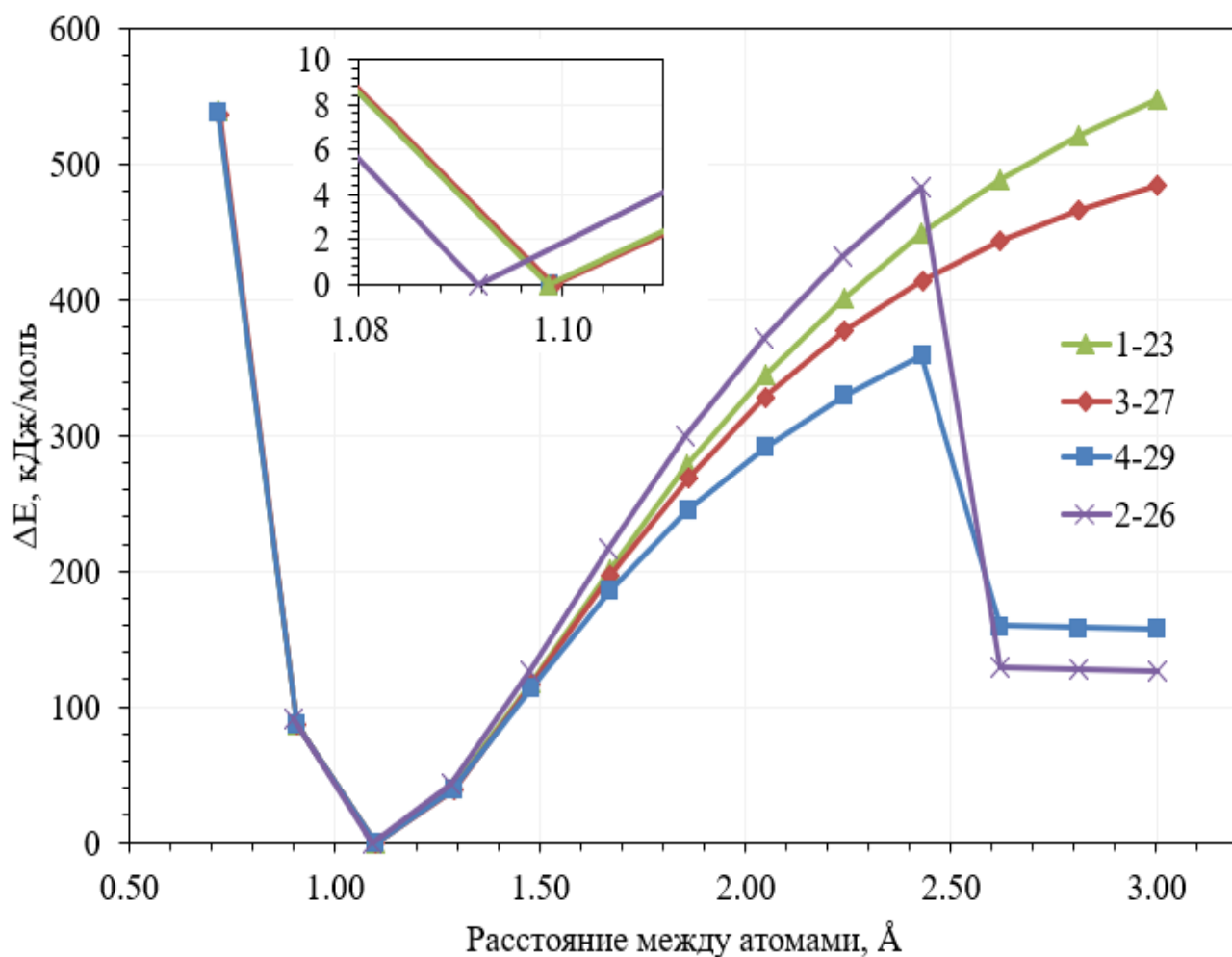


Рисунок 33 – Результаты релаксационного сканирования вдоль расстояний С4-Н29 (синие квадраты), С3-Н27 (красные ромбы), С1-Н23 (зелёные треугольники) и С2-Н26 (фиолетовые кресты)

На рисунке 33 (синие квадраты) показано релаксированное сканирование расстояния С4-Н29. Можно заметить, что кривая состоит из двух участков. До максимума кривая соответствует удлинению связи, но начиная с 1,479 Å, можно говорить о её разрушении. В результате образуются атомарный водород Н29 и радикал с высокой спиновой плотностью на атоме С4. На второй стадии образуется молекула водорода вследствие образования связи между атомами Н29 и Н30. Вместе с тем углеродный скелет разлагаемой молекулы претерпевает изменения: образуются двойные связи С3=С8 и С4=С5, что проиллюстрировано на рисунке 34.

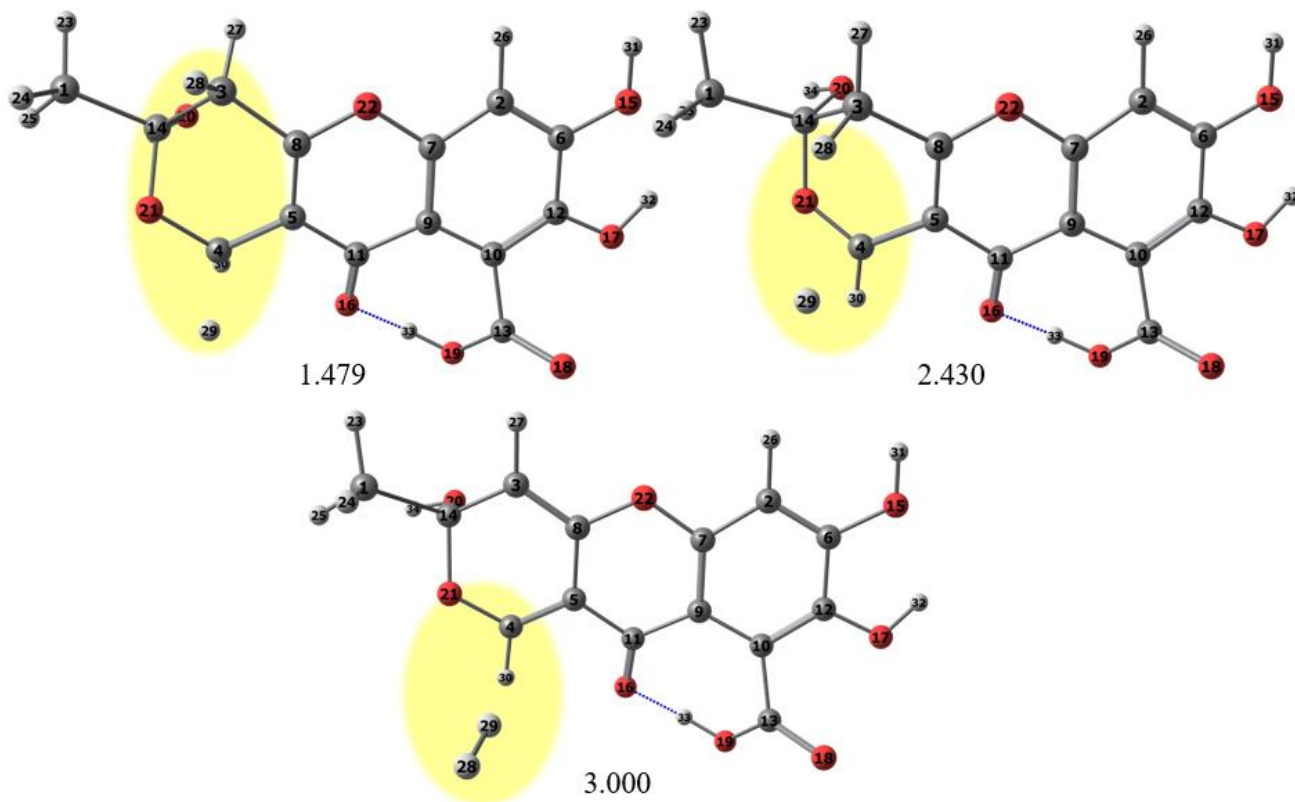


Рисунок 34 – Иллюстрация изменений в геометрии реакционной системы при увеличении расстояния между C4-H29

Разрыв C2-H26 (зелёные треугольники) очень похож на разрыв связи C3-H27 (красные ромбы), хотя он протекает с большими энергетическими затратами. В результате проведенных расчетов отдаление атомов до расстояния 3 Å привело к образованию устойчивых продуктов, о чём говорит снижение на энергетическом профиле на рисунке 33.

При сравнении профилей реакций (Рисунок 33) можно отметить, что для всех кривых при расстояниях меньших, чем равновесное, наблюдались очень похожие результаты. При этом сама точка, определяющая равновесное расстояние, практически одинакова. В результате разрывов связей C-H в конечном счете молекула претерпевает реакцию дегидрирования. Согласно исследованию [14] подобные реакции возможны в образцах торфа при воздействии МВ излучения.

На рисунке 35 показаны результаты релаксированного сканирования длин связей углерод — кислород в молекуле ФК с отрывом гидроксильного радикала, согласно схеме:

Схема 13.



Синяя кривая, изображенная на рисунке 35, иллюстрирует релаксированный скан длины связи C6-O15.

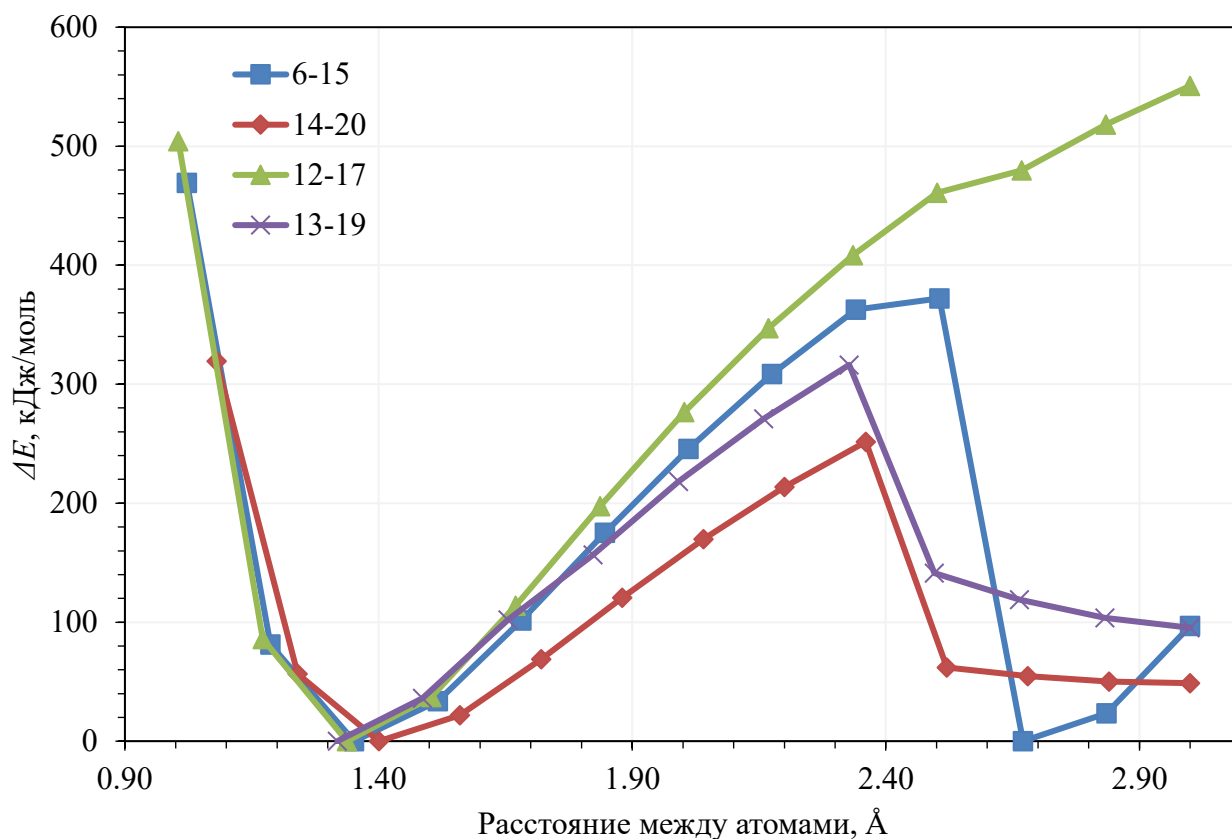


Рисунок 35 – Результаты релаксированного сканирования вдоль расстояний C6 - O15 (синие квадраты), C14 - O20 (красные ромбы), C12 - O17 (зелёные треугольники) и C13 - O19 (фиолетовые кресты)

В диапазоне от 1,352 до 1,682 Å наблюдалось прогрессирующее увеличение межатомного расстояния, сопровождающееся изменением двугранного угла Н(31) - О(15) - С(6) - С(2), в то время как другие геометрические параметры оставались, по существу, неизменными. Во второй области, охватывающей от 1,846 до 2,341 Å, ковалентная связь C6-O15 диссоциирует, приводя к образованию гидроксильного радикала О15-Н31 и радикала остова. Одновременно устанавливается водородная связь между атомами О15 и Н32. На третьем участке атом водорода Н32 мигрирует к атому кислорода О15, что приводит к образованию молекулы воды. Одновременно происходит изменение электронной плотности внутри остова, кульминацией

которой является создание более стабильной системы, характеризующейся чередованием двойных и одинарных связей, то есть формируется  $\pi$ - $\pi$  сопряжение.

Рисунок 36 иллюстрирует изменения геометрии реакционной системы при увеличении расстояния C6-O15.

Кривые C14-O20 (красные ромбы), C13-O19 (фиолетовые кресты) на Рисунке 35 похожи на кривую C(6)-O(15), но соответствуют различным по величине энергетическим барьерам: в случае гидроксильных групп, присоединенных к бензольному кольцу (атомы C6 и C12) энергия разрушения связи C-O значительно больше, чем присоединенных к предельным структурам (атомы C13 и C14). В результате термоллиза в продуктах реакции выход гидроксильных групп при разрыве связей C–O в случае ароматических субстратов будет меньше.

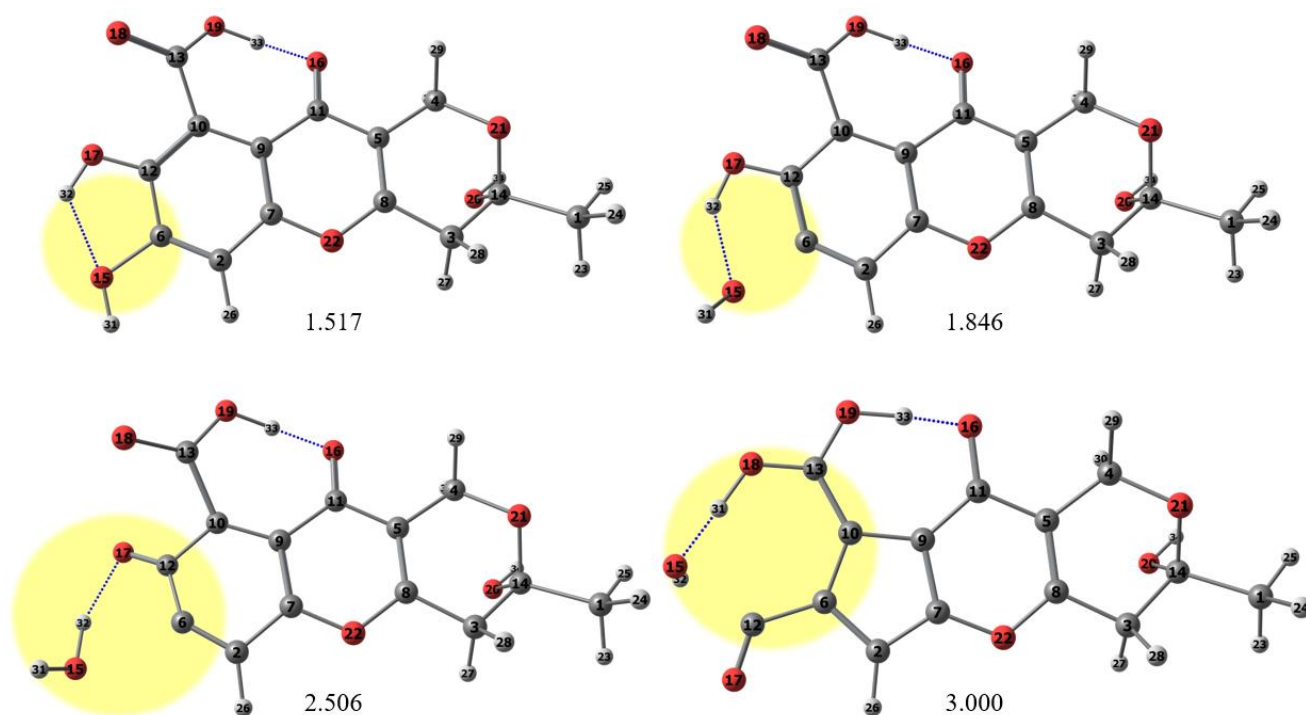


Рисунок 36 –Изменения геометрии реакционной системы при увеличении расстояния C6-O15

На рисунке 37 продемонстрированы результаты релаксированного сканирования вдоль расстояний C10-C13. Указанный процесс проиллюстрирован на Рисунке 38. Этот процесс в общем виде можно записать как:

Схема 14.



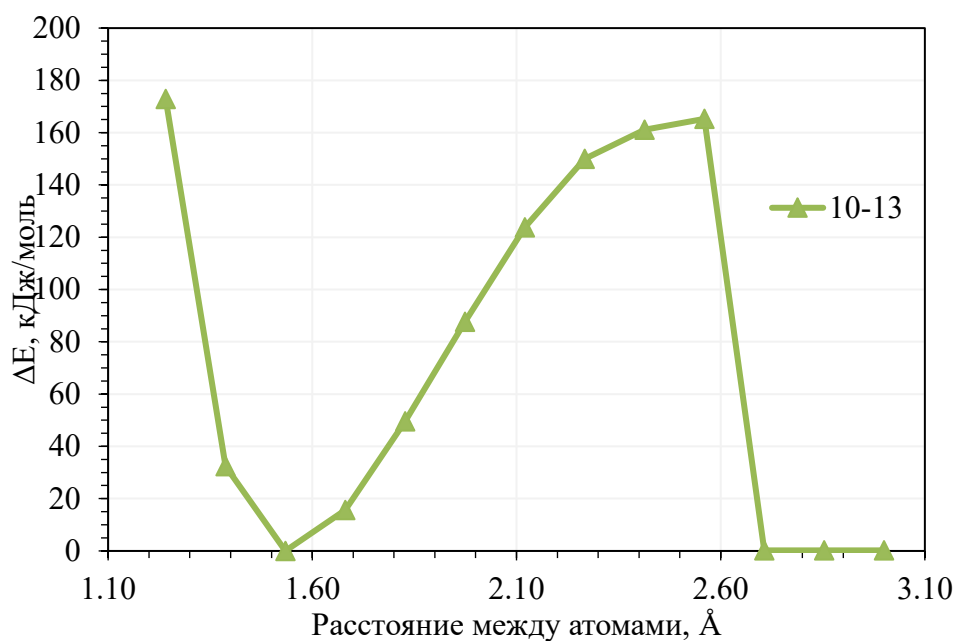


Рисунок 37 – Результаты релаксированного сканирования вдоль расстояний C10 - C13

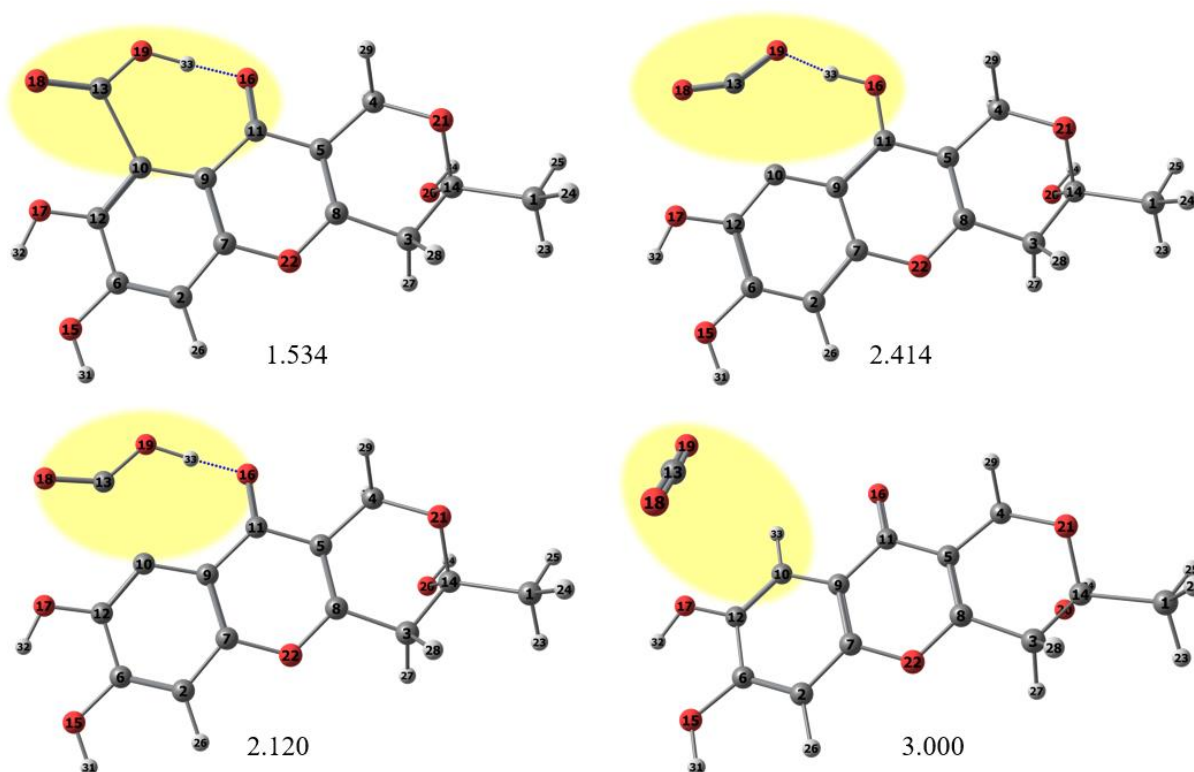


Рисунок 38 – Изменения геометрии реакционной системы при увеличении расстояния C10-C13

При увеличении расстояния между атомами углерода C10-C13 от 1.500 до 2.000 Å наблюдается разрыв этой связи с образованием радикала  $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{O}$ . Дальнейшее увеличение указанного расстояния до 2.414 Å вызывает миграцию атома водорода от радикала  $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{O}$  к атому

кислорода O16 с соответствующей перестройкой системы химических связей и образованием молекулы CO<sub>2</sub>, связанной водородной связью с атомом H33, т. е. завершается процесс образованием углекислого газа и продукта декарбоксилирования ФК.

Таким образом, результаты КХ расчетов ФК с применением метода релаксированного сканирования позволяют сделать предположение о том, что при разрыве периферийных химических связей С-Н, С-О и С-С (карбоксильная группа) образуются радикалы. Затем эти продукты преобразуются в продукты дегидрирования ФК и молекулярный водород в первом случае (С-Н), во втором случае – гидроксильный радикал, который в результате вторичных реакций превращается в молекулу воды и/или продукт дегидрирования ФК (С-О), и в последнем случае — в молекулу углекислого газа и продукт декарбоксилирования ФК (С-С (карбоксильная группа)).

По результатам расчетов потенциала Морзе была построена таблица данных энергии диссоциации для различных связей (Таблица 11). Из приведенных данных следует, что энергии диссоциации связей в ФК располагаются в порядке  $C_{ал}-C_{ал}$  (между алифатическими) <  $C_{ар}-COOH$  (между остовом и карбоксильной группой) <  $C_{ал}-OH$  (между алициклическим углеродом и гидроксильной группой) <  $C_{ал}-O_{цикл}$  (с алициклическим углеродом) <  $O-H$  <  $C_{цикл}-C_{ал}$  (между алициклическим углеродом и алифатическим) <  $C_{ал}-H$  (с алифатическим углеродом) <  $C_{ал}-C_{ар}$  (между остовом и периферией) <  $C_{ар}-O_{цикл}$  (между ароматическим углеродом и кислородом в цикле) <  $C_{ар}-OH$  (между ароматическим углеродом и гидроксильной группой) <  $C_{ар}-H$  (с ароматическим углеродом) <  $C_{ар}-C_{ар}$  (в остове) <  $C_{ар}=O$  (между ароматическим углеродом и кислородом по двойной связи). Именно в таком порядке должна увеличиваться вероятность образования первичных продуктов при инициированным МВ излучением термическом разложении ФК. Следует заметить, что последующие реакции радикальных продуктов с исходными молекулами могут привести к изменению этого ряда.

Таблица 11 – Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при удлинении различных связей  
ФК

| Тип связи                          | Среднее значение |       |                | Медианное значение $D$ ,<br>кДж/моль | Максимальное значение $D$ ,<br>кДж/моль | Минимальное значение $D$ ,<br>кДж/моль |
|------------------------------------|------------------|-------|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
|                                    | $R_e$ , Å        | $a$   | $D$ , кДж/моль |                                      |                                         |                                        |
| C <sub>ал</sub> -C <sub>ал</sub>   | 1,573            | 3,128 | 219,06         | 219,06                               | 219,06 (C3-C14)                         | 219,06 (C3-C14)                        |
| C <sub>ар</sub> -COOH              | 1,548            | 2,199 | 239,00         | 239,00                               | 239,00 (C10-C13)                        | 239,00 (C10-C13)                       |
| C <sub>ал</sub> -ОН                | 1,275            | 3,085 | 291,56         | 291,56                               | 382,15 (C14-O20)                        | 200,97 (C13-O19)                       |
| C <sub>ал</sub> -О <sub>цикл</sub> | 1,436            | 2,155 | 326,51         | 326,51                               | 361,22 (C14-O21)                        | 291,8 (C4-O21)                         |
| О-Н                                | 0,730            | 2,230 | 387,84         | 349,07                               | 608,23 (O20-H34)                        | 245 (O17-H32)                          |
| C <sub>цикл</sub> -C <sub>ал</sub> | 1,535            | 1,651 | 455,80         | 455,80                               | 455,8 (C1-C14)                          | 455,8 (C1-C14)                         |
| C <sub>ал</sub> -Н                 | 1,101            | 1,825 | 473,23         | 483,94                               | 552,77 (C1-H25)                         | 370,44 (C4-H30)                        |
| C <sub>ал</sub> -C <sub>ар</sub>   | 1,506            | 1,718 | 474,97         | 474,97                               | 547,53 (C3-C8)                          | 402,4 (C4-C5)                          |
| C <sub>ар</sub> -О <sub>цикл</sub> | 1,356            | 1,900 | 478,72         | 478,72                               | 490,6 (C8-O22)                          | 466,84 (C7-O22)                        |
| C <sub>ар</sub> -ОН                | 1,353            | 1,918 | 565,32         | 565,32                               | 565,32 (C12-O17)                        | 565,32 (C12-O17)                       |
| C <sub>ар</sub> -Н                 | 1,550            | 1,365 | 568,59         | 568,59                               | 578,05 (C2-H26)                         | 559,14 (C6-O15)                        |
| C <sub>ар</sub> -C <sub>ар</sub>   | 1,421            | 1,799 | 611,40         | 665,18                               | 806,22 (C7-C9)                          | 399,78 (C6-C12)                        |
| C <sub>ар</sub> =О                 | 1,225            | 1,928 | 711,95         | 711,95                               | 711,95 (C11-O16)                        | 711,95 (C11-O16)                       |
| C <sub>ал</sub> =О                 | 1,205            | 2,089 | 866,97         | 866,97                               | 866,97 (C13-O18)                        | 866,97 (C13-O18)                       |

### 4.3 Гуминовая кислота по Д.С. Орлову

Для исследования гуминовой кислоты по Д.С. Орлову были проведены расчеты аналогичные тем, что были выполнены для целлюлозы и ФК (Таблица 12). Результаты с наиболее низкими значениями энергии получены с использованием метода B3LYP/6-31G\*.

Исходя из проведенных расчетов на примере целлюлозы и фульвово́й кислоты, был сделан вывод о том, что в основном релаксированное сканирование связи в органических при расстояниях менее 1.9 Å не приводило к существенным искажениям системы и разрыву связей. На основании данного результата для более массивных гуминовых кислот уточняющие расчеты методом B3LYP были произведены для первых точек, удовлетворяющих данному условию.

Таблица 12 – Результаты КХ расчетов характеристик ГК по Д.С. Орлову при 298,15 К и особенности проведения вычислений

| Метод                                             | Полная электронная энергия, МДж/моль | Магнитуда дипольного момента, Д | Количество процессоров | Время, мин |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| BP86 / def2-SVP def2/J                            | -7344,301537                         | 6,621                           | 6                      | 220,36     |
| B3LYP / def2-SVP def2/J                           | -7339,837813                         | 6,182                           | 6                      | 958,41     |
| BP86 / def2-SVP def2/J // B3LYP / def2-SVP def2/J | -7339,837813                         | 6,146                           | 6                      | 396,56     |
| B3LYP / 6-31g*                                    | -7344,951011                         | 6,219                           | 6                      | 964,59     |
| B3LYP-D3 / def2-SVP                               | -7340,527038                         | 5,415                           | 6                      | 1189,45    |
| ωB97X / def2-SVP                                  | -7342,399742                         | 3,215                           | 6                      | 861,27     |
| ωB97X-D3 / def2-SVP                               | -7342,321053                         | 4,286                           | 6                      | 1610,37    |

Оптимизированная структура гуминовой кислоты, полученная в результате квантово-химических расчётов, представляет собой сложную сеть ковалентных связей (Рисунок 39).

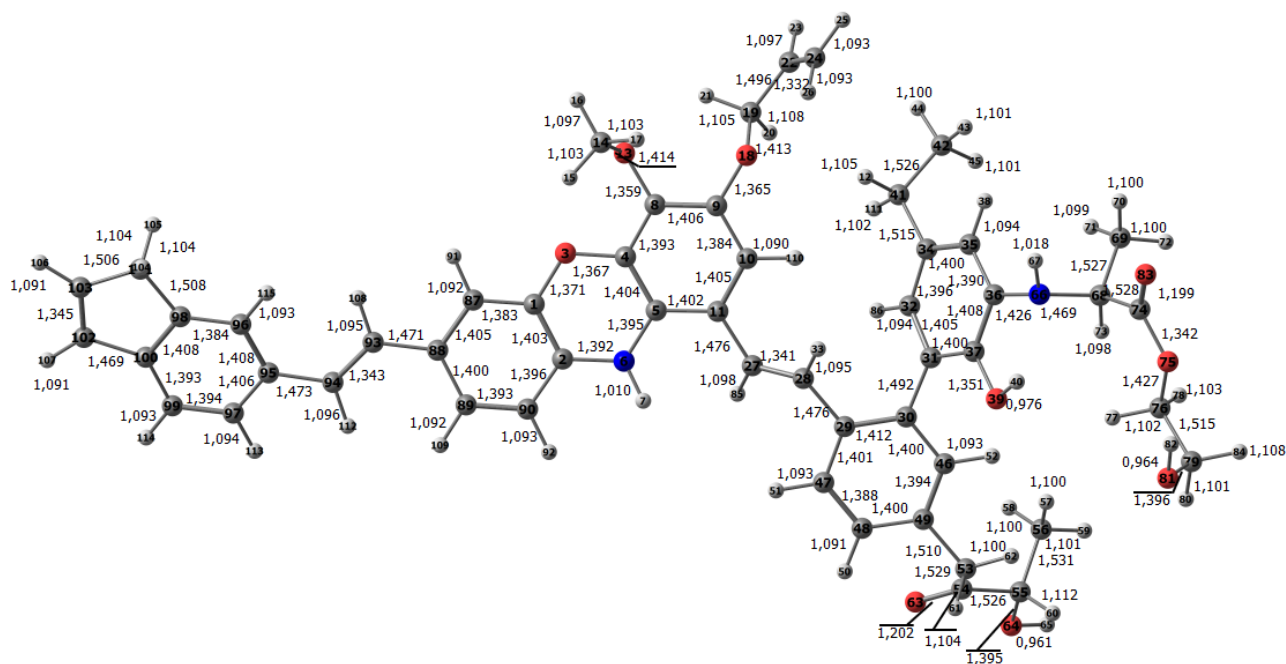


Рисунок 39 – Структура ГК по Д.С. Орлову, построенная на основании расчетов методом  $\omega$ B97X-D3/def2-SVP

В структуре сочетаются ароматические фрагменты и алифатические цепи, что характерно для гуминовых кислот. Структурные особенности ГК по Д.С. Орлову основываются на наличии водородной связи между азотом (66) и водородом (40). Под её влиянием происходят искажения длин соседних связей (C37–O39, N66–H67, C68–H73). Среди особенностей структуры можно выделить вариации в длинах С-С связей в алифатических цепях (1,50–1,53 Å), что может отражать стерические напряжения или влияние соседних групп. Для выявления искажений использованы справочные данные о средних значениях длин связей [165–167]. Расчеты ИК-спектров представлены на рисунке 40.

Результаты расчета ИК-спектров показывают, что в коротковолновой области есть пики  $3000\text{ см}^{-1}$  (С-Н колебания), а также вблизи  $3600\text{ см}^{-1}$  (колебания N-H связей). Также имеется ярко выраженный пик при  $1500\text{ см}^{-1}$  (колебания С-Н) и  $1750\text{ см}^{-1}$  (С-С колебания), и множество пиков в области  $1500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ . Пики ниже  $1500\text{ см}^{-1}$  соответствуют сложным комбинированным колебаниям С-Н, С-О и О-Н связей.

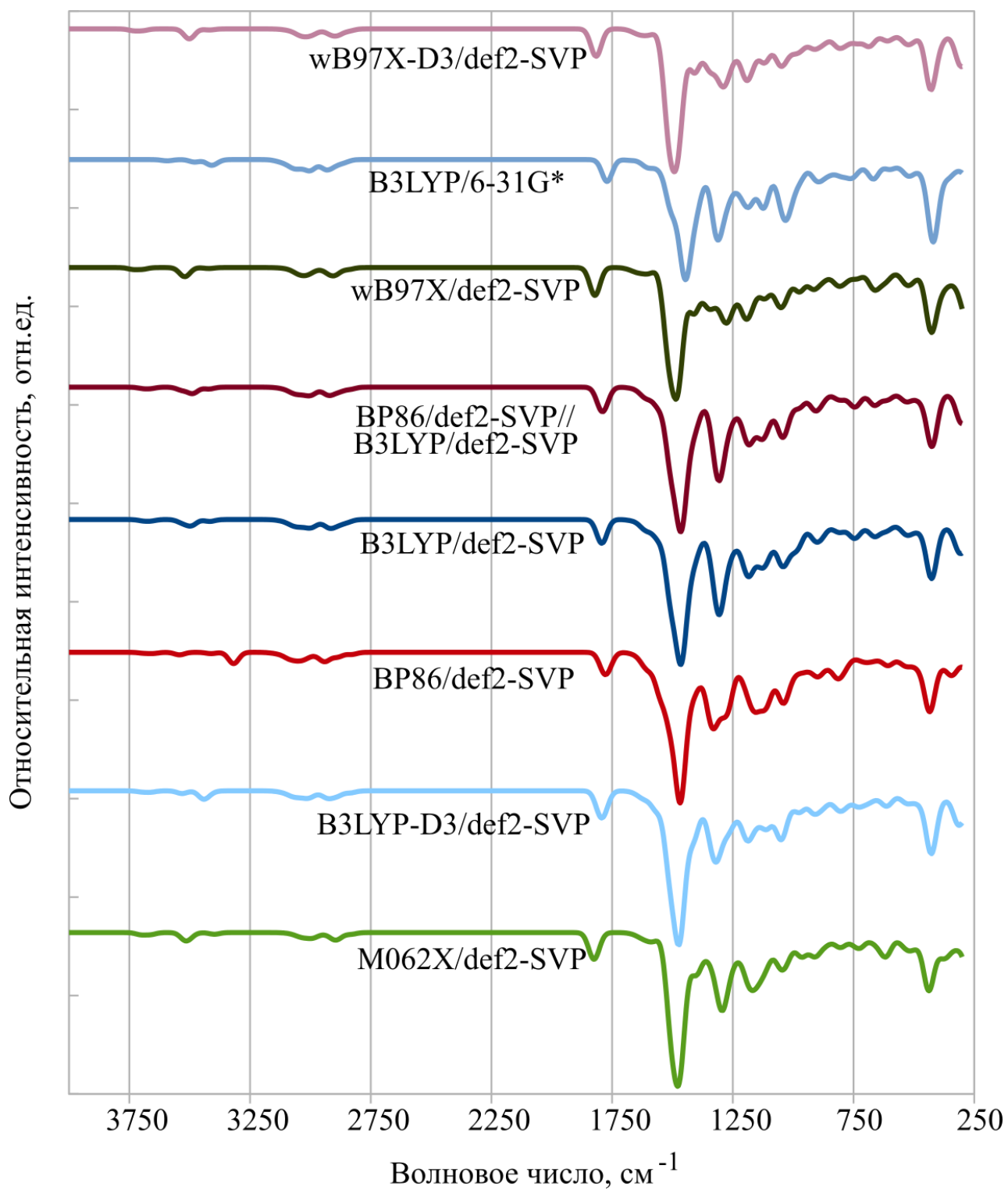


Рисунок 40 – Результаты расчетов ИК-спектров ГК по Д. С. Орлову, полученные разными методами

Далее нами были рассмотрены процессы деструкции молекулы гуминовой кислоты согласно представлениям Д.С. Орлова. В общем случае деструкцию связи С-Н можно представить, как:

Схема 15.



Энергетический профиль отрыва атома водорода при деструкции С-Н связей имеет схожую траекторию на начальном участке кривой (Рисунок 41). Отличия возникают для кривых разрыва С101-Н104 (красные квадраты) и С101-Н105 (зелёные треугольники) (Рисунок 41а).

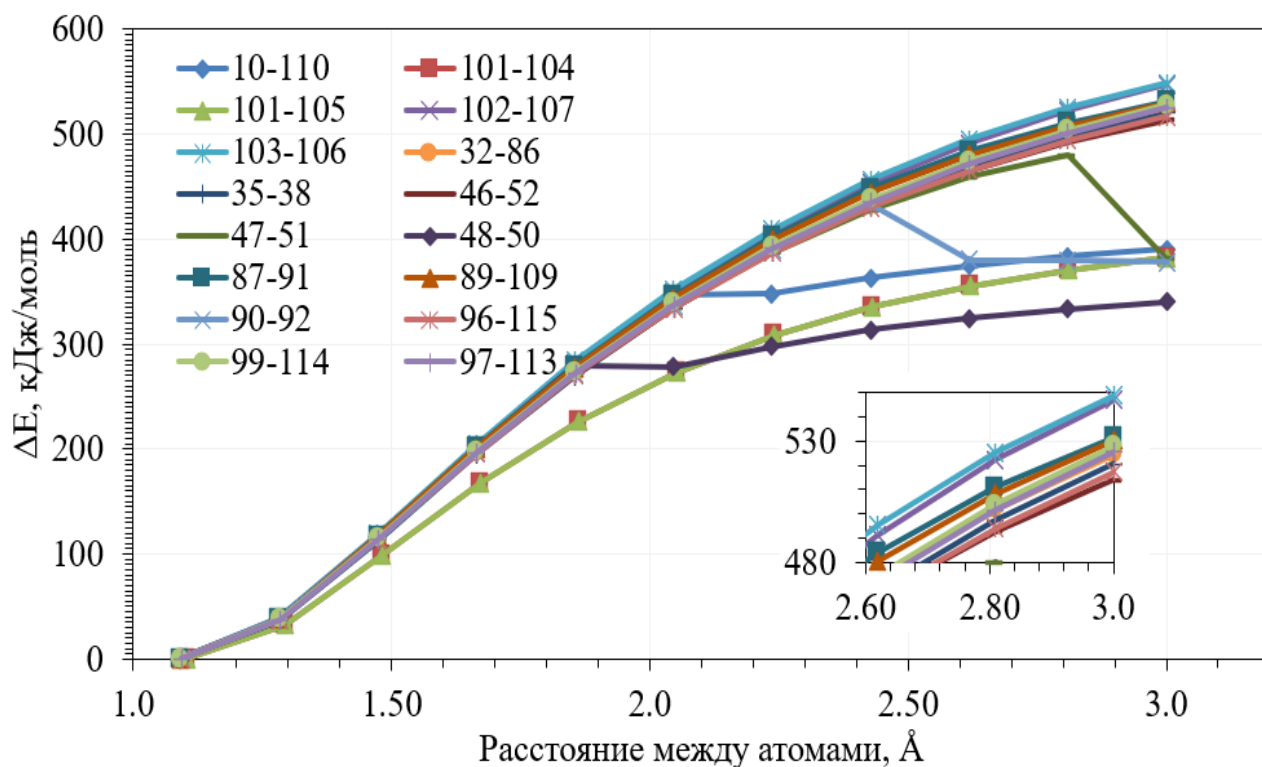
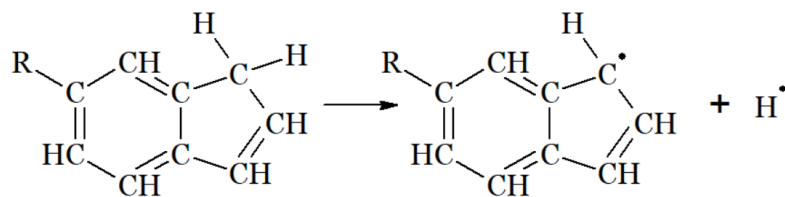


Рисунок 41 – Энергетические профили разрывов связей С-Н с углеродом в составе ароматической группы атомов

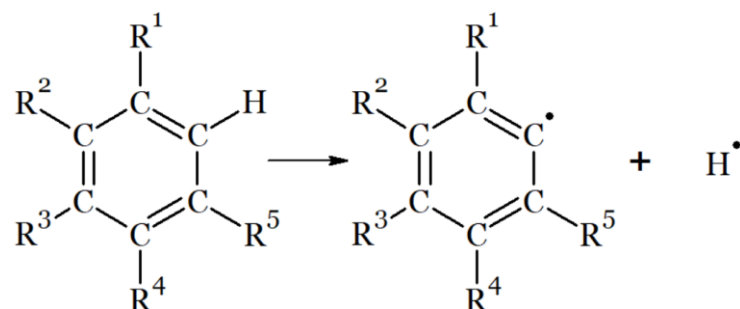
Данные реакции можно записать следующим образом:

Схема 16.



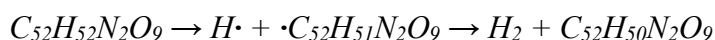
где R – остаток молекулы ГК с молекулярной формулой  $C_{43}H_{45}N_2O_9$ . Упомянутый атом углерода (C101) входит в состав пятичленного цикла и находится в  $sp^3$ -гибридизации, в связи с этим энергия отрыва атомов C и H друг от друга ниже, чем для соседних атомов, имеющих  $\pi$ -связь (при условии нахождения пятичленного цикла в данной форме). Снижение энергии системы наблюдается при разрыве связей C10-H110, C47-H51, C48-H50, C90-H92. Схему реакций можно представить следующим образом:

Схема 17.



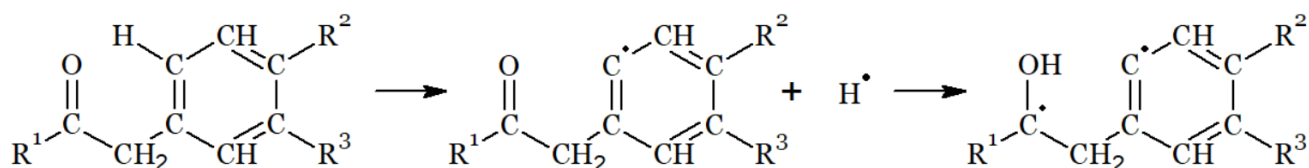
В этом случае,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  – заместители при соответствующем ароматическом кольце. Данное снижение (Рисунок 41, связи C10-H110, C47-H51, C48-H50, C90-H92) вызвано формированием более устойчивых соединений или внутримолекулярными перегруппировками. При разрыве атомов C10-H110 происходило формирование связи C34-H110, в результате чего образовывались радикалы только на атомах углерода, и энергия системы увеличивалась с меньшим приращением. Моделирование разрыва связи C47-H51 при расчетах влечет за собой образование молекулы H7-H51, при расстоянии между искомыми атомами 3 Å. Аналогичная ситуация наблюдалась и для связи C90-H92, с формированием H7-H92:

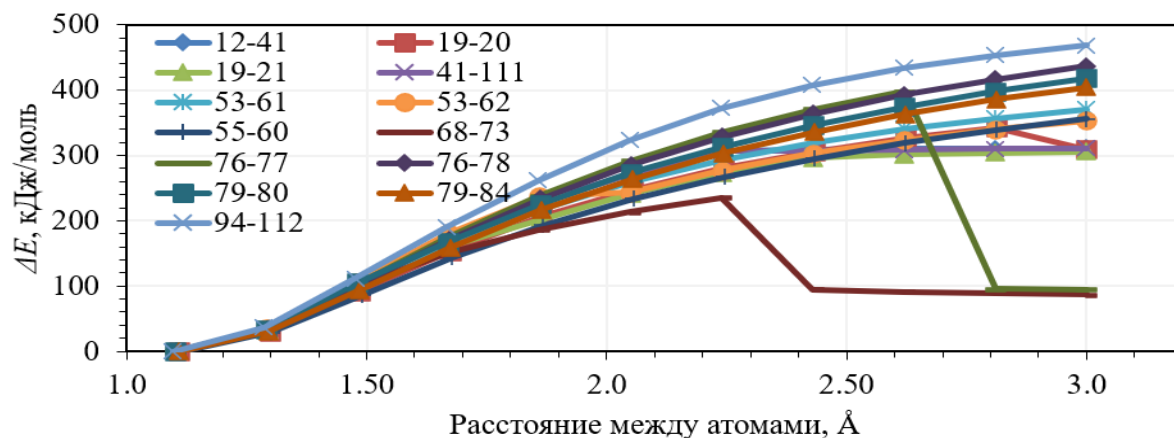
Схема 18.



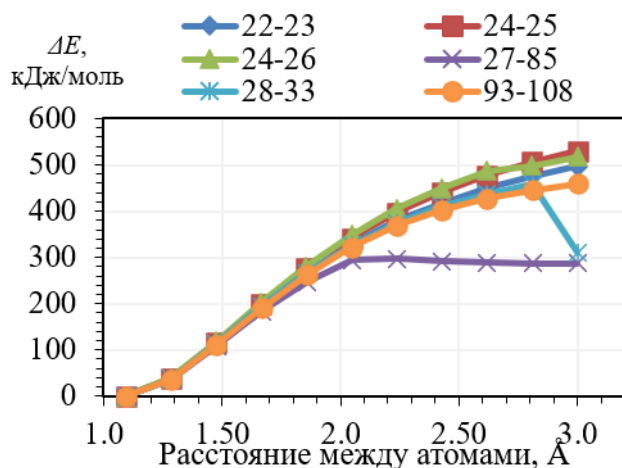
В случае разрыва связи C48-H50 происходит присоединение водорода к атому кислорода в карбонильной связи C54=O63, и образовавшийся бирадикал также не снижает энергию системы до более стабильного состояния, чем исходное соединение:

Схема 19.

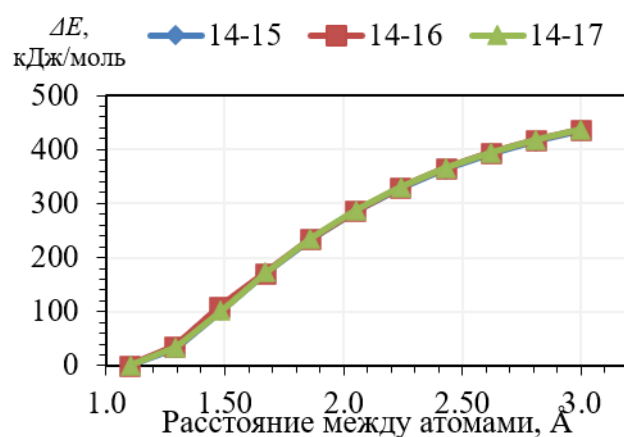




Б



В



Г

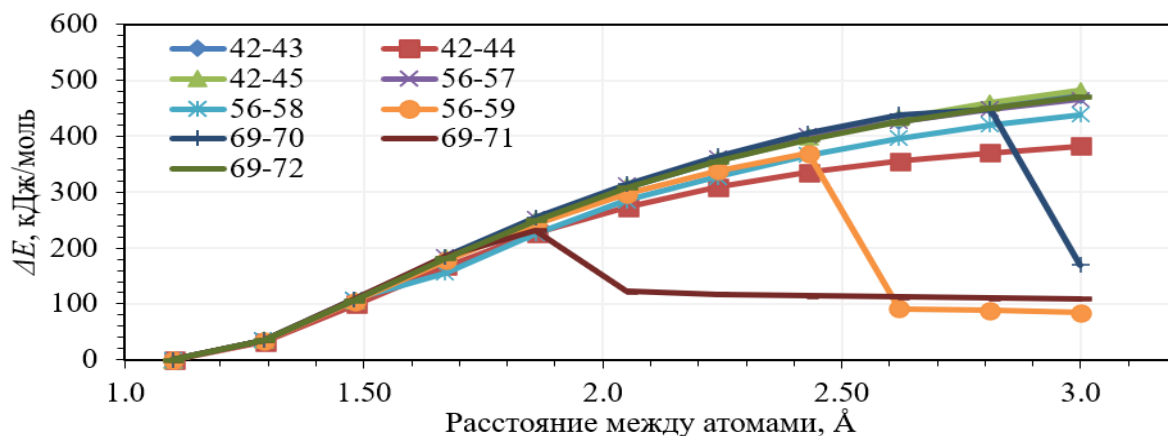
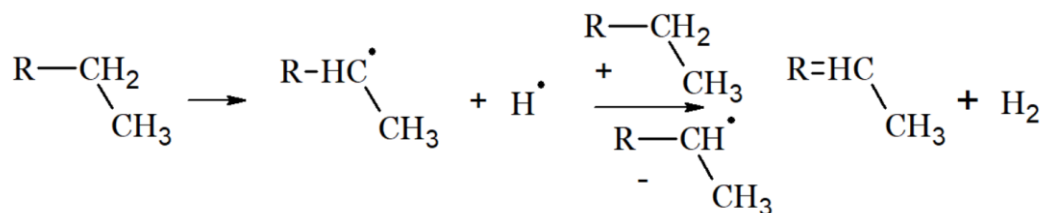


Рисунок 42 – Энергетические профили разрывов связей С-Н с углеродом в составе алкильного заместителя (А), алкенильного заместителя (Б), метоксильного заместителя (В) и метильного заместителя (Г)

Энергия разрыва связи С-Н в алкильном радикале более низкая, чем для непредельных фрагментов (Рисунок 42а), тем не менее тенденция для снижения энергии в связи с образованием

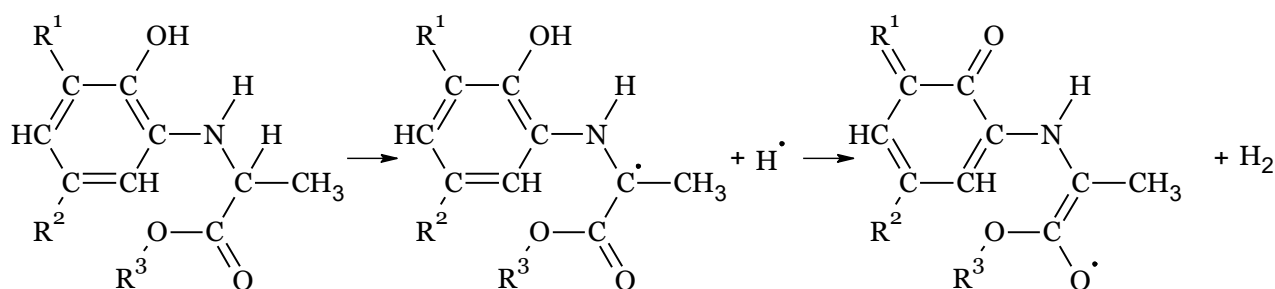
более стабильных продуктов также наблюдается для связей Н12-С41, С19-Н20, С41-Н111, С76-Н77 (Рисунок 42б):

Схема 20.



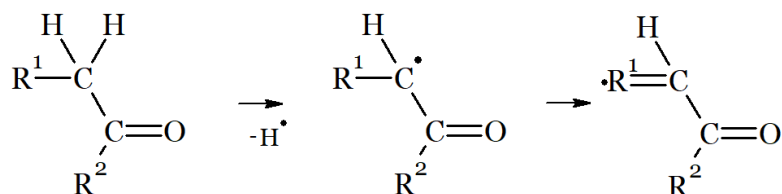
Для третичного атома углерода в связи С68-Н73 разрыв также происходит, при этом перестраивается структура сопряженных двойных связей на одном из ароматических колец  $\text{R}^1$ , формируются радикальный центр на атоме углерода С10 и на атоме кислорода О83, который стабилизируется водородной связью с заместителем  $\text{R}^3$ :

Схема 21.



При этом образуются молекулы водорода Н12-Н20, Н20-Н111, Н111-Н20, Н73-Н40, Н77-Н73 соответственно. Ситуация отличная от предыдущих имеет место при разрыве С53-Н62, в данном случае происходит перегруппировка связей с образованием радикального центра на атоме С10 (в  $\text{R}^1$ ), в связи с этим кривая имеет небольшое плато и продолжает рост после перегруппировки:

Схема 22.

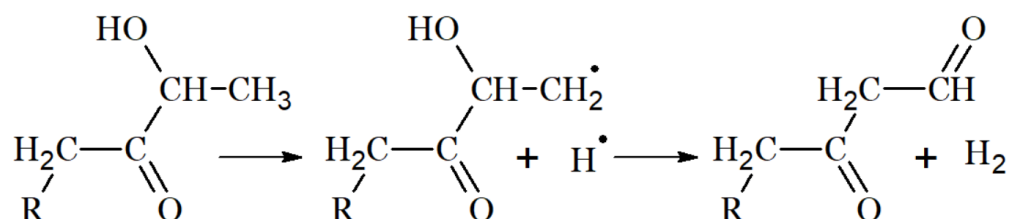


Деструкция метильного заместителя по углерод-водородным связям схожа с профилем реакции отрыва при алкильных радикалах (Рисунок 42г). Снижение энергии для связей С56-Н59, С69-Н70 вызвано формированием молекул водорода Н59-Н65, Н67-Н70, а снижение при разрыве

C69-H71 связано с перегруппировкой и образованием сложного эфира акриловой кислоты и этиленгликоля.

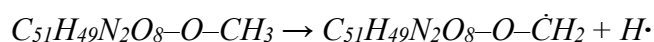
Одним из результатов релаксированного сканирования разрыва C56-H59 является продукт изомеризации с образованием  $\beta$ -дикетонного фрагмента:

Схема 23.



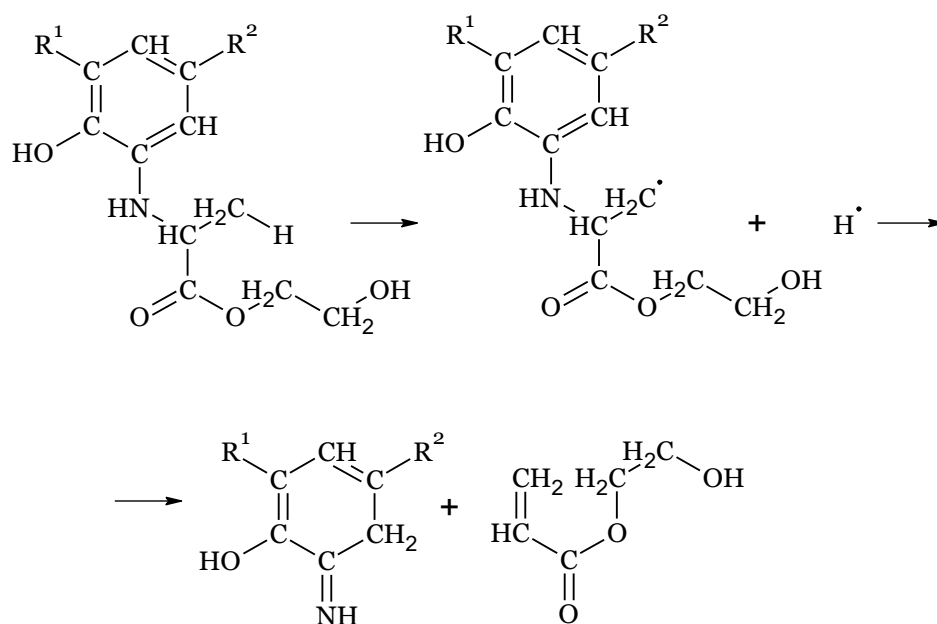
Разрыв C-H связей в метоксильном фрагменте H16-C14(H15)(O13)-H17 имеет практически полностью совпадающий монотонно возрастающий характер (Рисунок 43), поскольку образуются два радикала без дополнительных перегруппировок связей:

Схема 24.



При разрыве C-N связей (Рисунок 43) наибольшее искажение профиля наблюдается для связи C68-N66. Поведение системы схоже с разрывом C69-H71, поскольку также наблюдается образование 2-гидроксиэтилакрилата:

Схема 25.



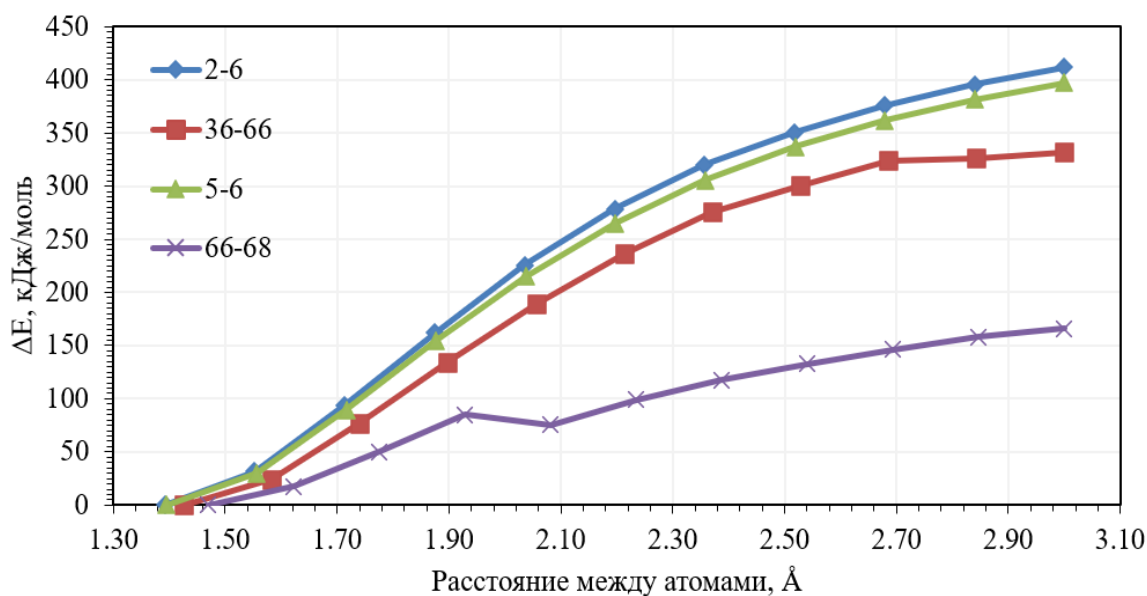


Рисунок 43 – Энергетические профили разрывов связей C-N

Разрыв двойной связи C=O сопровождается высоким энергетическим барьером и нестабильностью образовавшегося карбена и кислорода (Рисунок 44). Поэтому система стремится к стабилизации и формирует связь кислорода с водородом.

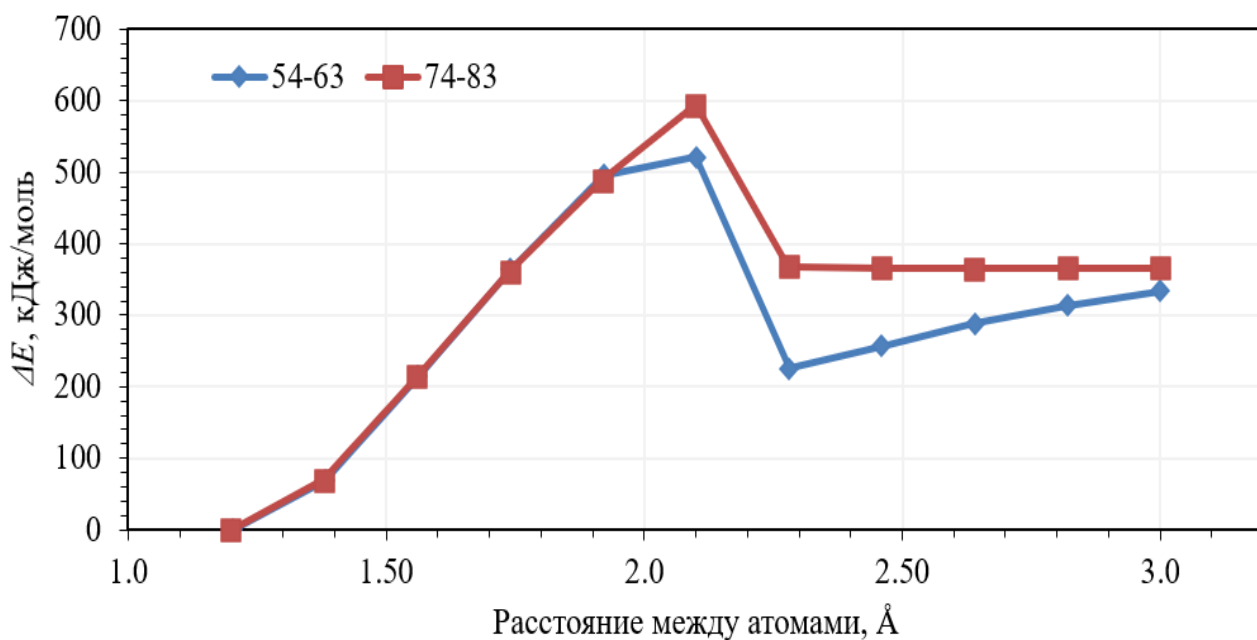
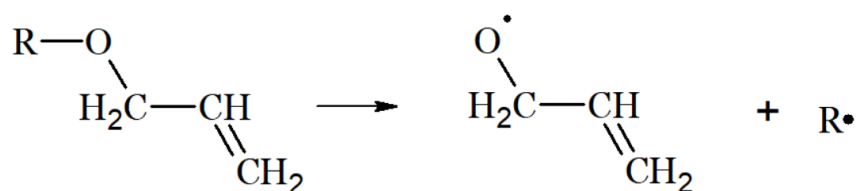


Рисунок 44 – Энергетические профили разрывов C=O связей

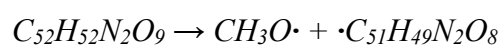
Наиболее высокие значения изменения энергии для разрыва C-O наблюдаются для связей с ароматическим углеродом и кислородом алифатической части соединения для C9-O18:

Схема 26.



и C8-O13:

Схема 27.



Искажение профиля C74-O75 связано с формированием неустойчивого радикала с фрагментом -  $\dot{\text{C}}(\text{O})$ , в связи с этим происходят перегруппировки в системе, и наблюдаются флуктуации на графике при расстоянии более 2 Å (Рисунок 45).

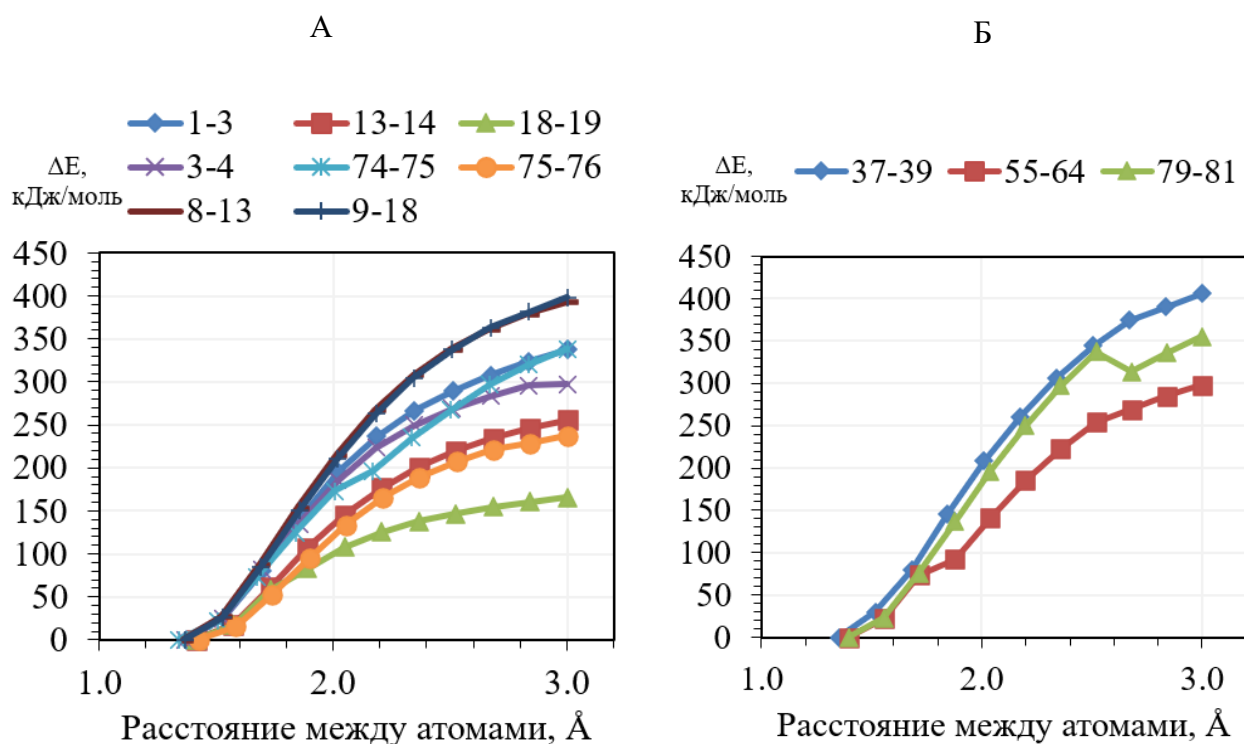


Рисунок 45 – Энергетические профили разрывов связей C-O простого эфирного фрагмента (А) и C-OH с отрывом гидроксильного радикала (Б)

Реакция разрыва связи C79-O81 сопровождалась изменением конформации ациклического радикала, и, таким образом, происходила небольшая стабилизация системы. В реакции разрыва C55-O64 наблюдалась перегруппировка связей на начальном этапе, что приводило к стабилизации. Разрыв C37-O39 происходил при монотонном возрастании энергии системы. Перечисленные реакции можно проиллюстрировать схемой с отрывом гидроксильного радикала:

Схема 28.



Энергетические профили разрыва N-H связей сильно отличались от остальных, они имеют более плавный подъем и спад в районе максимума (Рисунок 46). Это связано с тем, что помимо образования молекул водорода происходили перегруппировки в радикале, и эти реакции протекали по схеме:

Схема 29.

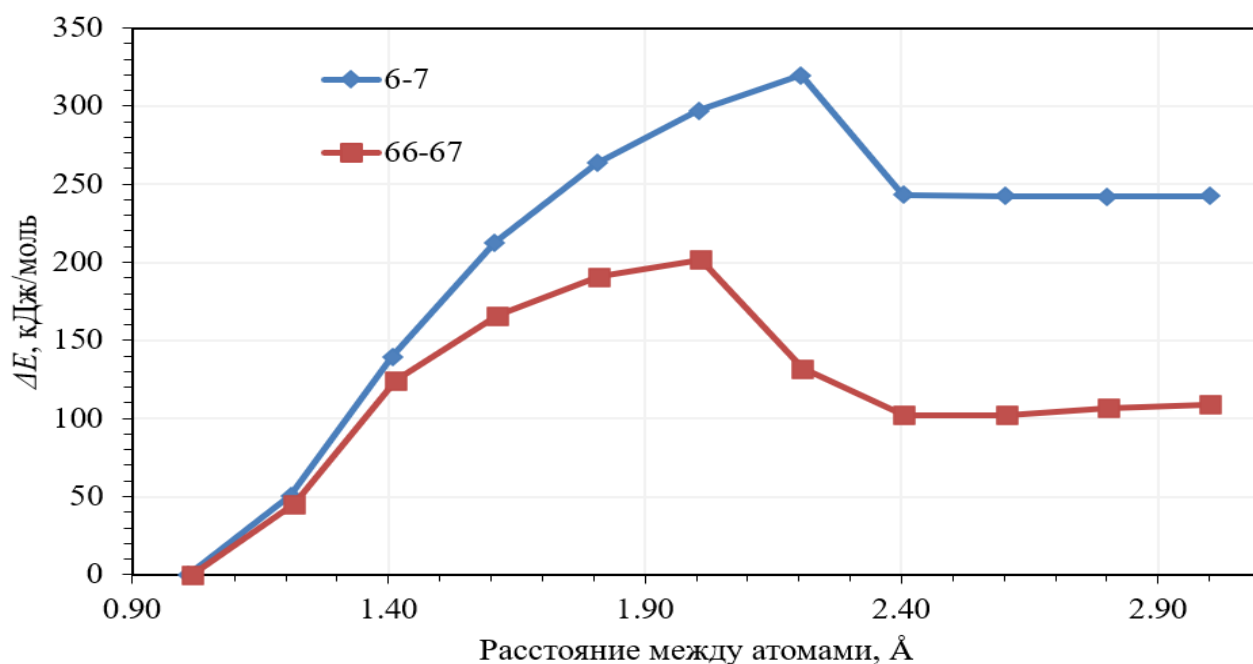


Рисунок 46 – Энергетические профили разрывов связей N-H

Образование более стабильного соединения при разрыве связи O81-H82 показано на рисунке 47. Происходил переход водорода к атому кислорода O75 и отрыв ацетальдегида от этого

атома кислорода. Таким образом, формировались два стабильных продукта. При разрыве О64-Н65 образовалась молекула водорода Н65-Н59, и далее происходила изомеризация атомов в радикале с последующим образованием стабильного продукта аналогично схеме 29.

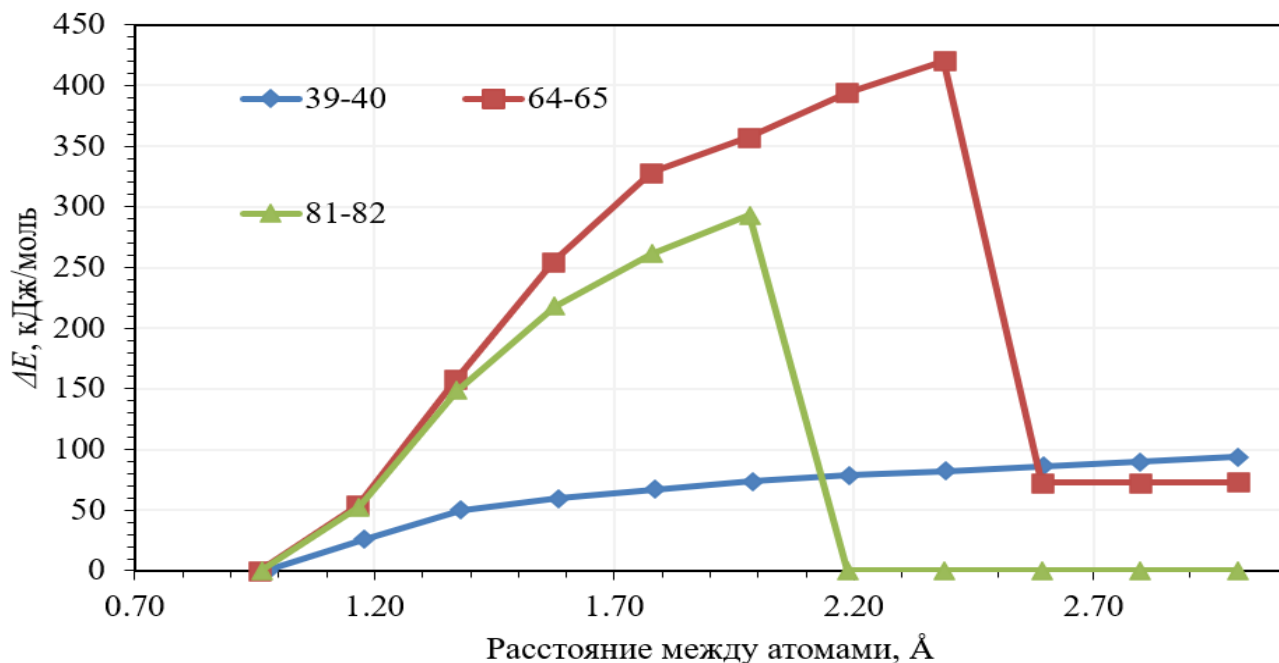


Рисунок 47 – Энергетические профили разрывов связей О-Н в ГК по Д.С. Орлову

Профили разрыва С-С связей имели высокий энергетический барьер (Рисунок 48), что связано с нестабильностью образующегося радикала на ароматическом кольце.

При этом наибольшее значение энергии имели разрывы с преодолением  $\pi$ - $\pi$  сопряжения. Промежуточные продукты отличались высоким энергетическим потенциалом, что делает их появление в системе маловероятным и приводит к формированию других соединений. Разрыв сопряженной двойной связи С22-С24 также маловероятен, из графика видно, что в начале энергия резко увеличивалась, а затем уменьшалась до энергии исходного состояния.

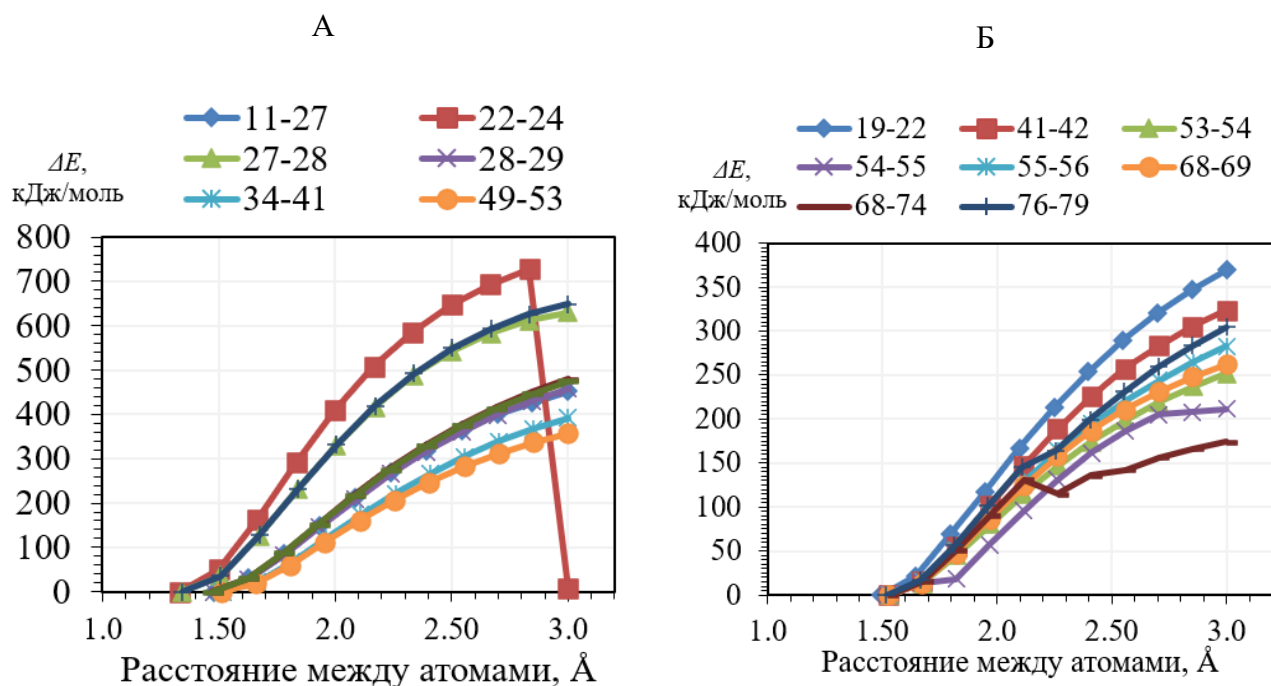


Рисунок 48 – Энергетические профили разрывов связей С-С между ароматическими и неароматическими атомами углерода (А), связи С-С между атомами, входящими в состав ациклических заместителей без сопряжения (Б)

Неравномерно возрастающие профили характерны для реакций С68-С74, С76-С79, С54 - С55. В случае С68-С74 образовавшийся продукт стабилизировался формированием водородной связи Н40...О83, для С54-С55 – перегруппировкой двойных связей, а при разрыве С76-С79 происходили конформационные переходы и разрыв водородной связи Н66...Н40.

Разрывы ароматических фрагментов также затруднялись сопряжением и имели высокие значения энергетического барьера. Искажения наблюдались для связи С97-С99, поскольку происходила перегруппировка порядков связей. Драматическое снижение энергии при разрыве связи С4-С5 связано с образованием двух пятичленных гетероциклов [С1-О3-С5-Н6-С2] и [С8-С4-С19-О18-С14].

Энергетические профили разрыва связей для ароматических колец, не соединенных полиароматическими связями, представлены на рисунке 49. Из графиков видно, что профили имеют достаточно монотонное возрастание без выраженных максимумов.

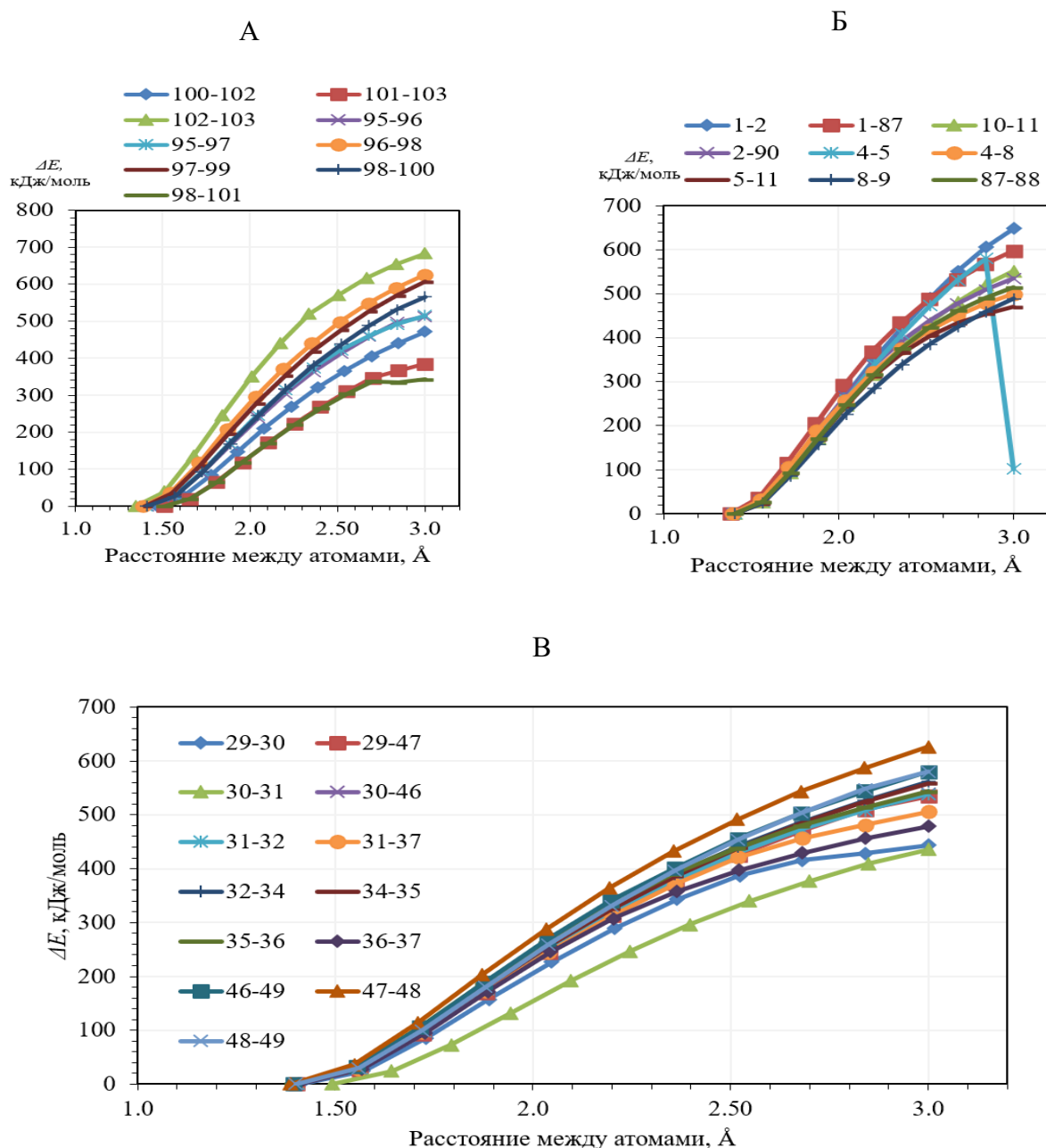


Рисунок 49 – Энергетические профили разрывов связей С-С между атомами, входящими в ароматические фрагменты C95-C103 (А), C1-C11 и C87-C90 (Б), C29-C49 (В)

На основе полученных результатов рассчитаны параметры для вычисления потенциалов Морзе (Рисунок 50). Красными линиями отмечены значения  $D$  и  $R_e$  для вертикальной и горизонтальной линий соответственно. На приведенном рисунке видно совпадение полученных данных с достаточно высокой точностью (стандартное отклонение равно 0,002 Å). Аналогично было проведено построение и сравнение для остальных связей. В зависимости от отсутствия или наличия драматического спада на кривой было подобрано соответствующее количество точек.

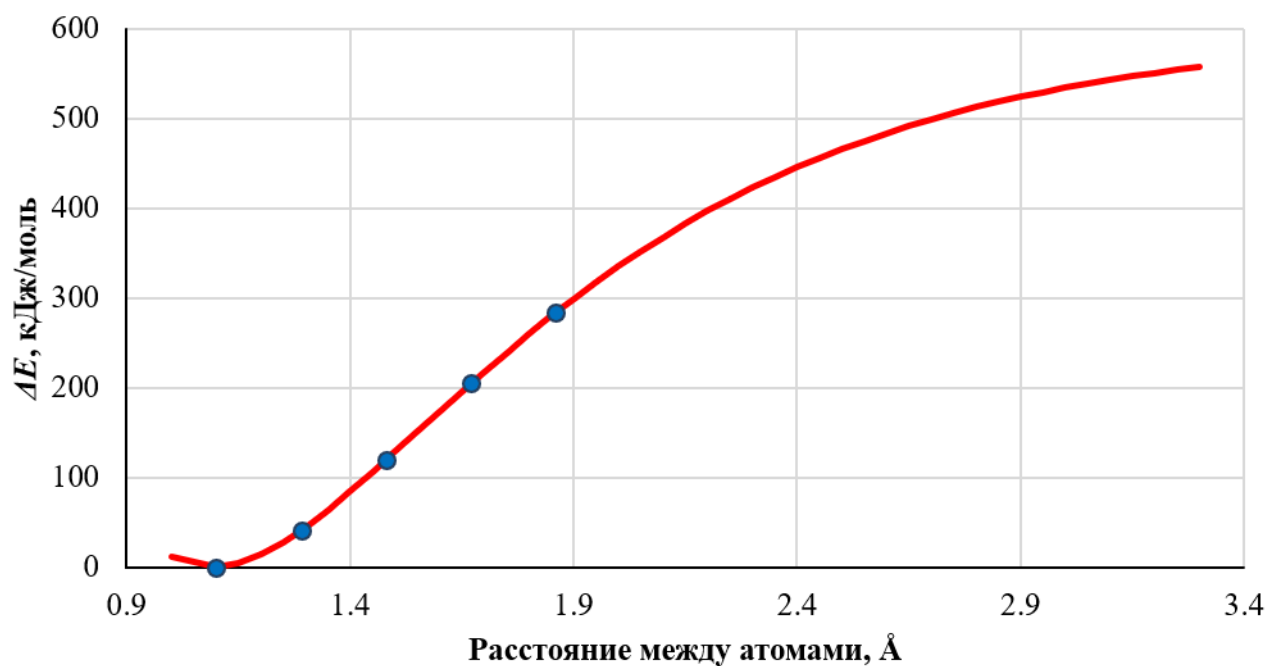


Рисунок 50 – График зависимости энергии от расстояния между атомами C42- H45, рассчитанный на основе релаксированного сканирования (синие точки) и экстраполяции потенциалом Морзе (красная кривая)

Данные сведены в таблицу 13. По результатам расчетов было определено, что энергия диссоциации в молекуле ГК в среднем уменьшается в ряду:  $C=O > C_{(ap)}-C_{(ap)} > C-H(остов) > C=C > C-H$  (алкенильный радикал)  $> C-N > C-H$  (метильный радикал)  $> C-OH > C-H$  (алкильный радикал)  $> C-H$  (метоксильный)  $> C-OC > C-C$  (между алкильными)  $> O-H > N-H$ . Таким образом, наиболее лабильные связи в молекуле ГК имеют место между углеродом, атомами кислорода и азота первого порядка.

Таблица 13 – Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при удлинении различных связей ГК по Д. С. Орлову

| Тип связи                        | Среднее значение |       |                  | Медианное значение $D_e$ ,<br>кДж/моль | Максимальное значение<br>$D_e$ , кДж/моль | Минимальное значение<br>$D_e$ , кДж/моль |
|----------------------------------|------------------|-------|------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
|                                  | $R_e$ , Å        | $a$   | $D_e$ , кДж/моль |                                        |                                           |                                          |
| N-H                              | 1,033            | 3,440 | 280,80           | 347,37                                 | 495,37 (N6-H7)                            | 250,23 (N66-H67)                         |
| O-H                              | 0,972            | 3,880 | 317,05           | 691,52                                 | 691,52 (O64-H65)                          | 188,77 (O39-H40)                         |
| >C-C<                            | 1,513            | 1,433 | 432,22           | 497,78                                 | 497,78 (C41-C42)                          | 401,97 (C53-C54)                         |
| C-OC                             | 1,377            | 1,838 | 464,24           | 580,87                                 | 580,87 (C8-O13)                           | 320,91 (O18-C19)                         |
| -C-H                             | 1,097            | 1,716 | 543,21           | 628,47                                 | 628,47 (C94-H112)                         | 336,87 (C68-H73)                         |
| -O-CH <sub>3</sub>               | 1,088            | 1,606 | 540,11           | 552,84                                 | 552,84 (C14-H17)                          | 515,28 (C14-H16)                         |
| C-OH                             | 0,912            | 1,061 | 581,40           | 629,05                                 | 629,05 (C37-O39)                          | 576,00 (C79-O81)                         |
| C-N                              | 1,400            | 1,598 | 613,83           | 670,22                                 | 670,22 (C2-N6)                            | 551,92 (C36-N66)                         |
| ≥C-H                             | 1,086            | 1,507 | 650,63           | 679,00                                 | 679 (C24-H26)                             | 576,29 (C27-H85)                         |
| C <sub>ар</sub> -H               | 1,084            | 1,494 | 662,85           | 707,72                                 | 707,72 (C48-H50)                          | 541,64 (C101-H105)                       |
| -CH <sub>3</sub>                 | 1,075            | 1,412 | 599,14           | 1241,80                                | 1241,8 (C69-H71)                          | 580,21 (C56-H59)                         |
| C <sub>ар</sub> -C <sub>ар</sub> | 1,402            | 1,570 | 729,28           | 1011,39                                | 1011,39 (C102-C103)                       | 573,61 (C98-C101)                        |
| C=C                              | 1,437            | 1,572 | 652,85           | 1020,05                                | 1020,05 (C22-C24)                         | 509,41 (C34-C41)                         |
| C=O                              | 1,196            | 1,926 | 1048,67          | 1107,89                                | 1107,89 (C54-O63)                         | 989,45 (C74-O83)                         |

Медианное значение  $D$  для связи  $>C-C<$  не совпадает с его средним значением на 15%. Существенное расхождение возникает для связи  $C=C$  не в ароматическом цикле (56%) и при распаде метильного заместителя (107%). Связь  $C_{49}-C_{53}$  имеет  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение между ароматическим кольцом и ациклическим радикалом, а  $C_{22}-C_{24}$  находятся на периферии, и сопряжение с соседними атомами углерода отсутствует. Таким образом, электронная плотность в последнем случае менее рассредоточена между соседними атомами, и энергия системы в конечном счете существенно увеличивается.

Медианное значение на 95% отличается от среднего значения для распада гидроксильных связей (O-H). Такое отклонение вызвано способностью водорода образовывать водородные связи с более электроотрицательными элементами, которых много содержится в молекуле ГК.

#### 4.4 Гуминовая кислота по И.Д. Комиссарову

Кроме ГК согласно представлениям Д.С. Орлова произведены расчеты структурных особенностей и реакционной способности в распаде ГК по модели И.Д. Комиссарова.

Данные, приведенные в таблице 14 демонстрируют хорошую согласованность между методами, но с заметными различиями в абсолютных значениях.

Таблица 14 – Результаты КХ расчетов характеристик ГК по И.Д. Комиссарову при 298,15 К и особенности проведения вычислений

| Метод                                                    | Полная электронная энергия, МДж/моль | Магнитуда дипольного момента, Д | Количество процессоров | Время, мин |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| PBE / def2 - SVP def2/J                                  | -7236,227009                         | 5,5598                          | 6                      | 498,57     |
| BP86 / def2-SVP def2/J                                   | -7245,015227                         | 5,6177                          | 6                      | 294,00     |
| B3LYP / def2-SVP def2/J                                  | -7240,571231                         | 5,7013                          | 6                      | 1436,22    |
| BP86 / def2 - SVP def2/J //<br>B3LYP / def2 - SVP def2/J | -7240,571231                         | 5,7013                          | 6                      | 1185,19    |
| B3LYP-D3 / def2-SVP def2/J                               | -7241,392231                         | 5,7891                          | 6                      | 2299,81    |
| $\omega$ B97X / def2– SVP                                | -7243,204945                         | 6,0900                          | 6                      | 3602,58    |
| $\omega$ B97X-D3 / def2-SVP                              | -7243,140028                         | 5,3387                          | 6                      | 4509,00    |

Наиболее низкие значения наблюдаются для метода BP86/def2-SVP def2/J, что указывает на его тенденцию к завышению стабильности молекулы. Гибридные функционалы B3LYP и  $\omega$ B97X дают промежуточные значения в диапазоне от – 7240 до – 7243 МДж/моль. Эта разница отражает различную способность методов описывать колебательные моды молекул. Таким образом, полученные характеристики сопоставимы, при расчетах приведенными методами. Существенная разница состоит во временах расчета BP86 и  $\omega$ B97X - D3, при этом в первом случае расчеты ускорились в 15 раз. Применение последовательного сочетания методов BP86 (для оптимизации геометрии) и B3LYP (для оптимизации и подсчета частотных характеристик) ускорило расчет на 21% по сравнению с расчетом методом B3LYP для решения обеих задач.

Структура гуминовой кислоты по И.Д. Комиссарову (Рисунок 51) в отличие от ГК по Д.С. Орлову имеет более сопряженный характер.

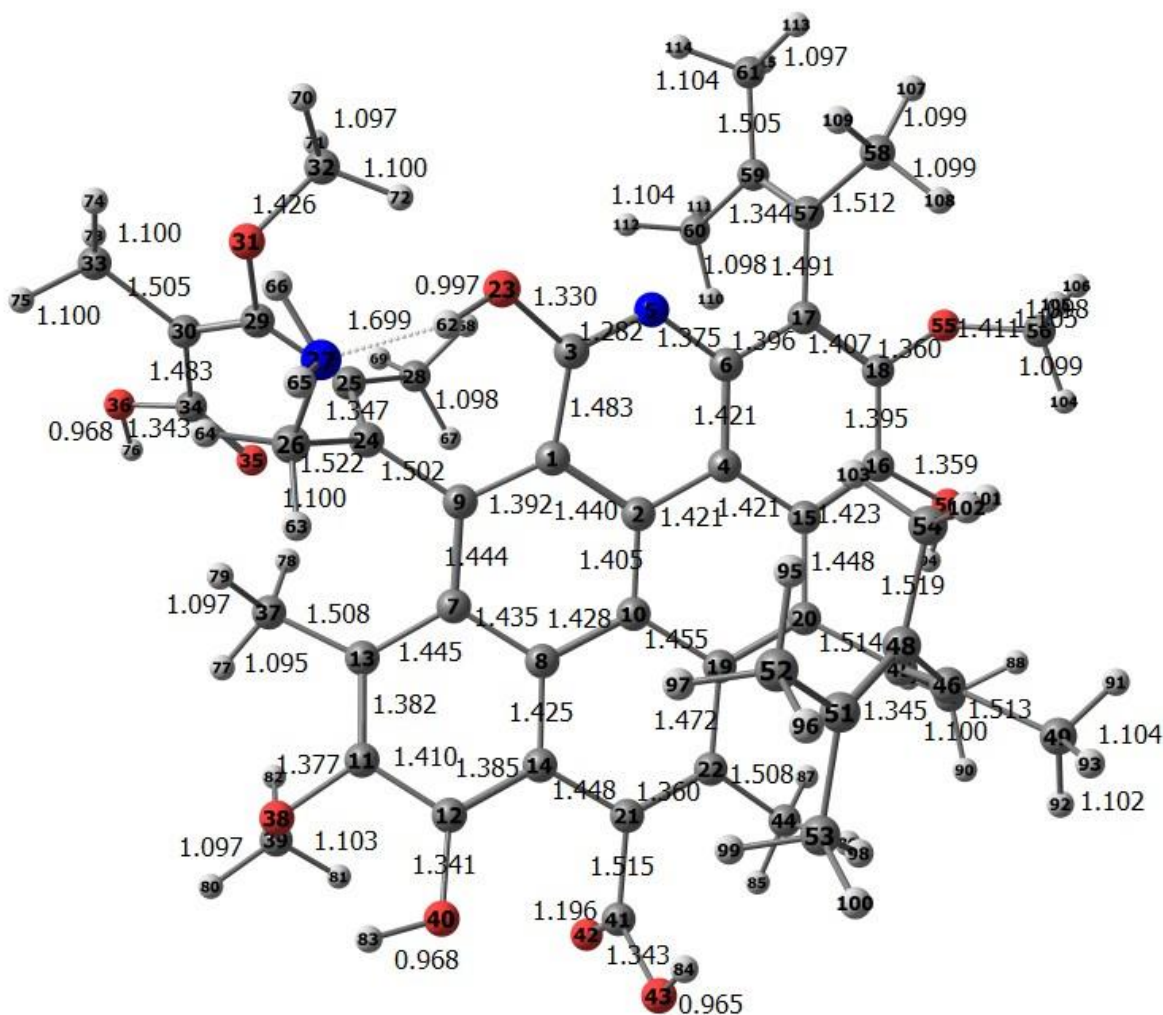


Рисунок 51 – Структура гуминовой кислоты по И.Д. Комиссарову, построенная на основании оптимизации методом  $\omega$ B97X-D3/def2-SVP

Остов представлен полиароматической системой, составленной из шести колец. Как и в случае с ГК по Д.С. Орлову водородная связь между азотом (27) и водородом (62) влияет на окружение и способствует увеличению длин соседних связей (Рисунок 51). Связи кислорода с ароматическим остовом увеличиваются в среднем на 5 – 10% от среднего значения согласно справочным данным (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

Результаты расчетов колебательных частот различными методами приведены на рисунке 52.

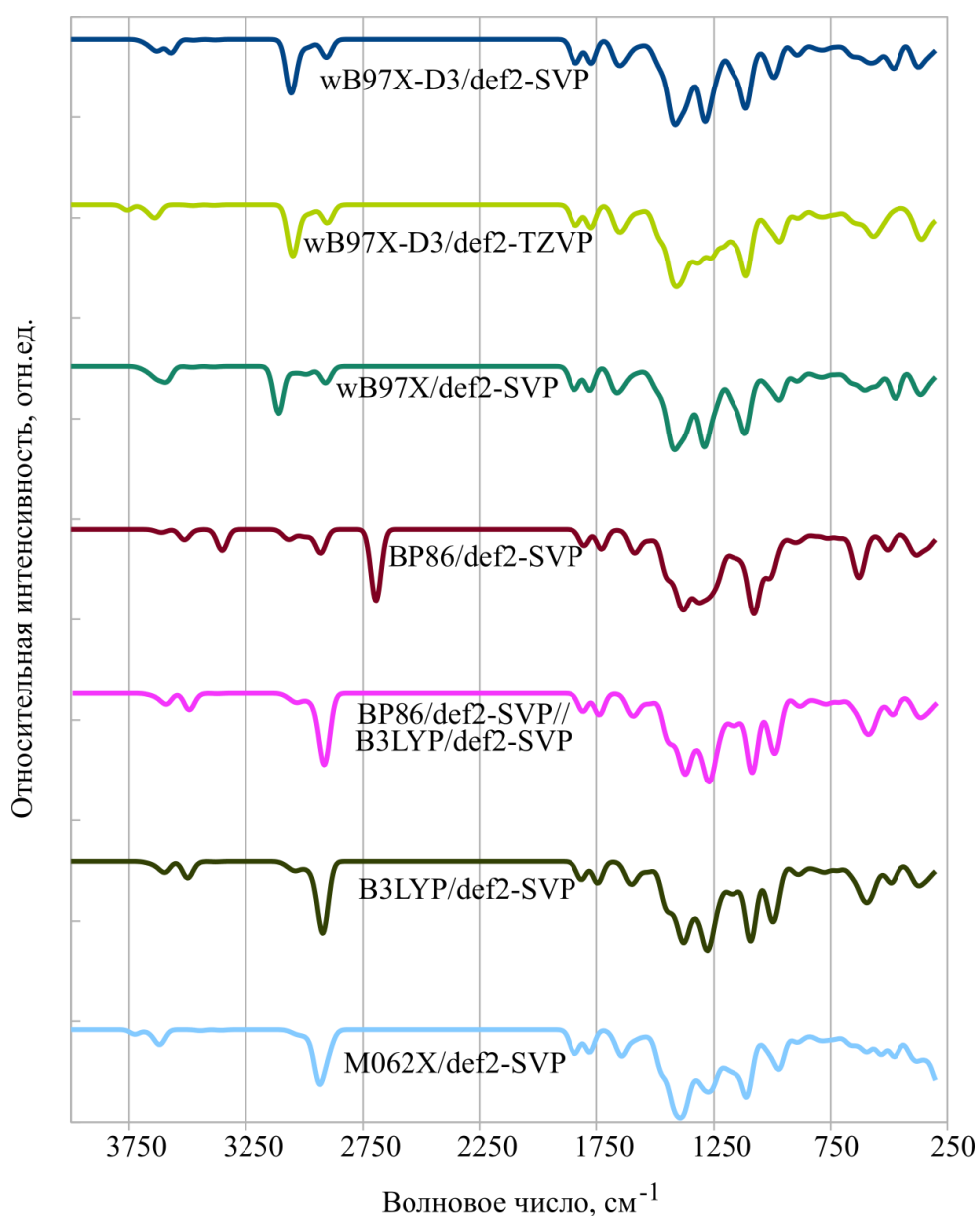


Рисунок 52 – Результаты расчетов ИК-спектров ГК по И.Д. Комиссарову, полученные разными методами

В отличие от расчетов ГК по Д.С. Орлову, данные результаты не демонстрируют лучшую сходимость. Пик  $2700\text{ см}^{-1}$  более выражен при расчете методом BP86 характеризует О - Н колебания, в которых водород образует водородную связь с атомом N. Хотя для результатов, полученных методом B3LYP указанные колебания, идентифицируются вблизи  $3000\text{ см}^{-1}$  (колебания С-Н связей в метильной группе), а для  $\omega\text{B97X} - 3250\text{ см}^{-1}$  (аналогичные колебаниям О-Н для BP86). Также особенностью ГК по И. Д. Комиссарову можно считать наблюдаемый выраженный дублет в районе  $1900\text{ см}^{-1}$  ( $1867$  и  $1944\text{ см}^{-1}$  колебания  $\text{C}=\text{O}$ ).

Результаты расчетов энергии необходимой для деструкции С-С связей в молекуле гуминовой кислоты имеют схожий характер на начальном участке кривых (Рисунок 53). Особенно это заметно для распада связей между углеродом заместителя и углеродом полиароматического остова.

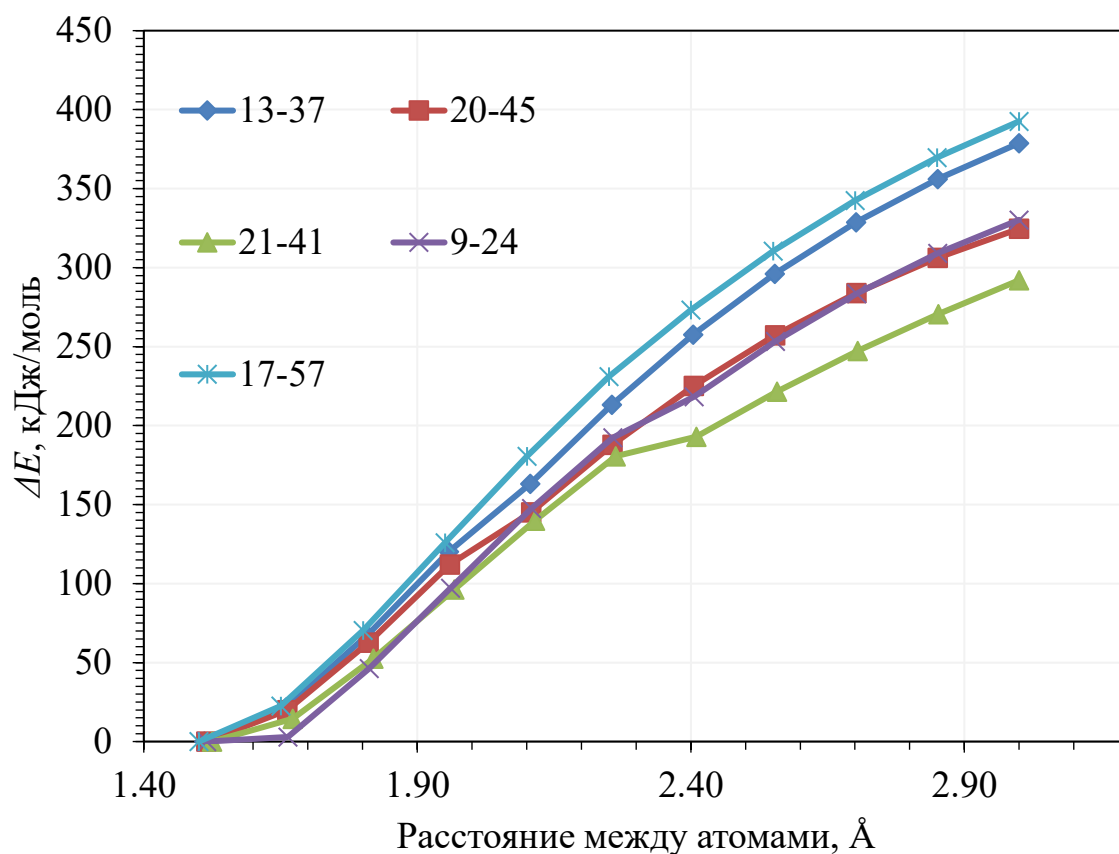
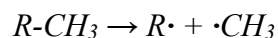


Рисунок 53 – Энергетические профили разрывов связей между атомами, входящими в состав ациклических заместителей, и связи С-С между полиароматическим остовом и ациклическими заместителями

Кривые, полученные в результате релаксированного сканирования, преимущественно монотонно возрастают. Реакцию разрыва связи С13-С37 можно охарактеризовать, как разрыв

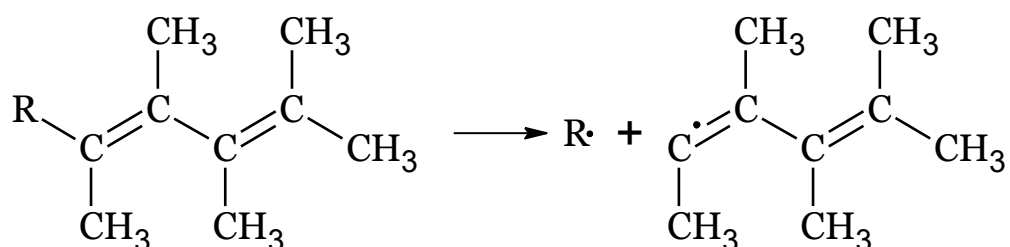
между атомом углерода в полиароматическом остове и углерода в метильном заместителе. Таким образом, схема реакции имеет следующий вид:

Схема 30.



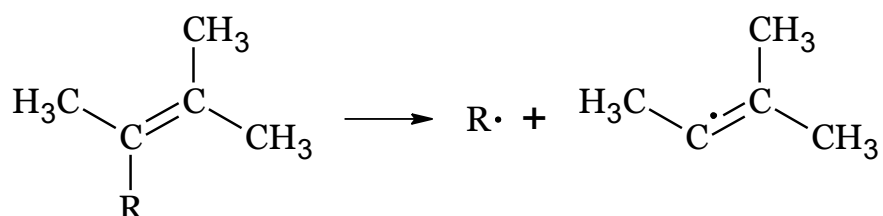
где  $R$  – соответствующий заместитель. Деструкция связи C20-C45 отличается от предыдущего случая тем, что образуется более разветвленный углеводородный радикал, имеющий сопряжение с полиароматическим островом:

Схема 31.



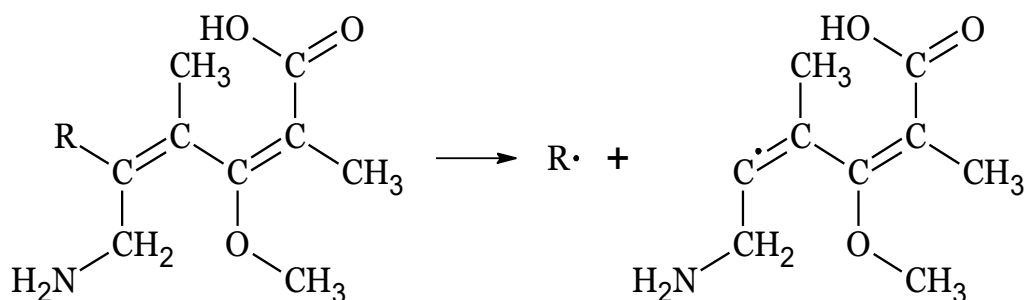
Молекулярная формула радикала  $R$  имеет вид  $C_{40}H_{39}N_2O_{10}$ . Схожая ситуация складывается при разрыве связи C17-C57. Также образуется углеводородный радикал и радикал остова с молекулярной формулой  $C_{44}H_{45}N_2O_{10}$ , согласно схеме:

Схема 32.



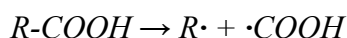
Разрыв связи C9-C24 отличается тем, что в результате него образовывался сложный радикал, который имеет в составе помимо атомов углерода и водорода дополнительно атомы азота и кислорода. Эти атомы формировали в составе заместителя карбоксильную, простую эфирную и аминогруппу. Брутто-формула основного радикала представляет собой  $C_{40}H_{40}NO_7$ :

Схема 33.



Отличие наблюдается для кривой разрыва связи C21-C41. Данная реакция представляет собой отщепление карбоксильной группы и протекает согласно следующей схеме:

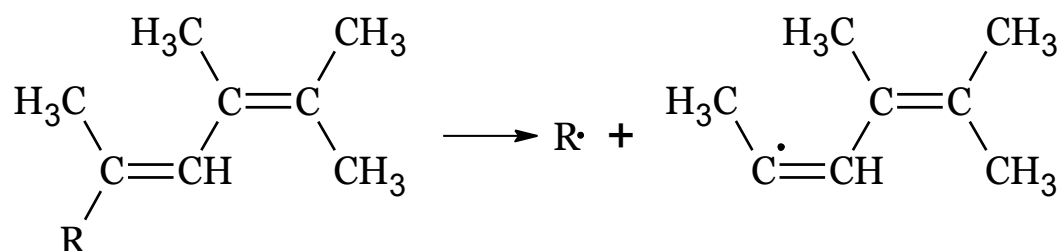
Схема 34.



Снижение роста указанной кривой в точке 2,25 Å наблюдается вследствие образования водородной связи между Н84 и О40. Описанный процесс стабилизации способствует компенсации энергии системы.

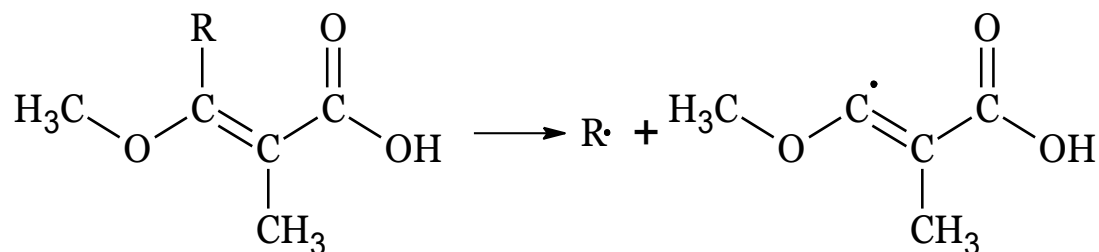
Деструкция С-С связей с  $\pi$ - $\pi$  сопряжением имеет более высокие значения энергии диссоциации по сравнению с остальными возможными вариантами разрыва С-С связи (Рисунок 54а). Тем не менее характер кривых С46-С48 и С25-С29 имеет схожую форму и значения изменения энергии по сравнению с указанными ранее разрывами связей С-С. Данный факт объясняется тем, что эти связи располагаются в середине заместителя с чередующимися ациклическими диеновыми связями. Ввиду этого энергия связи в данном месте снижается. Данное обстоятельство иллюстрируется схемой для деструкции связи С46-С48:

Схема 35.



$R$  имеет формулу  $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_{10}$ . Для разрыва связи между атомами С25 и С29 используется следующая схема ( $R$  выражается формулой  $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_7$ ):

Схема 36.



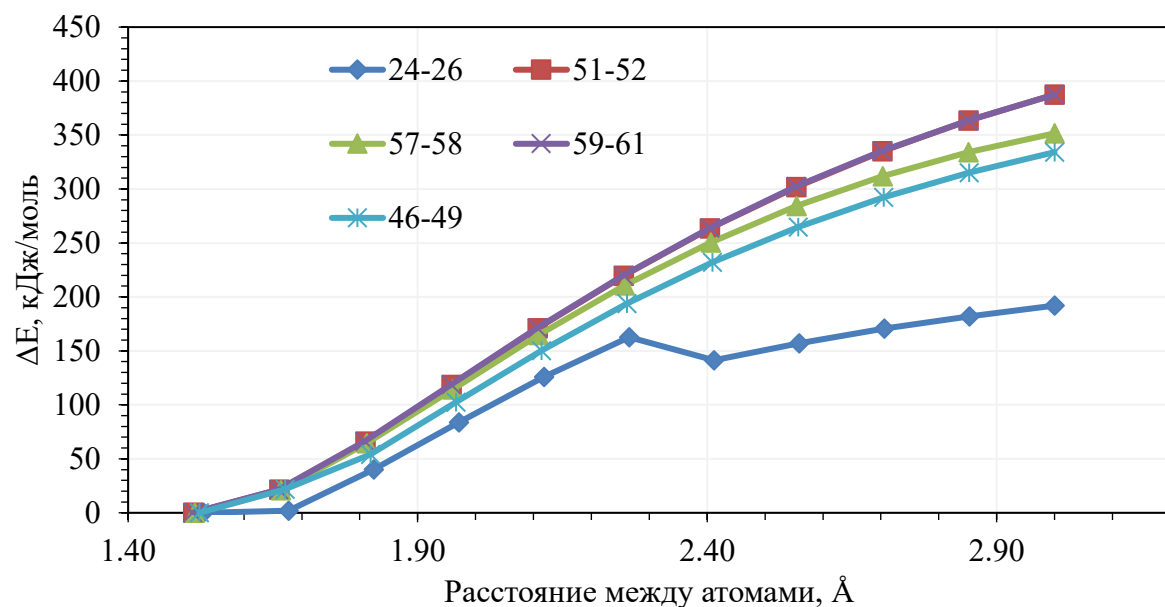
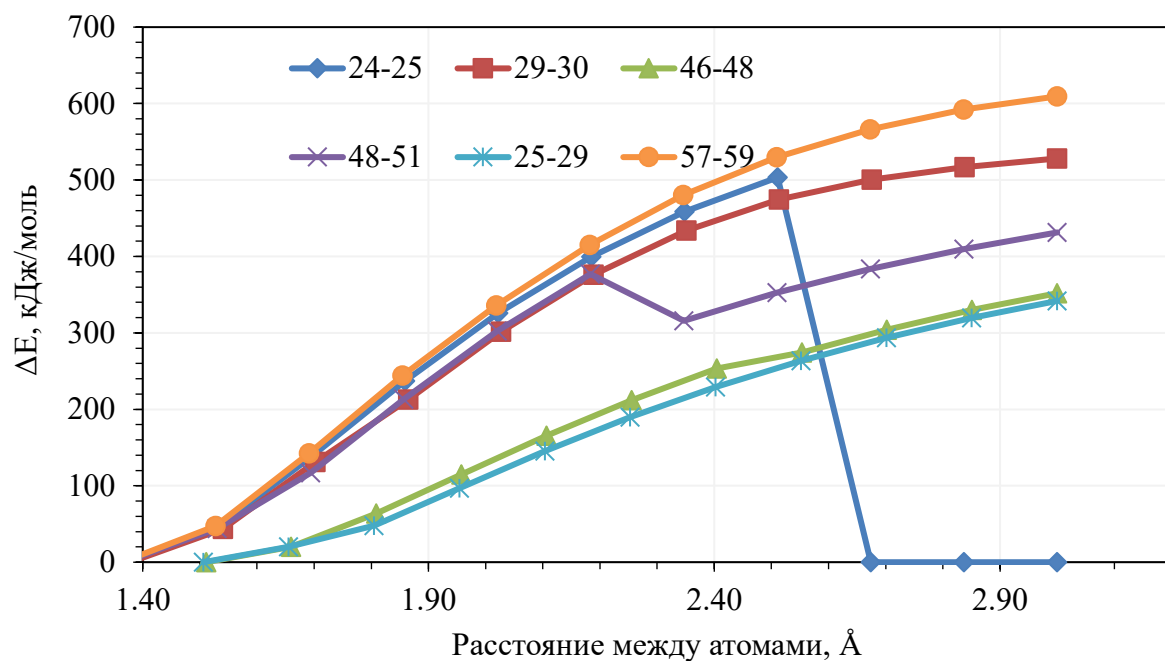
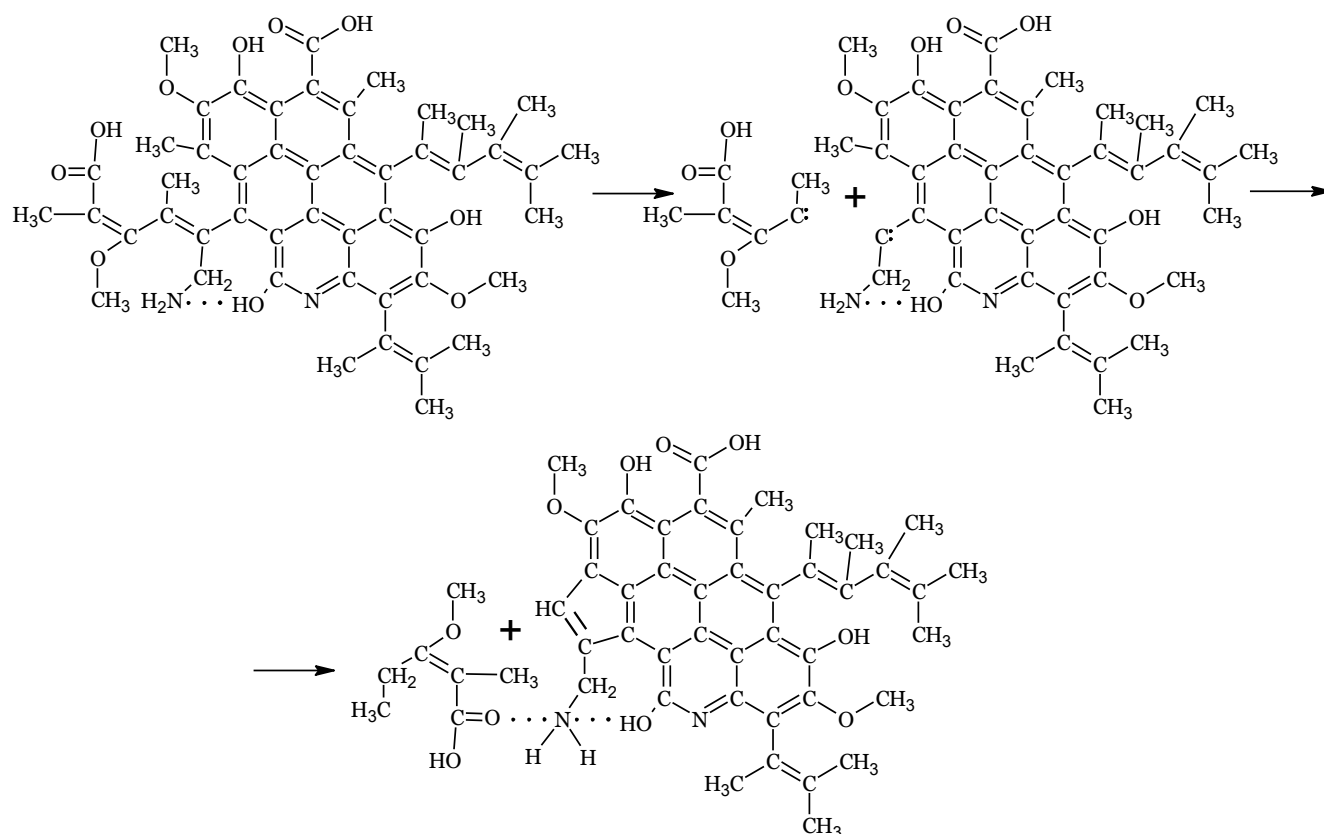


Рисунок 54 – Энергетические профили разрывов связей между атомами, входящими в состав ациклических заместителей, и связи С-С не входящей в остов с сопряжением (А), без него (Б)

В реакции разрыва связи С24-С25 наблюдается драматическое уменьшение значения кривой в точке 2,5 Å. Это связано с образованием водородной связи Н62...N27. В точке 2,67 Å атом С24 входит в пятичленный цикл, соединяясь с атомом С37. При продолжении отдаления

радикала, в состав которого входит атом С25, происходит не рост энергии, а спад, который возникает из-за образования еще одной водородной связи O35...H66:

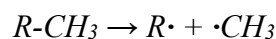
Схема 37.



При деструкции связей C29-C30, C48-C51 и C57-C59 происходило образование радикала, в составе которого три углерода. Поскольку в данном случае деструкции подвергалась связь с порядком близким к двукратному (1.91), то процесс должен сопровождаться образованием карбена, что требует больших энергетических затрат.

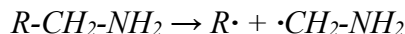
Если рассматривать характер кривых энергетического профиля деструкции между С-С связями более низкого порядка на периферии и непосредственно соединенных с остовом (Рисунок 54б), то они имеют близкую величину изменения энергии. Реакции разрыва C51-C52, C57-C58, C59-C61 и C46-C49 можно изобразить следующим образом:

Схема 38.



При этом образуется метильный радикал и частица с молекулярной формулой  $C_{48}H_{51}N_2O_{10}$ . Исключением является разрыв связи C24-C26. В данном случае происходит еще разрыв водородной связи N27...H62 при расстоянии 2,4 Å и образуется частица  $\cdot CH_2 - NH_2$ :

Схема 39.



Процесс разрыва связей в остоле, несомненно, требует более высокой энергии диссоциации, профили разрыва связей C1-C2, C1-C9, C12-C14, C19-C22, C21-C22, C4-C6, C7-C8, C7-C9 имеют схожие монотонно возрастающие траектории (Рисунок 55), характерные для начальной стадии термического разложения, в результате не образовывался стабильный продукт, и снижения энергии не происходило. В случае с остальными реакциями (C1-C3, C17-C18) наблюдается тенденция к снижению энергии, это связано с тем, что атомы находились ближе к периферии и перегруппировки происходят с большей вероятностью. При этом промежуточные продукты данных реакций термодинамически менее стабильны.

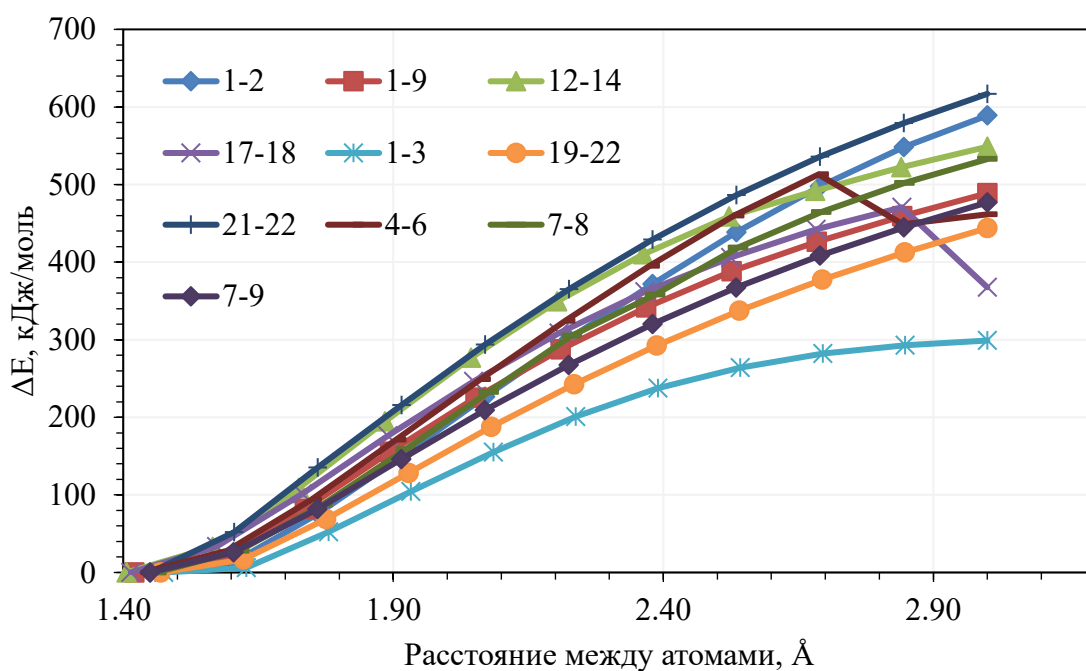
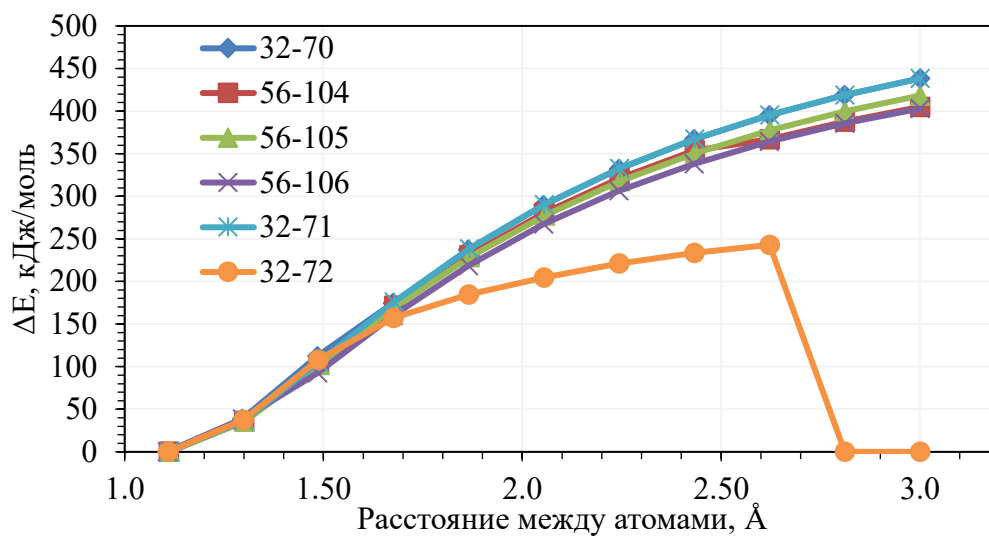


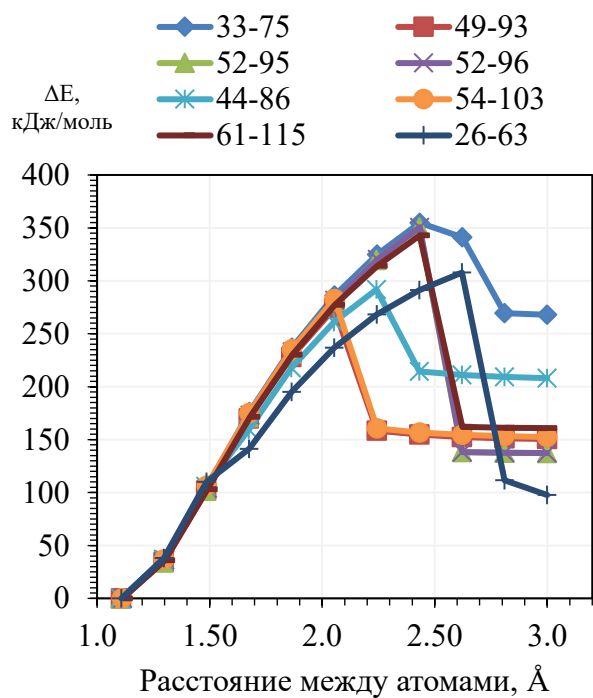
Рисунок 55 – Энергетические профили разрывов связей C-C в остоле

Кривые, полученные при расчёте деструкции C-H связей в метоксильных заместителях, имеют монотонно возрастающий характер (Рисунок 56а).

А



Б



В

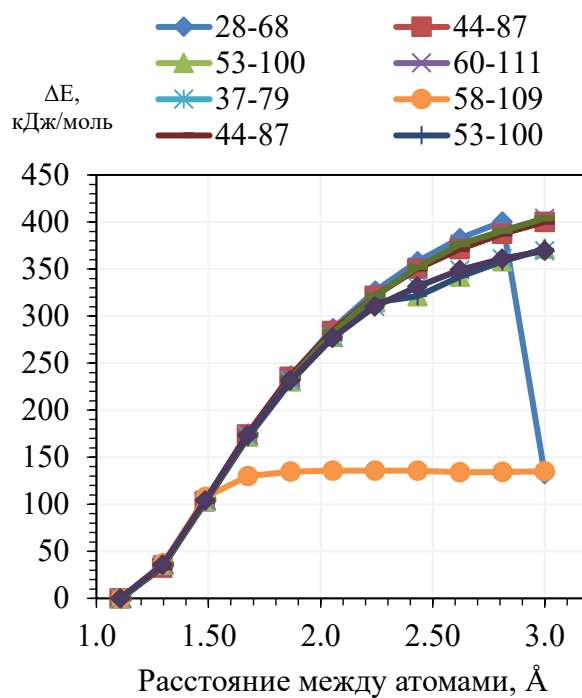


Рисунок 56 – Энергетические профили разрывов связей С-Н между атомами, входящими в состав метокси-группы (А), метильной группы с образованием молекулы водорода (Б) и без образования молекулы водорода (В)

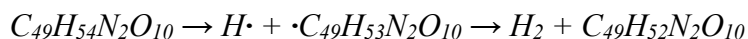
Профили кривых для углерод-водородных связей, при одном и том же атоме углерода С32-Н71 и С32-Н70 полностью совпадают, что говорит о том, что влияние окружения при деструкции в данных условиях достаточно невелико, в общем случае реакции можно описать как:

Схема 40.



Результаты разрыва С-Н связей разнородны, если углерод не имеет связи с эфирной группой. В результате реакций разрывов связей С44-Н86, С49-Н93, С54 - Н103, С52 - Н95, С52 - Н96, С61 - Н115, С58 - Н109, С33-Н75 связей наблюдается также снижение энергии (Рисунок 56б), поскольку образуется стабильное соединение – молекула водорода:

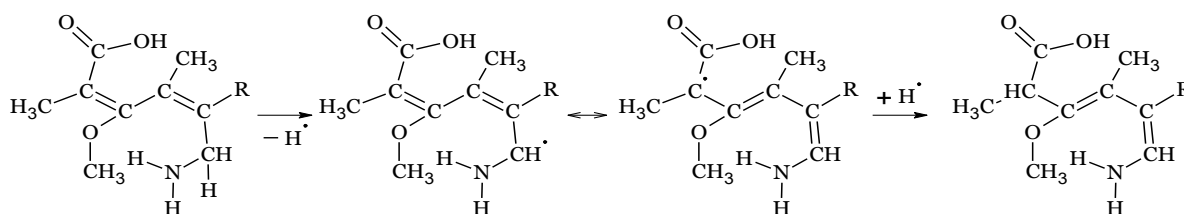
Схема 41.



В случае с отрывом атома Н75 от углерода С33, образовывалась связь Н75-Н66. То есть с водородом, оторванным от азота N27, который в свою очередь оторвал атом водорода Н62 от кислорода О23, и образовалась карбонильная связь при ароматическом кольце. В результате данная реакция дегидрирования дополнительно стабилизировалась миграцией двойных связей, поэтому ее снижение имеет не драматический, а плавный характер.

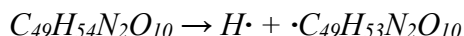
Разрыв связи С26-Н63 сопровождался образованием изомера исходной молекулы, но при этом снижалось количество π-р-сопряженных связей:

Схема 42.



Результаты расчетов разрывов связей С37-Н79, С53-Н100, С44-Н87, С60-Н111, представляли собой кривые схожего характера, при проведении разрыва стабильные продукты не образовывались, и поэтому данные кривые монотонно возрастают. Сформировалась пара радикалов:

Схема 43.



При разрыве связей С58-Н109, С28-Н68 происходила перегруппировка без образования радикалов, поскольку атомы Н109 и Н68 стремились образовать связь с азотом N5 в остоле. Это вызывало смену порядков связей и рекомбинационный эффект, приводящий к отсутствию радикалов. Получившаяся картина с системой двойных связей не соответствует представлениям

о  $\pi$ -системах полиароматических углеводородов, в связи с чем конечное состояние системы на 52,5 кДж выше, чем для начального состояния, что термодинамически менее выгодно.

Разрыв углерод-водородной связи при аминотильном радикале иллюстрирует график на рисунке 57.

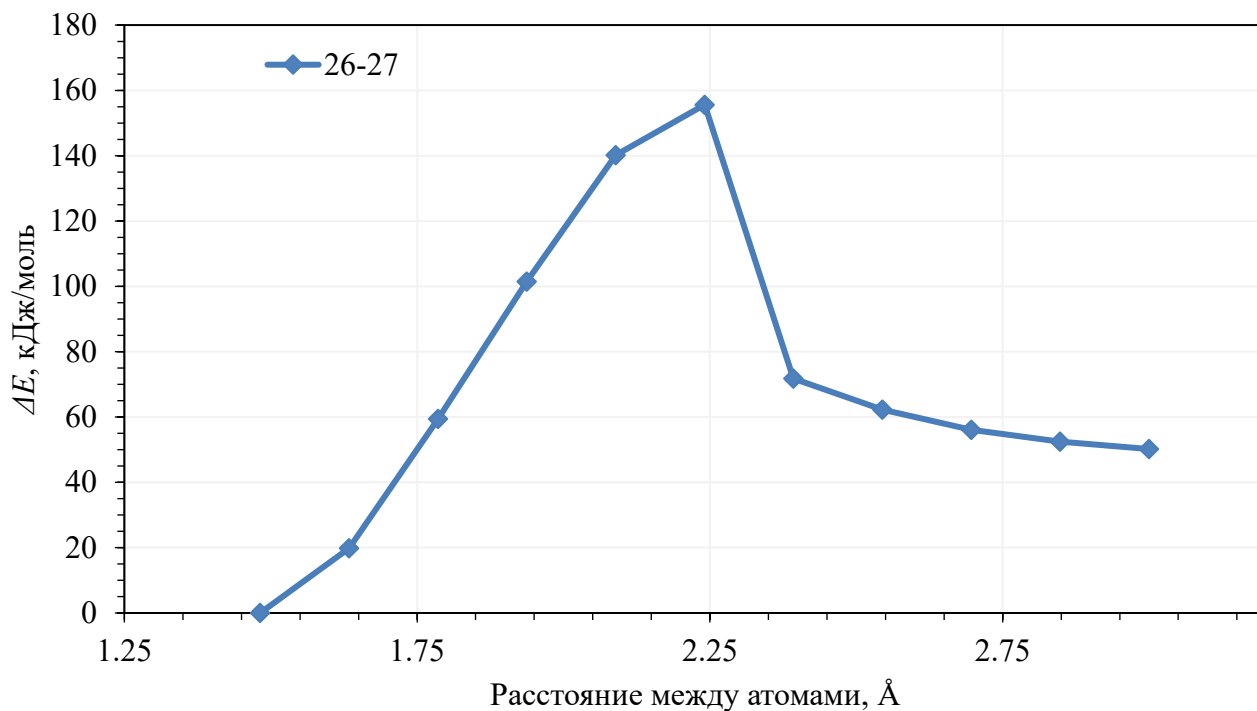
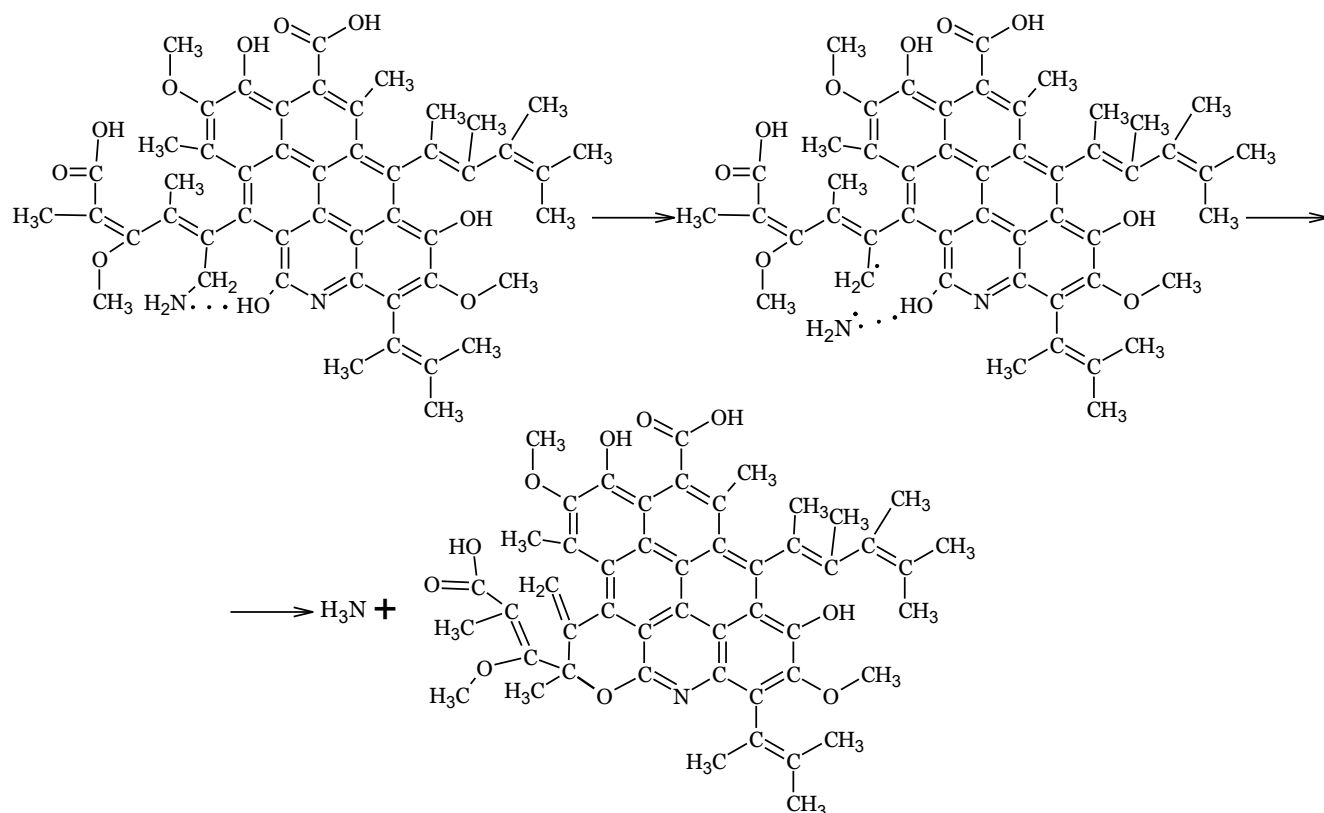


Рисунок 57 – Энергетический профиль процесса разрыва связи C-N между атомами, входящими в состав аминотильного радикала C26-N27

Данный процесс примечателен тем, что атом углерода соседствует с электроотрицательным атомом азота. Однако, данный факт не оказал сильного влияния, и был образован продукт с  $\pi$ - $p$ -сопряжением (C26-N27).

При разрыве связи C26-N27 образуется молекула аммиака. Это происходит благодаря отделению водорода H62 от гидроксильной группы O23 - H62, с которой атом азота N27 связан водородной связью:

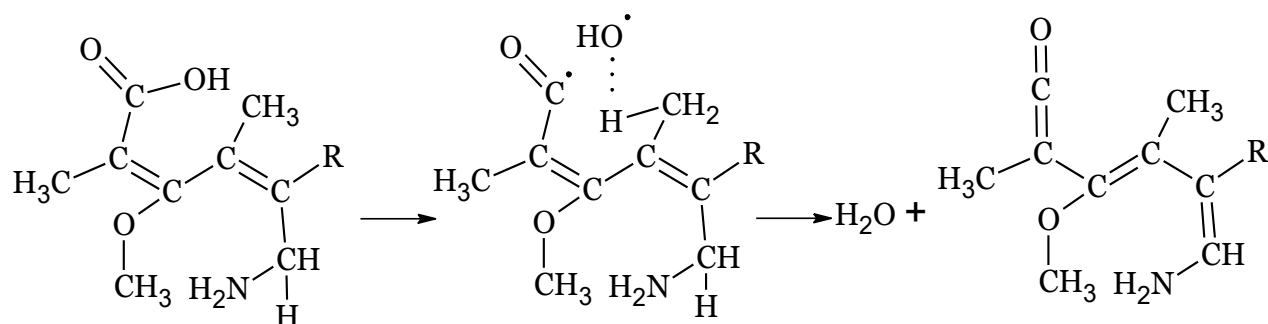
Схема 44.



Разрыв карбоксильной связи с выделением гидроксильного радикала был рассмотрен на примере процессов разрыва связей C3-O23 и C34-O36 (Рисунок 58).

Разрыв C34 и O36 можно проиллюстрировать следующим образом:

Схема 45.



Данные процессы описываются схожим образом в начале разрыва. Далее деструкция C34 и O36 атомов происходила при меньших энергетических затратах, поскольку в данном случае гидроксигруппа находилась при карбоксильной функциональной группе, отрыв сопровождался появлением водородной связи O36...H73. В итоге взаимодействия образовалась молекула воды.

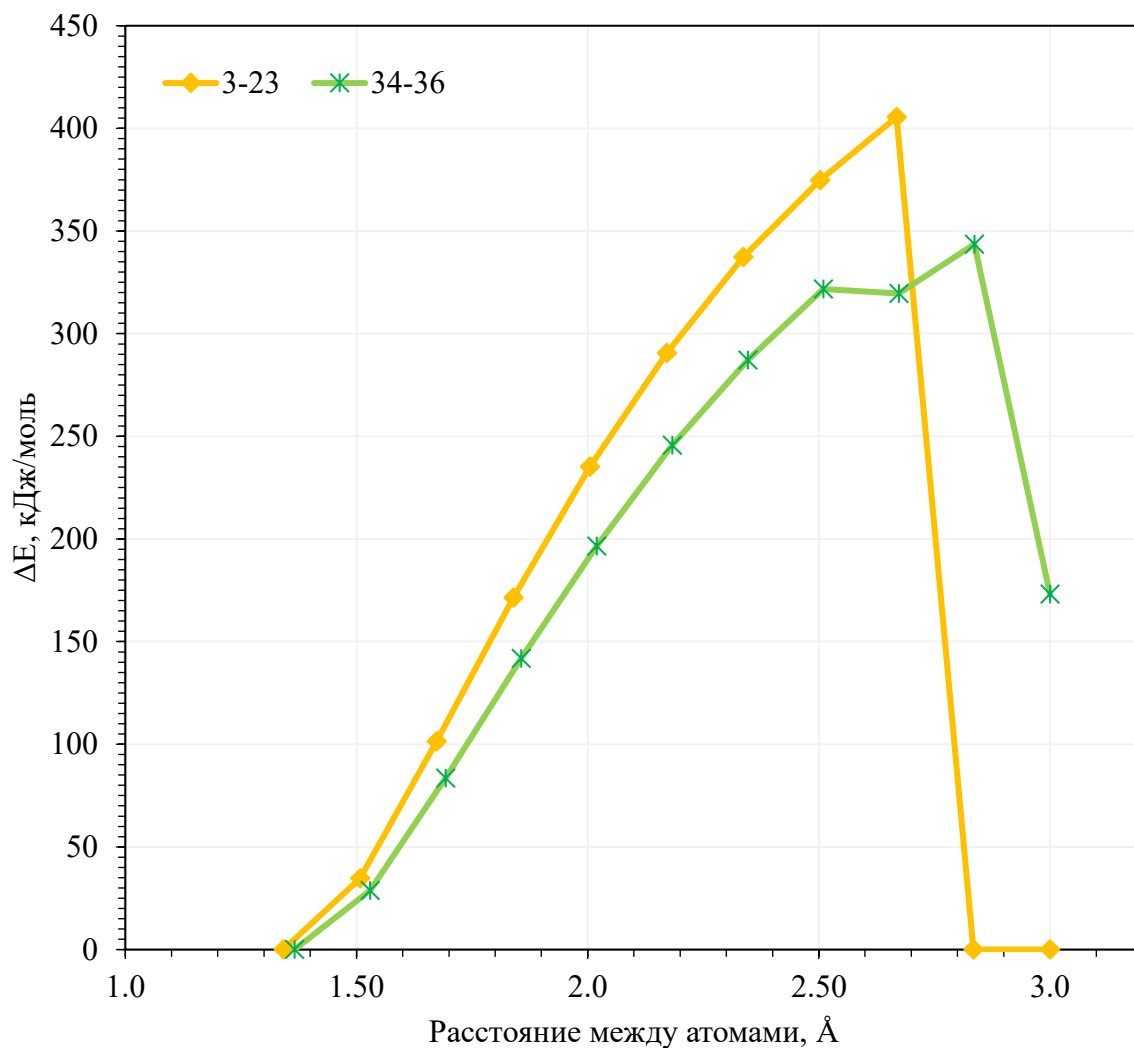
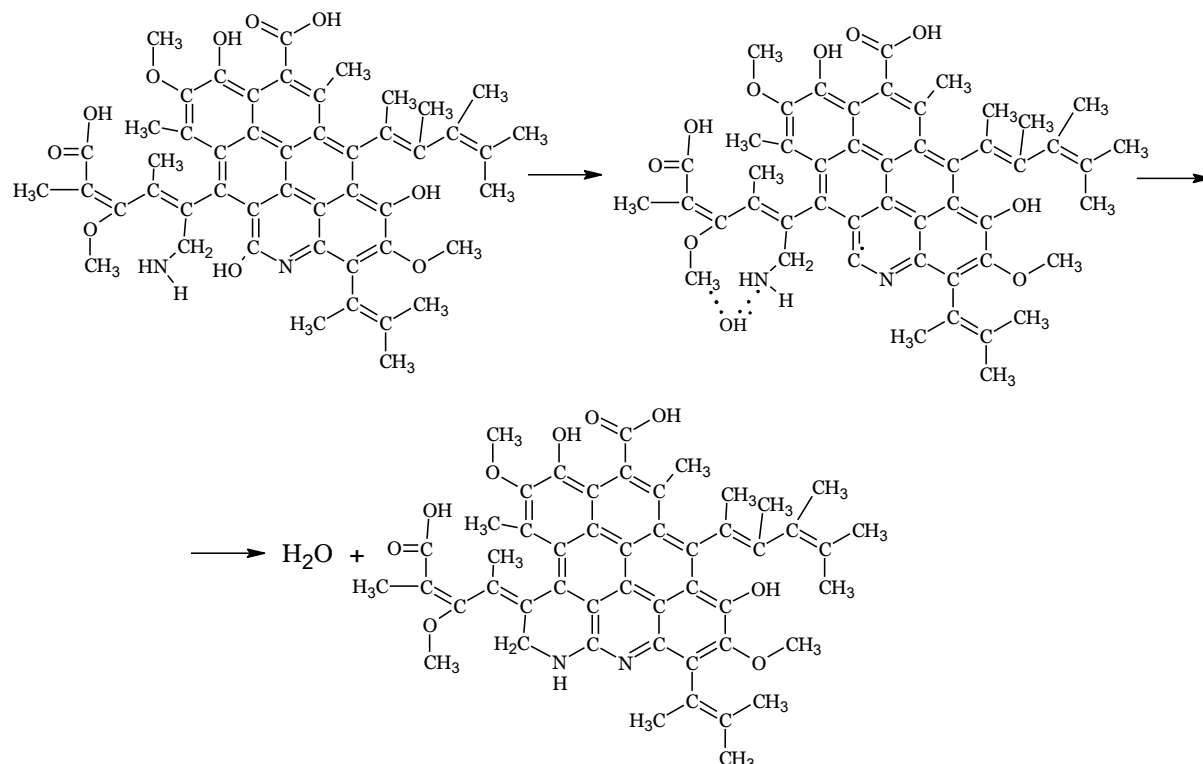


Рисунок 58 – Энергетические профили разрывов связей C-OH между остовом и гидроксильной группой (желтым) и углеродом, входящим в состав карбоксильной группы (зелёным)

Разрыв C3-O23 происходил с образованием более стабильного продукта, чем исходный, что говорит об энергетической выгоде данного процесса. Образующийся  $\cdot\text{OH}$  радикал стабилизируется двумя водородными связями N27...H62 и O23...H72, и далее происходит отрыв H66 от атома N27 с образованием воды, а атом азота формирует гетероцикл, присоединяясь к атому C3:

Схема 46.



Несмотря на то, что атомы Н65 и Н66 присоединены к одному и тому же атому азота N27, кривые, описывающие разрыв связей N-H, различны по своему характеру (Рисунок 59).

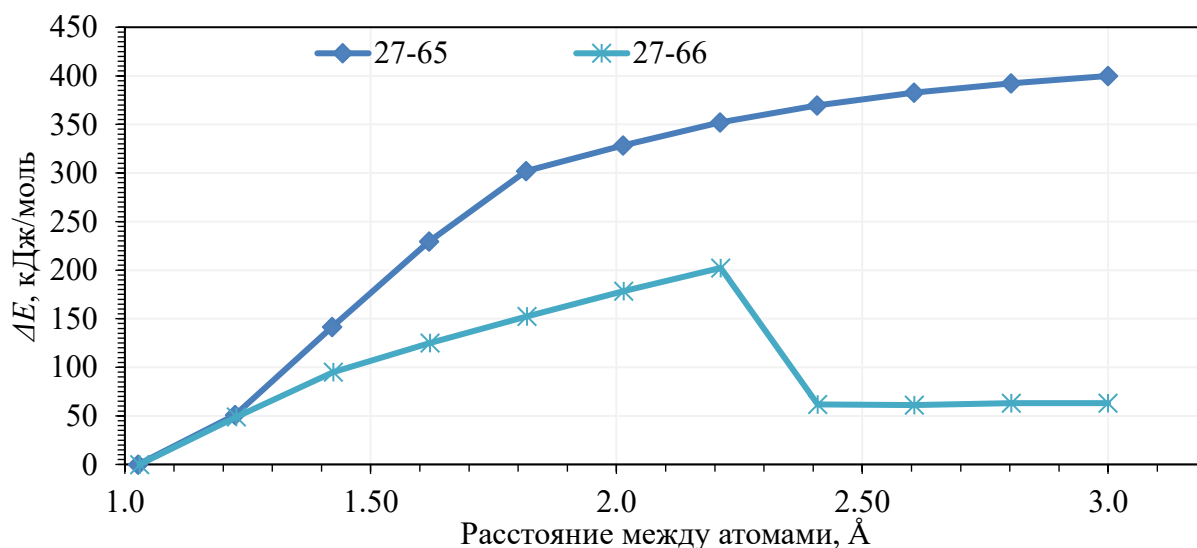
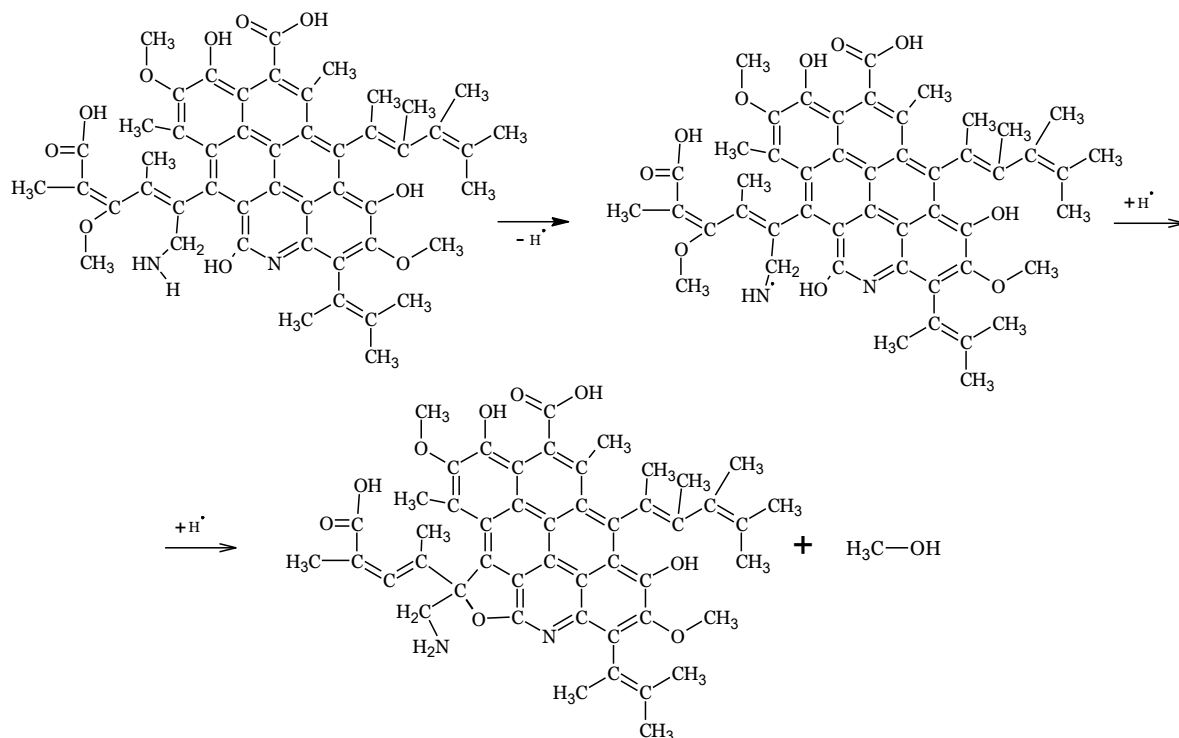


Рисунок 59 – Энергетические профили разрывов связей N-H между атомами, входящими в состав аминогруппы -NH<sub>2</sub>

Отличие объясняется тем, что при разрыве связи N27-H66 происходило образование стабильного продукта. Ведущую роль в данном случае играло положение атома водорода

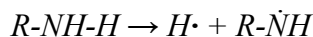
относительно атома кислорода O31. В процессе отдаления атома 66 от атома 27 происходило образование водородной связи H66...O31, благодаря чему впоследствии происходила перегруппировка, и H66 переходил к атому O31, а к атому азота N27 переходил H62 от гидроксильной группы с O23. Впоследствии происходила перегруппировка связей, и O23 соединялся с C24, а от C29 удалялся атом кислорода O31. В результате – образовалась молекула этилового спирта и пятичленный гетероцикл с кислородом O23.

Схема 47.



Напротив, поскольку H65 не так близко расположен в данной модельной конформации, то отрыв водорода от N27 проходит без образования стабильных продуктов:

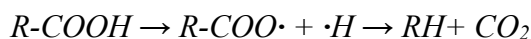
Схема 48.



Таким образом, на механизм реакции оказывает сильное влияние большое количество полярных функциональных групп в компонентах торфа.

Разрыв связи O43-H84 сопровождался реакцией декарбоксилирования, в связи с чем образовался более термодинамически стабильный органический продукт и углекислый газ (Рисунок 60). Отщепленный водород H84 заместил углерод карбоксильной группы C41:

Схема 49.



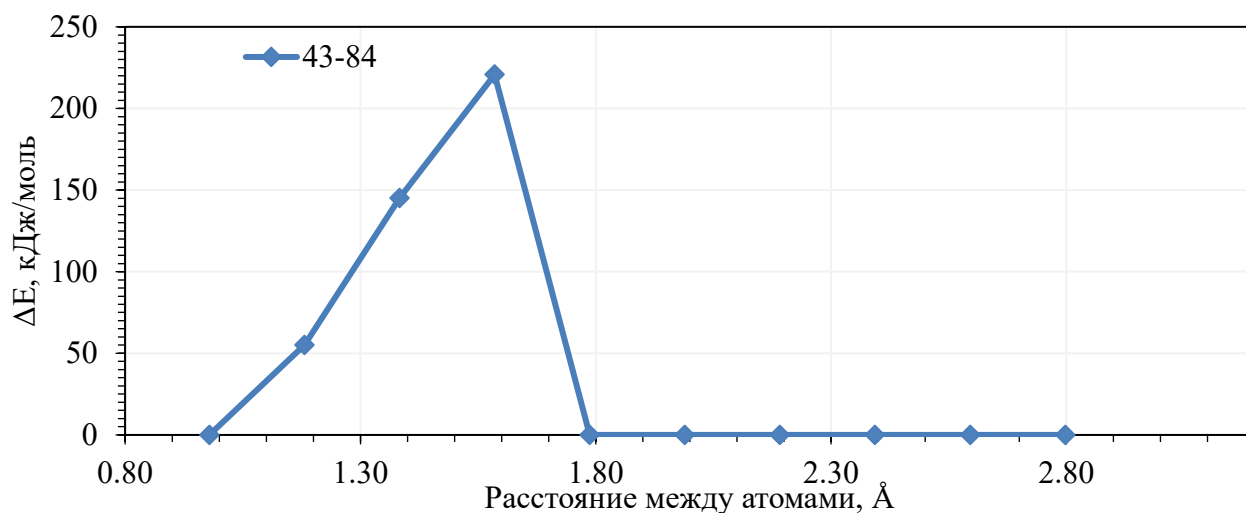
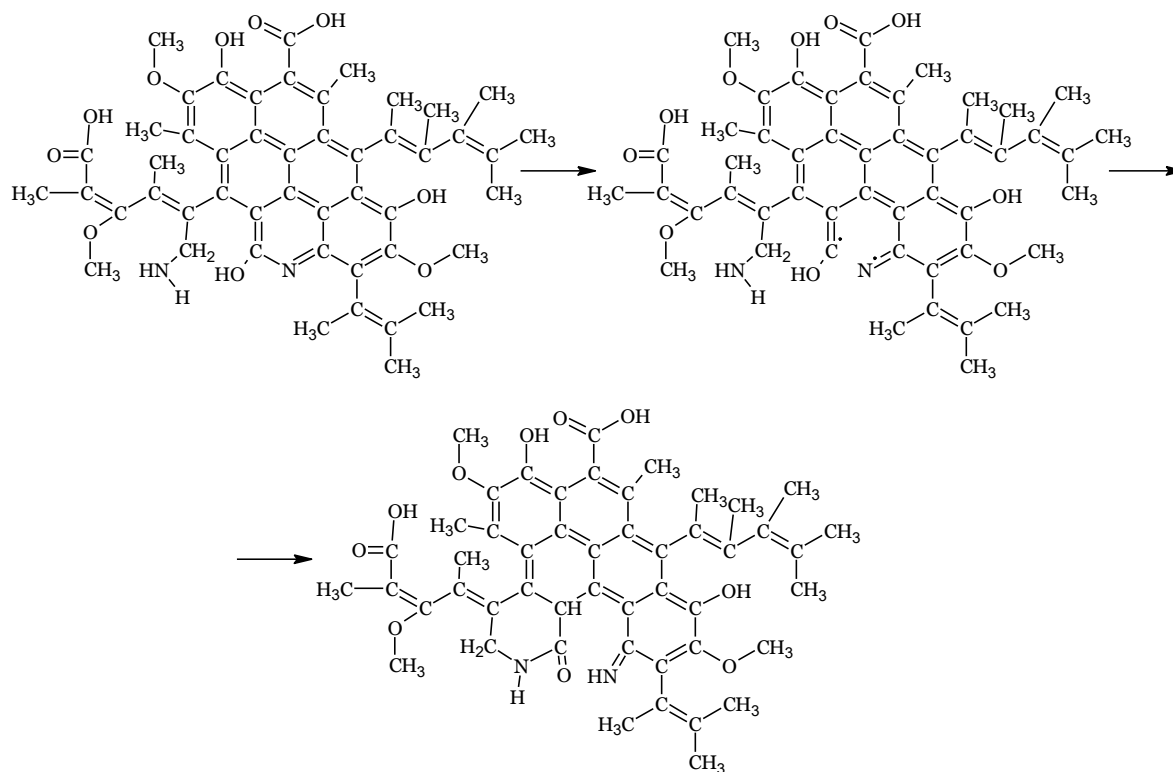


Рисунок 60 – Энергетический профиль процесса разрыва связи О-Н между атомами, входящими в состав карбоксильной группы -COOH

Реакции разрыва C-N связей в остане также имели высокий энергетический барьер (Рисунок 61). Разрыв связи C3-N5 приводил к перегруппировке и формированию цикла с азотом N27:

Схема 50.



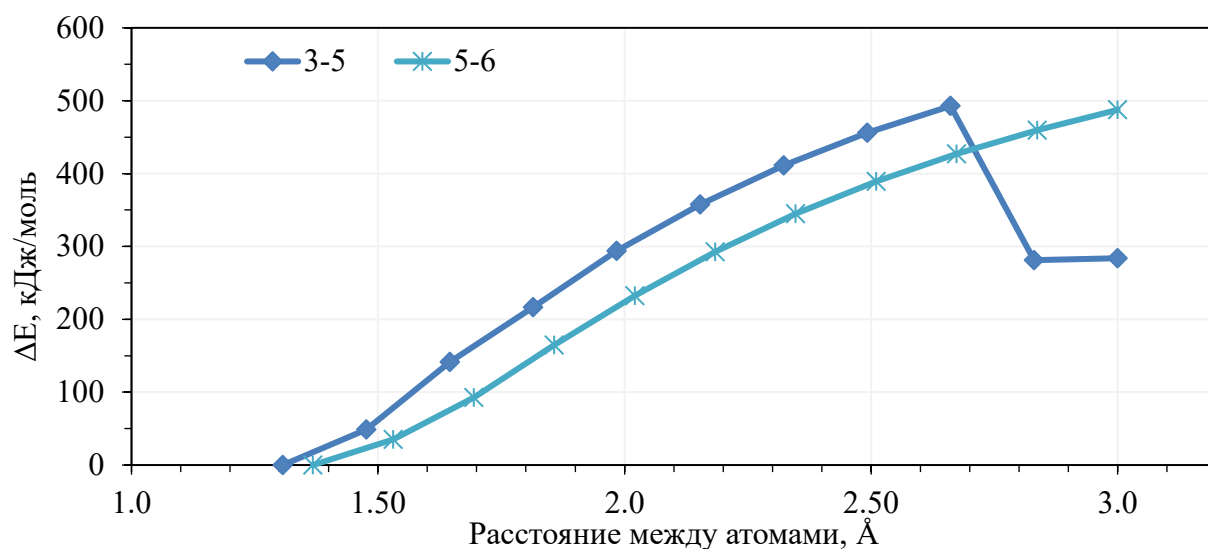


Рисунок 61 – Энергетические профили разрывов связей C-N связей в остоле ГК по И.Д. Комиссарову

На основании выполненных расчетов были определены ключевые точки для последующего вычисления параметров потенциалов Морзе (Рисунок 62).

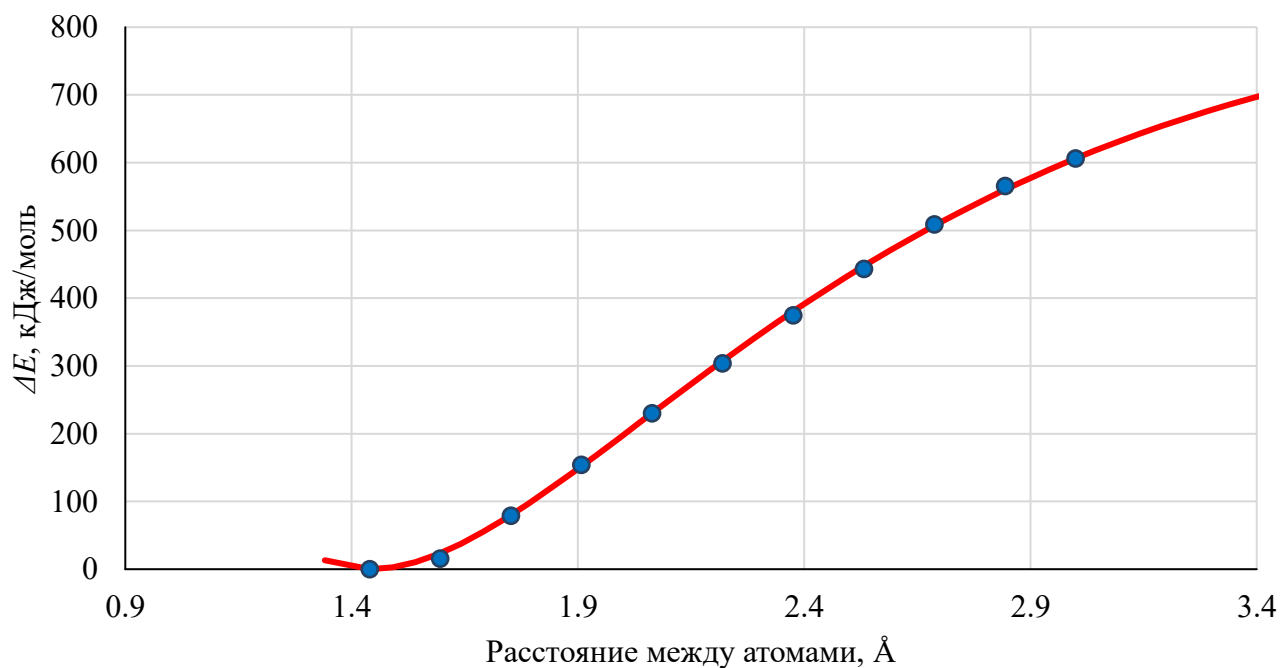


Рисунок 62 – График зависимости энергии от расстояния между атомами C8-C14, рассчитанный на основе релаксированного сканирования (синие точки) и потенциалом Морзе (красная кривая)

Красными линиями отмечены значения  $D$  и  $R_e$  для вертикальной и горизонтальной линий соответственно. На приведенном графике видно совпадение полученных данных с достаточно высокой точностью (стандартное отклонение для равновесной длины связи равно 0,018 Å).

Результаты расчетов параметров для потенциала Морзе были усреднены и представлены в таблице сравнения (Таблица 15). По результатам расчетов было определено, что энергия диссоциации в молекуле ГК по И. Д. Комиссарову в среднем увеличивается в ряду: О-Н < С<sub>ал</sub>-О (с алифатическим углеродом) < N-H < С<sub>сопр</sub>-О (с сопряженным углеродом) < С<sub>ар</sub>-С (между остовом и периферией) < С-Н < С<sub>сопр</sub>-С<sub>ал</sub> (между сопряженным и несопряженным углеродом) < С<sub>ар</sub>-О (между остовом и периферией) < С-N < С<sub>сопр</sub>-С<sub>сопр</sub> (между сопряженными в периферии) < С<sub>ал</sub>-С<sub>ал</sub> (между алифатическими) < С=О < С<sub>ар</sub>-С<sub>ар</sub> (в остове). Таким образом, наиболее лабильные связи в молекуле ГК между водородом с кислородом.

Наиболее прочными являются связи в ароматическом остове, в связи с этим образование полициклических ароматических соединений и процессы коксования ГК будут происходить в процессе пиролиза.

ГК по И.Д. Комиссарову содержит в своём остове атом азота, в связи с этим в процессе коксования будут образовываться гетерополициклические ароматические углеводороды с атомами азота. Аналогичная ситуация наблюдается для структур ГК по Д.С. Орлову. Твердый продукт химических реакций представляет собой перспективное сырье для синтеза искусственного графита, кокса и углеродных сорбентов. В контексте современных технологий переработки и утилизации отходов, данный материал демонстрирует значительный потенциал в качестве исходного компонента в процессах карбонизации и графитизации. Тем не менее, поскольку ГК и ФК являются ценным сырьем для получения удобрений, то целесообразнее проводить их предварительную экстракцию из торфа для уменьшения гетерополиконденсатов в УО и оптимизации технологии.

Таблица 15 – Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при удлинении различных связей  
ГК по И. Д. Комиссарову

| Тип связи                            | Среднее значение |       |                  | Медианное значение $D_e$ , кДж/моль | Максимальное значение $D_e$ , кДж/моль | Минимальное значение $D_e$ , кДж/моль |
|--------------------------------------|------------------|-------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
|                                      | $R_e$ , Å        | $a$   | $D_e$ , кДж/моль |                                     |                                        |                                       |
| О-Н                                  | 1,010            | 2,666 | 238,22           | 174,60                              | 399,15 (O36-H76)                       | 105,64 (O23-H62)                      |
| С <sub>ал</sub> -О                   | 1,451            | 2,334 | 251,44           | 239,54                              | 282,09 (O55-C56)                       | 232,78 (O31-C32)                      |
| Н-Н                                  | 0,905            | 2,272 | 328,46           | 328,46                              | 404,51 (N27-H65)                       | 252,54 (N27-H66)                      |
| С <sub>сопр</sub> -О                 | 1,374            | 2,017 | 341,27           | 328,42                              | 412,49 (C34-O36)                       | 283,03 (C29-O31)                      |
| С <sub>ар</sub> -С                   | 1,533            | 2,074 | 346,07           | 361,38                              | 456,21 (C17-C57)                       | 232,62 (C20-C45)                      |
| С-Н                                  | 1,522            | 1,846 | 380,18           | 347,48                              | 460,52 (C59-C60)                       | 331,18 (C45-C47)                      |
| С <sub>сопр</sub> -С <sub>ал</sub>   | 1,109            | 1,842 | 403,87           | 412,04                              | 550,4 (C56-H106)                       | 228,39 (C37-H78)                      |
| С <sub>ар</sub> -О                   | 1,383            | 2,096 | 422,40           | 446,86                              | 505,03 (C3-O23)                        | 260,25 (C11-O38)                      |
| С-N                                  | 1,364            | 1,891 | 464,22           | 494,27                              | 665,35 (N5-C6)                         | 233,2 (C26-N27)                       |
| С <sub>сопр</sub> -С <sub>сопр</sub> | 1,434            | 1,863 | 495,27           | 437,41                              | 825,77 (C46-C49)                       | 190,55 (C24-C26)                      |
| С <sub>ал</sub> -С <sub>ал</sub>     | 1,438            | 1,504 | 569,01           | 453,41                              | 811,12 (C45-C46)                       | 442,73 (C25-C28)                      |
| С=О                                  | 1,442            | 1,596 | 643,83           | 588,45                              | 868,97 (C2-C10)                        | 333,85 (C1-C3)                        |
| С <sub>ар</sub> -С <sub>ар</sub>     | 1,221            | 2,032 | 789,33           | 789,33                              | 879,22 (C41-O42)                       | 699,73 (C34-O35)                      |

#### Заключение к Главе 4

Рассмотрены варианты начальной стадии деструкции компонентов торфа. Рассчитаны геометрические параметры компонентов торфа (ФК, ГК, ЦЛ). Методы BP86, B3LYP-D3, B3LYP/6-31G\* привели к сопоставимым результатам. Наименьшие вычислительные затраты достигнуты для метода BP86/def2-SVP, что позволяет считать его оптимальным для моделирования крупных систем. Поэтапная оптимизация молекулы ЦЛ (от мономера глюкозы до полимера) подтвердила линейную зависимость энергии и дипольного момента от числа звеньев. Расчетная структура ФК демонстрирует неплоское строение из-за  $sp^3$ -гибридизации атомов (C3, C4, C14) и наличия кислорода в цикле (O21). Представленный алгоритм демонстрирует свою эффективность в моделировании процессов разложения различных гуминовых соединений. Показано, что первичным процессом является распад периферийных связей ГК и ФК с образованием радикалов  $H\cdot$ ,  $HO\cdot$  или  $HO\dot{C}=O$  и радикального продукта остова. Во время второй стадии процесса чаще всего происходит образование молекулярного водорода, воды или углекислого газа соответственно. Наиболее лабильными в ГК торфа являются связи с водородом (N-H, O-H), в ФК – связи между алифатическими атомами углерода (219 кДж/моль), в ЦЛ – связи, отвечающие за разрыв O-H связи и деполимеризацию (338 и 346 кДж/моль соответственно). Данные реакции по своему энергетическому барьеру превышают пороговое значение в 84 кДж/моль, что говорит о подходящих условиях ускорения протекания реакций при МВ излучении.

Описаны механизмы инициирования термической деструкции компонентов торфа. Подтверждена ключевая роль  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения, водородных связей и гликозидных мостиков в обеспечении их стабильности. Полученные данные согласуются с литературными экспериментальными результатами и открывают пути для оптимизации процессов переработки торфа и других целлюлозосодержащих материалов в энергоносители, сорбенты и другие химические продукты.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено влияние мощности МВ-излучения на фракционный состав продуктов пиролиза торфа. Определено, что мощность 500 Вт является оптимальной для лабораторной экспериментальной установки. Было выявлено, что высокая скорость переработки оказывает существенное воздействие на распределение и миграцию продуктов реакции, что имеет важное значение для оптимизации технологических процессов и повышения эффективности химических превращений.

2. Впервые проведена верификация комбинированного квантово-химического подхода для описания структур и начальных стадий термолиза высокомолекулярных компонентов торфа. Методом релаксированного сканирования построено более 300 профилей потенциальной энергии для разрыва связей в фульвовых кислотах, гуминовых кислотах и целлюлозе.

3. Созданы и зарегистрированы программы для обработки результатов квантово-химических расчетов для выходных текстовых файлов, полученных в результате работы программы ORCA.

4. С использованием аппроксимации потенциалом Морзе по начальным точкам релаксационного сканирования впервые рассчитаны энергии диссоциации для различных типов связей. Установлены ряды лабильности: для гуминовых кислот слабыми являются связи С-О, О - Н, N-H; для фульвовых кислот — связи между ароматическим и неароматическим углеродом и С-О; для целлюлозы — связи, ответственные за деполимеризацию и дегидратацию.

5. Впервые предположен двухстадийный характер начальных стадий термолиза этих соединений. Показано, что первичный гомолитический разрыв связей (О-Н, С-Н, С-С, С-О) может привести к образованию радикалов ( $\text{H}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\cdot\text{COOH}$ ). Вторичные реакции этих радикалов с исходными молекулами ведут к образованию стабильных продуктов  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , что подтверждается характерным спадом на потенциальных кривых.

**Список сокращений**

МВ – микроволновый.

КХ – квантово-химический.

ЭМИ – электромагнитное излучение.

ИК – инфракрасный.

DFT – density functional theory.

МО ЛКАО – молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей.

ПС – переходное состояние.

НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения.

ИЖ – ионная жидкость.

ГРФ – граница раздела фаз.

МД – молекулярная динамика.

УО – углеродистый остаток.

ММА – метилметакрилат.

ТЕМПО – 2,2,6,6-Тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил.

ДАК – динитрил азобисизомасляной кислоты.

ПММА – полиметилметакрилат.

ФК – фульвовая кислота.

ГК – гуминовая кислота.

ФПЕ – фенилпропановые единицы.

НМС – низкомолекулярные соединения.

ППЭ – поверхность потенциальной энергии.

ЭВМ – электронная вычислительная машина.

КН – колбагреватель.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ  
«Unnevod v1»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
о государственной регистрации программы для ЭВМ  
**№ 2024616769**

**«Программа Unnevod v1»**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук» (ИПФ РАН) (RU)*

Авторы: *Ананичева Светлана Андреевна (RU), Зеленцов Сергей Васильевич (RU), Алыева Алиса Биняминовна (RU), Крапивницкая Татьяна Олеговна (RU), Глявин Михаил Юрьевич (RU), Песков Николай Юрьевич (RU)*

Заявка № **2024615201**  
Дата поступления **12 марта 2024 г.**  
Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ **25 марта 2024 г.**



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности



Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ  
«Morse v1»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО  
о государственной регистрации программы для ЭВМ  
№ 2025666987

Morse v1

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук» (RU)*

Авторы: *Ананичева Светлана Андреевна (RU), Зеленцов Сергей Васильевич (RU), Алыева Алиса Биняминовна (RU), Крапивницкая Татьяна Олеговна (RU), Глявин Михаил Юрьевич (RU)*

Заявка № 2025664089  
Дата поступления 28 мая 2025 г.  
Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ 01 июля 2025 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности



Ю.С. Зубов

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Патент на изобретение



### Список литературы

1. Прокофьева Л.М. Торф [Электронный ресурс] статья /Л.М. Прокофьева, А.В. Арзамазова, Р.Р. Кинжае// – М.: Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал.–2024. - 1 с. -URL: <https://bigenc.ru/c/torf-6ea849/references> (дата обращения 25.03.2024).
2. Гревцев Н.В. Занимательно о торфе / Н.В. Гревцев, А.Н. Сёмин, И.Н. Гревцева. – М.: Фонд «Кадровый резерв».–2020. – 192 с.
3. Геологический словарь. 1-е изд. / под ред. К.Н. Паффенгольц– М.: Недра. 1973.–Т. 1. – 936 с.
4. Иванова Э.С. Верховой торф, его характеристики и актуальные способы использования / Э.С. Иванова // Наука через призму времени. —2018. — Т. 2 —№ 11. С. 13–15.
5. Чухарева Н. В. Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот / Н. В. Чухарева, Л. В. Шишмина, С. Г. Маслов, В. П. Стригуцкий // Химия растительного сырья. – 2003. – № 2. – С. 49 – 54.
6. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ. / Д.С. Орлов – М.: Наука. 1993. 18–26 с.
7. Лукошко Е.С. Изменения состава лигнина в процессе торфообразования / Е.С. Лукошко, Н.И. Бамбалов, Т.П. Смычник // ХТТ. –1979. –Т. 3. – С. 144–151.
8. Бамбалов Н.Н. Изменение элементного состава лигнина в процессе гумификации / Н.Н. Бамбалов // Почвоведение. –2011. –Т. 10. – С. 1193–1200.
9. Atalla R.H. The Structures of Cellulose / R.H. Atalla // MRS Proceedings. –1990. –V. 197. – P. 89.
10. Яконовская Т.Б. Мировой рынок торфа: экспорт российского торфа (часть 2) / Т.Б. Яконовская // Вестник ТвГТУ. Серия: Науки об обществе и гуманитарные науки. –2023. – Т. 1. –№ 32. –С. 60–74.
11. Содержание биогенных микро- и макроэлементов (Zn, Co, Cr, Na, Ca, Fe) в эвтрофной торфяной залежи / О. А. Голубина, И. А. Передерина, Е. Н. Тверякова [и др.] // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2020. – № 3(211). – С. 84-92.

12. Доценко В.В. Геологические и геохимические условия образования, классификация и свойства каустобиолитов. : учеб. пособие / В.В. Доценко; РГУ. – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, – 2001. – 37 с.
13. Губкин И. М. Учение о нефти / Акад. И. М. Губкин. // – М.: НКТП СССР, Гос. науч.-техн. нефт. изд-во. – 1932. – 443 с.
14. Tabakaev R.B. Experimental research of microwave pyrolysis of solid organic fuels / R.B. Tabakaev [и др.] // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. Tomsk Polytechnic University, Publishing House,–2022.–Т. 333, № 12. –С. 190–199.
15. Патраков Ю.Ф., Фёдорова Н.И. Характеристики горючего сланца и богхеда оленекского района Ленского бассейна / Ю.Ф. Патраков // ХТТ. – 2009. – № 3. – С. 3–8.
16. Арутюнов Т. В. Технология добычи, переработки и обогащения энергетического сырья Республики Коми. Основные свойства горючих сланцев и промышленное значение минеральной части горючих сланцев / Т. В. Арутюнов // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2017. – № 4. – С. 100-124.
17. Битуева, Э. Б. Природные Источники энергии / Э. Б. Битуева, И. К. Битуев, Е. П. Павлова // Теоретические и практические вопросы химической науки и технологий : Материалы международной конференции, посвященной 60-летию кафедры “Химия”, Улан-Удэ, 24 ноября 2022 года. – Улан-Удэ: Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 2022. – С. 70-77.
18. Федорова, Н. И. Физико-химические свойства антрацитов Кузбасса / Н. И. Федорова, В. Ю. Малышева, З. Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 3(145). – С. 41-47.
19. Korol I.S. Composition of the soluble organic matter of oil shale of boghead from the Taimylyrskoe deposit / I.S.Korol, V.V.Saveliev, A.K. Golovko // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya. —2017. —№ 9. —С. 6—14.
20. Инишева Л. И. Агрономическая природа торфа // Химия растительного сырья. 1998. Т. 4. С. 17–22.
21. Штин С. М. Применение торфа как топлива для малой энергетики // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2011. Т. 7. С. 82–96.
22. Gorkoltseva D. S., Kopanitsa N. O. Peat-vermiculite compositions for granulated material production // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta.

Journal of Construction and Architecture. Tomsk State University of Architecture and Building, 2021. Т. 23, № 5. С. 93–104..

23. Irtiseva K. и др. Processing of Latvian peat and waste coffee as a biocomposite material for the oil spill collection // Agronomy Research. Eesti Pollumajandusulikool, 2024. Т. 22, № 1. С. 146–156.
24. Foong S.Y. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions / S. Y. Foong, R. K. Liew, Y. Yang [и др]. // Chemical Engineering Journal. —2020. — Т. 389. — С. 124401.
25. Морозов О.Г. Микроволновые технологии в процессах переработки и утилизации бытовых полимерных отходов / О.Г. Морозов, Р.Р. Самигуллин, А.Р. Насыбуллин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. —2010. —Т. 12. —№ 4–3. —С. 580—582.
26. Сулейманова, З. Г. Биотехнологические способы активации дрожжей / З. Г. Сулейманова, Э. Ш. Исмаилов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2011. – № 2(21). – С. 158-162.
27. Khan N.R. Microwave mediated lipase-catalyzed synthesis of n-butyl palmitate and thermodynamic studies / N.R.Khan, V.K. Rathod // Biocatal Agric Biotechnol. —2020. —Т. 29. —С. 101741.
28. Mgbemena C.O. Accelerated microwave curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: A review of scientific challenges / C.O. Mgbemena // Compos Part A Appl Sci Manuf. – 2018. – Т. 115. – С. 88–103.
29. Шавшукова С. Ю. Применение микроволнового излучения в химии полимеров / С. Ю. Шавшукова, И. Н. Вихарева, Е. А. Удалова // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 116-120.
30. Belkhir K., Riquet G., Becquart F. Polymer Processing under Microwaves / K.Belkhir, G.Riquet, F.Becquart // Advances in Polymer Technology. –2022. –Т. 2022. –С. 1–21.
31. Motasemi F., Afzal M.T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique / F. Motasemi, M.T. Afzal // Renewable and Sustainable Energy Reviews. –2013. –Т. 28. –С. 317–330.
32. Kim Y. A perspective on biomass-derived biofuels: From catalyst design principles to fuel properties / Y. Kim [и др] // J Hazard Mater. –2020. –Т. 400. –С. 123198.

33. Yin C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production // *Bioresour Technol.* – 2012. – Т. 120. – С. 273–284.
34. Tsodikov M.V. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation / M.V. Tsodikov [и др.] // *Chemical Engineering Journal.* –2016. –Т. 292. –С. 315–320.
35. Mushtaq F., Mat R., Ani F.N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production / F. Mushtaq, R. Mat, F.N. Ani // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* –2014. –Т. 39. –С. 555–574.
36. Wang Y., Chen G.Y. A Review of Bio-Oil Production from Sewage Sludge / Y.Wang, G.Y. Chen // *Adv Mat Res.* –2013. –Т. 864–867. –С. 1909–1918.
37. Beneroso D. Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production: Scalable processing concepts / D. Beneroso [и др.] // *Chemical Engineering Journal.* –2017. –Т. 316. –С. 481–498.
38. Arpia A.A. Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: A comprehensive review / A.A. Arpia [и др.] // *Chemical Engineering Journal.* –2021. Т. 403.–С. 126233.
39. Патент на полезную модель № 163234 U1 Российская Федерация, МПК C10J 3/72, C01B 3/24. реактор пиролиза для получения синтез-газа : № 2015152174/05 : заявл. 04.12.2015 : опубл. 10.07.2016 / М. О. Тарасов ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью “Вятская угольная компания”.
40. Lee M.K. Spatial planning and optimisation for virtual distribution of BioCNG derived from palm oil mill effluent to meet industrial energy demand / M.K. Lee [и др.]// *Renew Energy.* –2019.–Т. 141.–С. 526–540.
41. Krapivnitckaia T. и др. Theoretical and Experimental Demonstration of Advantages of Microwave Peat Processing in Comparison with Thermal Exposure during Pyrolysis // *Processes.* 2023. Т. 12, № 1. С. 92.
42. Domínguez A. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating / A. Domínguez [и др.]// *Bioresour Technol.* –2006.–Т. 97, № 10.–С. 1185–1193.
43. Kan T. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters / T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* –2016.–Т. 57.–С. 1126–1140.
44. Li J. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review / J. Li [и др.]// *Biomass Bioenergy.* –2016.–Т. 94.–С. 228–244.

45. Borges F.C. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent / F.C. Borges [и др.]// *Bioresour Technol.* –2014.–Т. 156.–С. 267–274.
46. Zhang J. Production of carbon nanotubes on bio-char at low temperature via microwave-assisted CVD using Ni catalyst / J. Zhang [и др.]// *Diam Relat Mater.*–2019.–Т. 91. –С. 98–106.
47. Tshoko S. и др. Electrochemical and biosensing applications of biochar and biochar-based composites // *Frontiers in Sensors.* 2025. Т. 6.
48. Обоснование оптимального варианта установки с СВЧ-энергоподводом для термообработки вторичного мясного сырья / Е. В. Воронов, Г. В. Новикова, С. А. Суслов [и др.] // *Вестник НГИЭИ.* – 2024. – № 1(152). – С. 41-58.
49. Веденькин, Д. А. Модель конвейерного способа переработки веществ при помощи СВЧ-нагрева / Д. А. Веденькин, А. З. Халиков, Р. Р. Хабибуллин // *Инженерный вестник Дона.* – 2018. – № 2(49). – С. 50.
50. Патент № 2737007 С1 Российская Федерация, МПК H05B 6/64. комплекс для микроволнового пиролиза органических материалов : № 2020121462: заявл. 29.06.2020 : опубл. 24.11.2020 / Н. Ю. Песков, Т. О. Крапивницкая, Д. И. Соболев [и др.].
51. Kappe C.O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis / C.O. Kappe // *Angewandte Chemie International Edition.*–2004.–Т. 43, № 46. –С. 6250–6284.
52. Моделирование процесса пиролиза прямогонного бензина с использованием генетического алгоритма / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, Д. В. Арапов, С. С. Саввин // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий.* – 2015. – № 3(65). – С. 79-84.
53. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов / Ф. А. Самедов, А. Ю. Морозов, Н. А. Самойлов, Т. Р. Просочкина // *Нефтехимия.* – 2019. – Т. 59, № 2. – С. 143-151.
54. Салимгареев, Р. Р. Моделирование процесса пиролиза в CHEMCAD / Р. Р. Салимгареев, С. В. Рачковский // *Вестник Технологического университета.* – 2016. – Т. 19, № 12. – С. 132-134.
55. Пиролиз жидкого гексадекана в условиях селективного нагрева катализатора СВЧ-излучением / Е. И. Удалов, В. А. Болотов, Ю. Ю. Танашев [и др.] // *Теоретическая и экспериментальная химия.* – 2010. – Т. 46, № 6. – С. 370-377.

56. Luo J. Effect of different ash/organics and C/H/O ratios on characteristics and reaction mechanisms of sludge microwave pyrolysis to generate biofuels / J. Luo [и др.] // *Waste Management*.—2020.—Т. 117. —С. 188–197.
57. Технология получения биодизельного топлива с использованием гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева / Д. С. Дворецкий, С. А. Нагорнов, А. А. Ермаков, С. В. Неизвестная // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского*. – 2012. – № S2(39). – С. 136-143.
58. Молодцова М. А. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности (обзор) / М. А. Молодцова, Ю. В. Севастьянова // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 2017. – № 2(356). – С. 173-187.
59. Kempe K. Microwave-Assisted Polymerizations: Recent Status and Future Perspectives / K. Kempe, C.R.Becer, U.S. Schubert // *Macromolecules*.—2011.—Т. 44, № 15. —С. 5825–5842.
60. Kappe C.O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis: highlights from the 2004–2008 literature / C.O. Kappe, D. Dallinger // *Mol Divers*.—2009.—Т. 13, № 2. —С. 71–193.
61. de la Hoz A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects / A. de la Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno // *Chem. Soc. Rev.*—2005.—Т. 34, № 2. —С. 164–178.
62. Díaz-Ortiz Á., Prieto P., de la Hoz A. A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis / Á. Díaz-Ortiz, P. Prieto, A. de la Hoz // *The Chemical Record*.—2019.—Т. 19, № 1. —С. 85–97.
63. Kappe C.O. Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality? / C.O.Kappe, B.Pieber, D. Dallinger // *Angewandte Chemie International Edition*.—2013.—Т. 52, № 4. —С. 1088–1094.
64. Tao Y. Do non-thermal effects exist in microwave heating of glucose aqueous solutions? Evidence from molecular dynamics simulations / Y. Tao [и др.] // *Food Chem*.—2022.—Т. 375. —С. 131677.
65. Obermayer D. Microwave Chemistry in Silicon Carbide Reaction Vials: Separating Thermal from Nonthermal Effects / D. Obermayer, B. Gutmann, C.O. Kappe // *Angewandte Chemie International Edition*.—2009.—Т. 48, № 44. —С. 8321–8324.

66. Dudley G.B. Correspondence on Microwave Effects in Organic Synthesis / G.B.Dudley, A.E.Stiegman, M.R.Rosana // *Angewandte Chemie International Edition*.—2013.—Т. 52, № 31. — С. 7918–7923.
67. Horikoshi S. General Features of Microwave Chemistry / S.Horikoshi, N.Serpone // *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*. Wiley,—2013. —С. 25–37.
68. Гильденбург В.Б. Основы электродинамики / В.Б. Гильденбург, Е.В. Суворов // — Н.Новгород: ИПФ РАН,—2008. 132 С.
69. Cheng J. Experimental proof of major role of magnetic field losses in microwave heating of metal and metallic composites / J.Cheng, R.Roy, D.Agrawal // *J Mater Sci Lett*.—2001.—Т. 20, № 17. —С. 1561–1563.
70. Ванецев, А. С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А. С. Ванецев // *Успехи химии*. — 2007. — Т. 76, № 5. — С. 435-453.
71. Leadbeater N.E. A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating of Organic Solvents / N.E.Leadbeater, H.M. Torenus // *J Org Chem*.—2002.—Т. 67, № 9. —С. 3145–3148.
72. Chen L.F. Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization / L.F. Chen [и др.] // Wiley.—2005. —552 с.
73. Tao Y. Direct Measurement of the Selective Microwave-Induced Heating of Agglomerates of Dipolar Molecules: The Origin of and Parameters Controlling a Microwave Specific Superheating Effect / Y. Tao [и др.] // *J Phys Chem B*.—2021.—Т. 125, № 8. —С. 2146–2156.
74. Baghurst D. Superheating effects associated with microwave dielectric heating / D.R.Baghurst, D.M.P. Mingos // *J Chem Soc Chem Commun*. —1992. —№ 9. —С. 674.
75. Hayes B.L. Microwave synthesis : chemistry at the speed of light. / B.L. Hayes // *Cem Corp*.—2002. С. 300.
76. Справочник химика / [Ред. коллегия: чл.-кор. АН СССР Б.П. Никольский (гл. ред.) и др.. — 2-е изд., перераб. и доп. Т. 1-. — М., Ленинград : Химия. [Ленингр. отд-ние]. — 1966. —С. 540.
77. Шишелова, Т. И. Перспективы и направления в исследовании воды (монография) / Т. И. Шишелова, Н. Л. Корзун, М. Ю. Толстой // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. — 2014. — № 3-2. — С. 231.
78. *Microwaves in Organic Synthesis* / под ред. Loupy A. // Wiley.—2002. С. 499.

79. CRC Handbook Of Chemistry And Physics 95 Th Edition. 85-е изд. / под ред. David R. Lide. Boca Raton, FL: CRC Press,–2005.–Т. 1. С. 1425–1431.
80. Qin M. Dielectric Loss Mechanism in Electromagnetic Wave Absorbing Materials / M.Qin, L.Zhang, H.Wu // Advanced Science.–2022.–Т. 9. № 10.
81. Zhang X. Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating / X. Zhang, D.O. Hayward, D.M.P. Mingos // Chemical Communications. –1999. –№ 11. –С. 975–976.
82. Blanco C. Microwave-Driven Zeolite–Guest Systems Show Athermal Effects from Nonequilibrium Molecular Dynamics / C. Blanco, S.M. Auerbach // J Am Chem Soc.–2002.–Т. 124. –№ 22. –С. 6250–6251.
83. Rodríguez A.M. Influence of Polarity and Activation Energy in Microwave-Assisted Organic Synthesis (MAOS) / A.M. Rodríguez [и др.] // ChemistryOpen.–2015.–Т. 4, № 3. –С. 308–317.
84. Raj J.M. A free-volume study on the phase modifications brought out by e-beam and microwave irradiations in PP/NBR and PVC/SAN blends / J.M. Raj, C. Ranganathaiah // Polym Degrad Stab.–2009.–Т. 94. –№ 3. –С. 397–403.
85. Yan B. Microwave treatment regulates the free volume of rice starch / B.Yan [и др.] // Sci Rep.–2019.–Т. 9, № 1. –С. 3876.
86. Antonio C. Can “microwave effects” be explained by enhanced diffusion? / C.Antonio, R.T. Deam // Phys. Chem. Chem. Phys.–2007.–Т. 9, № 23. –С. 2976–2982.
87. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / И.В. Кубракова // Успехи химии.–2002.–Т. 71, № 4. –С. 327–339.
88. Zelentsova N. V. Initiation of vinyl polymerization by low-intensity microwave radiation / N. V. Zelentsova, S. V. Zelentsov, M. V. Kuznetsov // Polymer Science - Series B.–2002.–Т. 44. –С. 245–246.
89. Chen H.-F. Controlling the orientation of spin-correlated radical pairs by covalent linkage to nanoporous anodic aluminum oxide membranes / H.-F. Chen [и др.] // Chemical Communications.–2013.–Т. 49, № 77. –С. 8614.
90. Shushin A.I. Manifestation of spin exchange relaxation in microwave field induced magnetic field effects on recombination of confined radical pairs / A.I. Shushin // Chem Phys Lett. 1998.–Т. 282, № 5–6. –С. 413–420.

91. Gorelik V.R. Microwave-Induced Quantum Beats in Micellized Radical Pairs under Spin-Locking Conditions/ V.R. Gorelik [и др.] // J Phys Chem A.–2001.–Т. 105, № 34. –С. 8011–8017.
92. Ivanov K.L. Spin-chemistry concepts for spintronics scientists / K.L. Ivanov [и др.] // Beilstein Journal of Nanotechnology.–2017.–Т. 8. –С. 1427–1445.
93. Гольданский В.И. Туннельные явления в химической физике / В.И. Гольданский, Л.И.Трахтенберг, В.Н. Флеров, под ред. Франк-Каменецкий М.Д. –М.: Наука, –1986. 293 с.
94. Ganichev S. Tunneling ionization of deep centers in terahertz electric fields/ Ganichev S. [и др.] // Phys. Rev. –2002. V 65. С. 085203.
95. Methyl methacrylate polymerization induced by low-intensity microwave radiation / N. V. Zelentzova, Yu. D. Semchikov, N. A. Kopylova [и др.] // Polymer Science, Series B. – 2003. – Vol. 45, No. 3-4. – С. 65-66.
96. Eckart S. и др. Effects of Microwaves on Burning Velocity, UV–VIS-Spectra, and Exhaust Gas Composition of Premixed Propane Flames // Flow Turbul. Combust. Springer Science and Business Media B.V., 2023. Т. 110, № 3. С. 629–648.
97. Нехаев, А. И. Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) / А. И. Нехаев, А. Л. Максимов // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 1. – С. 21-42.
98. Ширяев А.К. Квантовая механика и квантовая химия:учеб.-метод. пособие. / А.К. Ширяев // Самара: Самар. гос. техн. ун-т,–2010. 119 с.
99. Bursten B.E. Some comments on approximate LCAO molecular orbital theory in organometallic chemistry: Getting more by doing less? / B.E. Bursten // Pure and Applied Chemistry. 1991.–Т. 63. № 6. –С. 839–844.
100. Баженов, Д. А. Физико-химические основы моделирования реакций термолитиза торфа. 1. Гуминовые и фульвокислоты / Д. А. Баженов, Л. И. Тарновская, С. Г. Маслов // Химия растительного сырья. – 1998. – № 4. – С. 39-46.
101. Mettler M.S. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: Conversion of cellulose to furans and small oxygenates / M.S. Mettler [и др.] // Energy Environ. Sci.–2012.–Т. 5, № 1. –С. 5414–5424.
102. Shen Q. A study on the pyrolysis mechanism of a  $\beta$ -O-4 lignin dimer model compound using DFT combined with Py-GC/MS / Q. Shen [и др.] // J Therm Anal Calorim.–2021.–Т. 146, № 4. –С. 1751–1761.

103. Zaichenko, V. M. Study of the Slow Pyrolysis of Lignin, Hemicellulose, and Cellulose and the Effect of Their Interaction in Plant Biomass / V. M. Zaichenko, V. A. Lavrenov, Yu. M. Faleeva // *Solid Fuel Chemistry*. – 2023. – Vol. 57, No. 6. – P. 428-436.
104. Изменение теплофизических характеристик биомассы с различной долей минерализации в процессе медленного пиролиза / Р. Б. Табакаев, А. В. Астафьев, А. С. Ивашутенко [и др.] // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2021. – Т. 332, № 3. – С. 74-84.
105. Chen X. Response Surface Methodology—Central Composite Design Optimization Sugarcane Bagasse Activated Carbon under Varying Microwave-Assisted Pyrolysis Conditions / X. Chen [и др.] // *Processes*.—2024.—Т. 12, № 3. —С. 497.
106. Баннова, Е. А. Углеродный сорбент из карбонизованного торфа / Е. А. Баннова, Н. К. Китаева // *Химия твердого топлива*. – 2015. – № 6. – С. 40.
107. Jiang Y. Feasibility Study of Co-Firing of Torrefied Empty Fruit Bunch and Coal through Boiler Simulation / Y. Jiang, K.-H.Park, C.-H. Jeon // *Energies (Basel)*.—2020.—Т. 13, № 12. —С. 3051.
108. Rachel L., Fourier Transform Mass Spectrometry for the Molecular Level Characterization of Natural Organic Matter: Instrument Capabilities, Applications, and Limitations / L. Rachel, G. Patrick // *Fourier Transforms - Approach to Scientific Principles. InTech*,—2011. —С. 306–307.
109. Орлов Д.С. Практикум по химии гумуса. / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина // –М: Изд-во Моск. ун-та, –1981.–272 с.
110. Девятисиллов В.А. Теория горения и взрыва : практикум : учебное пособие / В.А. Девятисиллов, Т.И.Дроздова, С.С. Тимофеева под ред. Девятисиллов В.А.// –М: ФОРУМ,—2012. —С. 19–171.
111. ГОСТ 147-2013 (ISO 1928:2009). Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания" (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.11.2013 N 2011-ст) (ред. от 15.09.2021). Введен в действие. Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. N 2011-ст.
112. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Science*.—2012.—Т. 2, № 1. —С. 73–78.

113. Гришаева Т.Н. Сравнение производительности квантово-химических программных пакетов Gaussian 09, Orca 2. 8 и Priroda 11 на примере расчета структур комплексов никеля(II) и меди(II) / Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий // Вестник Казанского технологического университета.–2012.–Т. 15, № 2. –С. 7–11.
114. Использование квантово-химических методов для расчета энтальпий образования молекул и аррениусовских параметров реакций газофазного мономолекулярного распада С-нитросоединений. I. Нитроалканы / Г. М. Храпковский, А. Г. Шамов, Е. В. Николаева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 23. – С. 27-34.
115. Моделирование структуры и расчет энергии взаимодействия фрагментов макромолекул целлюлозы / А. М. Гюльмалиев, Р. З. Сафиева, В. А. Винокуров, О. П. Паренаго // Химия твердого топлива. – 2019. – № 3. – С. 66-72.
116. Kalenius E. Size- and Structure-Selective Noncovalent Recognition of Saccharides by Tetraethyl and Tetraphenyl Resorcinarenes in the Gas Phase / E. Kalenius [и др.] // Chemistry – A European Journal.–2008.–Т. 14, № 17. –С. 5220–5228.
117. Корректность квантово-химических методов B3LYP И WB97XD в описании термодинамических параметров органических реакций / А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. В. Сапожников [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 3. – С. 7-9.
118. Hirao H. Which DFT Functional Performs Well in the Calculation of Methylcobalamin? Comparison of the B3LYP and BP86 Functionals and Evaluation of the Impact of Empirical Dispersion Correction / H. Hirao // J Phys Chem A.–2011.–Т. 115, № 33. –С. 9308–9313.
- 119.
120. Tikhonov D. S. и др. Harmonic Scale Factors of Fundamental Transitions for Dispersion-corrected Quantum Chemical Methods // ChemPhysChem. John Wiley and Sons Inc, 2024. Т. 25, № 23.
121. Lotliker S.U. Accuracy of the new modified Morse potential energy function for ground and excited states of diatomic molecules / S.U. Lotliker [и др.] // Physics Open.–2023.–Т. 16. – С. 100159.
122. Valença G.P. Catalyst Design for Reactions with Synthesis Gas./ G.P. Valença, E.S. Gonçalves //–2001. –С. 399–407.
123. Schommers W. Theoretical and Computational Methods / W.Schommers // Basic Physics of Nanoscience. Elsevier,–2019. –С. 91–202.

124. Kulakhmetov M. Effect of  $O_2 + O$  ab initio and Morse additive pairwise potentials on dissociation and relaxation rates for nonequilibrium flow calculations / M.Kulakhmetov, M. Gallis, A. Alexeenko // *Physics of Fluids*.—2015.—Т. 27, № 8.
125. Tumanov V.E. Estimation of dissociation energies of C—H bonds in oxygen-containing compounds from kinetic data for radical abstraction reactions / V.E. Tumanov, E.A. Kromkin, E.T. Denisov // *Russian Chemical Bulletin*.—2002.—Т. 51, № 9. —С. 1641–1650.
126. Mirzanejad A., Varganov S. A. Derivation of Morse potential // *Mol. Phys. Taylor and Francis Ltd.*, 2025. Т. 123, № 3.
127. Menon A. и др. OntoPESScan: An Ontology for the Exploration of Potential Energy Surfaces. 2022.
128. Jiao Y., Dibble T. S. First kinetic study of the atmospherically important reactions  $BrHg + NO_2$  and  $BrHg + HOO$  // *Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry*, 2017. Т. 19, № 3. С. 1826–1838.
129. Mamedov B. A., Somuncu E., Karatas E. A general approximation method for accurate evaluation of the intermolecular potential parameters by using density functional theory // *Kuwait Journal of Science. Elsevier B.V.*, 2024. Т. 51, № 1.
130. scipy.optimize. curve\_fit [Электронный ресурс] - URL: // [https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve\\_fit.html](https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html) (дата обращения 25.03.2023).
131. Kovalenko V.I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds / V.I. Kovalenko // *Russian Chemical Reviews*.—2010.—Т. 79, № 3. —С. 231–241.
132. Ali M. Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper / Ali M. [и др.] // *Polymer (Guildf)*.—2001.—Т. 42, № 7. —С. 2893–2900.
133. Langkilde F.W. Svantesson A. Identification of celluloses with Fourier-Transform (FT) mid-infrared, FT-Raman and near-infrared spectrometry / F.W.Langkilde // *J Pharm Biomed Anal.*—1995.—Т. 13, № 4–5. —С. 409–414.
134. Poshelyuzhnaya M.A. Quantum-chemical simulation of the synthesis of structural fragments of humic substances analogs / Poshelyuzhnaya M.A. [и др.] // *Russ J Gen Chem.*—2014.—Т. 84, № 5. —С. 848–852.
135. Romarís-Hortas V. Application of microwave energy to speed up the alkaline extraction of humic and fulvic acids from marine sediments / V.Romarís-Hortas, A.Moreda-Piñeiro, P.Bermejo-Barrera // *Anal Chim Acta.*—2007.—Т. 602, № 2. —С. 202–210.

136. Wu D. Preparation and Molecular Structural Characterization of Fulvic Acid Extracted from Different Types of Peat / Wu D. [и др.] // *Molecules*.–2023.–Т. 28, № 19. –С. 6780.
137. Fizer M. A DFT study of fulvic acid binding with bivalent metals: Cd, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn / M.Fizer [и др.] // *J Mol Graph Model*.–2021.–Т. 102. –С. 107800.
138. Zhang Y. Synergistic Extraction and Characterization of Fulvic Acid by Microwave and Hydrogen Peroxide–Glacial Acetic Acid to Oxidize Low-Rank Lignite / Y.Zhang [и др.]// *ACS Omega*.–2020.–Т. 5, № 12. –С. 6389–6394.
139. Гладий, Ю. П. Строение макромолекулы целлюлозы. Квантово-химический расчет / Ю. П. Гладий // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2015. – № 5(358). – С. 25-28.
140. Алешина Л.А. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) / Л.А. Алешина [и др.] // *Химия растительного сырья*.–2001. № 1. –С. 5–36.
141. Нугманов, О. К. Структурный анализ травяной целлюлозы / О. К. Нугманов, Н. П. Григорьева, Н. А. Лебедев // *Химия растительного сырья*. – 2013. – № 1. – С. 29-37.
142. Liu C. Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems / C.Liu [и др.] // *Catalysts*.–2020.–Т. 10, № 9. – С. 1006.
143. Раковский В.Е. Химия и генезис торфа и сапропелей / В.Е.Раковский, Л.В. Пигулевская // – М: «НЕДРА», – 1978. 231 с.
144. Чухарева Н.В. Исследование кинетики термически активированных изменений состава и свойств торфяных гуминовых кислот / Н.В.Чухарева, Л.В. Шишмина // *Инжиниринг георесурсов*.–2005.–Т. 308, № 4. –С. 116–122.
145. Зуев Б.К. Идентификация органического вещества торфа с целью апробации метода окситермографии в полевых условиях для оценки содержания углерода / Б.К. Зуев [и др.] // *Геохимия*.–2022.–Т. 67, № 4. –С. 394–400.
146. Yang J. TG–FTIR–MS study of pyrolysis products evolving from peat / J. Yang [и др.] // *J Anal Appl Pyrolysis*.–2016.–Т. 117. –С. 296–309.
147. Федорова Н.И. Связь теплоты сгорания углей со стадией их метаморфизма / Н.И. Федорова, Е.С. Михайлова, З.Р. Исмагилов // *Вестник КузГТУ*.–2016.–Т. 114, № 2. –С. 117–121.
148. Maksimuk Yu.V. Calculation of the Heating Value of Wood Fuel from the Elemental Composition / Yu.V. Maksimuk [и др.] // *Bulletin of Higher Educational Institutions. Lesnoi Zhurnal (Forestry journal)*.–2016.–Т. 6. –С. 110–121.

149. Hardy B.J.. Conformational analysis and molecular dynamics simulation of cellobiose and larger cellooligomers / B.J.Hardy, A. Sarko // *J Comput Chem.* –1993.–Т. 14, № 7. –С. 831–847.
150. Шишкина А.В. Характеристика нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа и расчетов методом Кона-Шэма с периодическими граничными условиями: автореф. дис. ... канд. химических наук : 02.00.04 / Шишкина Анастасия Васильевна; РХТУ.–М.,–2013. –18 с.
151. Иванов-Омский, В. И. ИК-спектроскопия водородной связи в древесной ткани ели обыкновенной / В. И. Иванов-Омский, С. М. Герасюта, Е. И. Иванова // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии.* – 2017. – № 218. – С. 199-210.
152. Kacurakova M. Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates / M. Kacurakova // *Carbohydr Polym.*–2001.–Т. 44, № 4. –С. 291–303.
153. Dai G. Initial pyrolysis mechanism of cellulose revealed by in-situ DRIFT analysis and theoretical calculation / G.Dai [и др.] // *Combust Flame.*–2019.–Т. 208. –С. 273–280.
154. Jiang J.-H. Wavelength Interval Selection in Multicomponent Spectral Analysis by Moving Window Partial Least-Squares Regression with Applications to Mid-Infrared and Near-Infrared Spectroscopic Data / J.-H. Jiang [и др.] // *Anal Chem.*–2002.–Т. 74, № 14. –С. 3555–3565.
155. Huang X. Improvement of levoglucosenone selectivity in liquid phase conversion of cellulose-derived anhydrosugar over solid acid catalysts / X.Huang [и др.] // *Fuel Processing Technology.*–2021.–Т. 212. –С. 106625.
156. Ciawi Y., Tonyes S.G., Utami Dwipayanti N.M. Multilayer packaging recycling: challenges, current practices, and future prospects / Ciawi Y., Tonyes S.G., Utami Dwipayanti N.M. // *Academia Environmental Sciences and Sustainability.*–2025.–Т. 2, № 1.
157. Zhang R. Pyrolysis of a high-ash peat in supercritical water / R. Zhang [и др.] // *Journal of Fuel Chemistry and Technology.*–2008.–Т. 36, № 2. –С. 129–133.
158. Wen Y. Pyrolysis performance of peat moss: A simultaneous in-situ thermal analysis and bench-scale experimental study / Y. Wen [и др.] // *Fuel.*–2020.–Т. 277. –С. 118173.
159. Scott D.S. Flash pyrolysis of peat in a fluidized bed / D.S. Scott [и др.] // *Fuel Processing Technology.* 1988.–Т. 18, № 1. –С. 81–95.
160. Wang S. Pyrolysis char derived from waste peat for catalytic reforming of tar model compound / S. Wang [и др.] // *Appl Energy.*–2020.–Т. 263. –С. 114565.

161. Li J. Pyrolysis of sewage sludge to biochar: Transformation mechanism of phosphorus / J. Li [и др.] // J Anal Appl Pyrolysis.—2023.—Т. 173. —С. 106065.
162. Wang J.-F. 3,7,8-Trihydroxy-3-methyl-10-oxo-4,10-dihydro-1 H ,3 H -pyrano[4,3- b ]chromene-9-carboxylic acid (fulvic acid) methanol 0.75-solvate / J.-F. Wang [и др.]// Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online.—2003.—Т. 59, № 10. —С. o1517–o1518.
163. Schillebeeckx P. Neutron resonance spectroscopy for the characterization of materials and objects / P. Schillebeeckx [и др.] // Supplement to Volume I/24. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg,—2015. —С. 10–66.
164. Белов П.А., Анализ эмпирических моделей кривых деформирования упругопластических материалов (обзор). Часть 1 / П.А. Белов, Н.Я. Головина // Математическое моделирование и численные методы.—2022. № 1. —С. 63–96.