

При координации $C\equiv NMe$ к металлу энергия $HCMO_{\text{изонитрил}}$ понижается, что приводит к уменьшению энергетического зазора между $VZMO_{\text{нитрон}}$ – $HCMO_{\text{изонитрил}}$ до 5,15–5,25 эВ (в случае 1) и 5,25–5,49 эВ (в случае 2). Таким образом, анализ состава и энергии МО реагентов позволяет сказать, что координация $C\equiv NMe$ должна способствовать процессу ЦП нитрона.

Другой важный фактор, отвечающий за реакционную способность изонитрилов в процессах ЦП – это распределение зарядов на реагирующих атомах, в первую очередь на атомах C и N группы $C\equiv N$. Расчёты показали, что положительный NBO заряд на атоме углерода возрастает при координации с 0,28 в свободном изонитриле до 0,37–0,40 (1) и 0,43–0,44 (2). Таким образом, с электростатической точки зрения, координация $C\equiv NMe$ должна способствовать нуклеофильной атаке по атому углерода этого лиганда. Отрицательный заряд на атоме азота уменьшается с (–0,54) в свободном $C\equiv NMe$ до (–0,43) – (–0,46) (1) и (–0,39) – (–0,40) (2). Следовательно, координация $C\equiv NMe$ должна также ингибировать электрофильную атаку по атому N. Другими словами, приведённые результаты позволяют сказать, что ЦП нитрона $CH_2 = N(Me)O$ к координированному изонитрилу $C\equiv NMe$ должно быть более асинхронным, чем аналогичная реакция со свободным изонитрилом, и связь C–O должна возникать раньше, чем связь N–C.

Список литературы

1. Coley H.M., Sarju J., Wagner G., *Med J. Chem.* – 2008. – №51. – P. 135.
2. Hannon M.J., *Pure Appl. Chem.* – 2007. – №79. – 2243.
3. Kukushkin V.Yu., Pombeiro A.J.L. *Chem. Rev.* – 2002. – №102. – P. 1771.
4. Liu Y., Pacifico C., Natile G., Sletten E., *Angew. Chem.* – 2001. – Int. Ed. Engl. 40. – P. 1226.
5. R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – №147. – P. 299.
6. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc. – Wallingford CT, 2004.
7. Becke A.D., *J. Chem. Phys.* – 1993. – №98. – P. 5648.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev. B37.* – 1988. – P. 785.
9. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H., *J. Chem. Phys.* – 1987. – №86. – P. 866.
10. Sustmann R., *Tetrahedron Lett.* – 1971. – P. 2717.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Пимнева Л.А., Голянская С.А.

*Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, Тюмень,
e-mail: l.pimneva@mail.ru*

В настоящее время получено и исследовано большое количество сложных оксидов, обладающих свойствами сверхпроводников. Внимание исследователей сосредоточено на отдельных и основных классах металлооксидных химиче-

ских соединений. Это купраты лантана и стронция, купраты иттрия и бария, сложные висмут – и таллий содержащие оксиды.

К настоящему времени испытан и отработан целый ряд методов синтеза порошков сверхпроводящих (СП) материалов. Наиболее часто применяется синтез по твердофазной технологии из смеси оксидов или солей меди, бария и редкоземельных элементов при температурах 973–1223 К [2, 3, 6]. Метод достаточно прост и безотходен, однако, требует оптимизации температурно-временных параметров технологического режима применительно к конкретному сырью и оборудованию.

Технология керамического синтеза включает следующие операции: смешивание исходных веществ, термическая обработка полученной смеси, формование и спекание. Иногда смесь порошков брикетируют перед термообработкой, затем спекают и измельчают. Последние две операции, в большинстве случаев, повторяют многократно. В качестве исходных веществ чаще всего используют $BaCO_3$, Y_2O_3 и CuO .

Недостатками керамической технологии являются: многоступенчатость процесса, высокая температура синтеза, длительное время спекания с промежуточной гомогенизацией (помолы), значительная карбонизация исходного продукта, даже при замене $BaCO_3$ на BaO [4, 5, 7, 8].

Весьма перспективным методом получения ВТСП материалов является ионообменный. Использование данного метода позволяет добиться весьма существенного перехода в сверхпроводящее состояние путем частичного замещения кислорода на фтор, хлор, фосфор и серу. Это достигается предварительной обработкой ионита соответствующими солями аммония и на последующей после сорбции стадии пиролиза ионита.

В настоящее время одним из самых перспективных ВТСП является купрат иттрия и бария $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Поэтому чрезвычайно актуальна задача поиска оптимального технологического режима синтеза этого соединения с минимальным содержанием примесей в конечном продукте.

При совместной сорбции ионов металлов на ионитах существует множество взаимосвязанных факторов (тип и форма ионита, состав элюента, температура). В связи с этим, для оптимизации условий сорбции возможно использование модельных представлений о процессах, протекающих в системе ионит – сорбированные ионы. Для исследования сорбционных процессов перспективным является применение методов математического планирования, основанных на активных экспериментах. Одним из таких методов является полный факторный эксперимент (ПФЭ) [1]. При планировании эксперимента по схеме ПФЭ обеспечивается возможность варьирования одновременно всех факторов и получение количественной оценки основных эффектов и эффектов их взаимодействия.

Целью работы являлось определение условий синтеза композиции «ионит – сорбированные ионы» с определенным соотношением между сорбированными ионами металлов иттрия, бария и меди – 1:2:3.

В данной работе для получения композиции «ионит – сорбированные ионы» использовали сульфокатионит КУ-2х8.

Влияние концентрации металлов на совместную сорбцию целесообразно представить в виде математической модели. Наиболее разумным здесь является использование центрального композиционного плана, отвечающего получать модель, способную предсказывать значение параметра оптимизации с одинаковой точностью независимо от направления на равных расстояниях от центра плана.

Результаты по совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди на сульфокатионите КУ-2х8 получены в виде соответствующих уравнений регрессии. При построении математической модели в качестве основных факторов были выбраны: концентрации ионов иттрия (x_1), бария (x_2) и меди (x_3). Параметром оптимизации или функцией отклика было значение сорбируемости или обменной емкости катионитов по исследованным ионам.

В результате реализации плана эксперимента, определения зависимости коэффициентов и установления адекватности модели получены уравнения регрессии.

$$y_{(Y)} = 0,616 + 0,083x_1 - 0,109x_2 + 0,036x_3 - 0,069x_1x_2 + 0,052x_1x_3 - 0,034x_1^2 - 0,071x_2^2;$$

$$y_{(Ba)} = 1,838 - 0,044x_1 + 0,567x_2 - 0,357x_3 - 0,009x_1x_2 - 0,078x_1x_3 - 0,201x_2x_3 - 0,309x_1^2 - 0,299x_2^2 - 0,116x_3^2;$$

$$y_{(Cu)} = 0,666 - 0,023x_1 - 0,108x_2 + 0,262x_3 - 0,037x_1x_2 - 0,036x_1x_3 + 0,007x_2x_3 - 0,194x_1^2 - 0,078x_2^2.$$

Подставив эти выражения в уравнения в кодированной форме, получим натуральные выражения:

$$\Gamma_Y = -0,179 + 32,1C_Y + 2,45C_{Ba} + 4,1C_{Cu} - 172,5C_Y C_{Ba} + 130C_Y C_{Cu} - 340C_Y^2 - 44,38C_{Cu}^2;$$

$$\Gamma_{Ba} = -4,139 + 198,4C_Y + 54,8C_{Ba} + 17,98C_{Cu} - 22,5C_Y C_{Ba} - 195,0C_Y C_{Cu} - 125,63C_{Ba} C_{Cu} - 3090,0C_Y^2 - 186,88C_{Ba}^2 - 68,75C_{Cu}^2;$$

$$\Gamma_{Cu} = -2,005 + 128,59C_Y + 6,705C_{Ba} + 8,888C_{Cu} - 92,5C_Y C_{Ba} - 90,25C_Y C_{Cu} + 4,625C_{Ba} C_{Cu} - 1940C_Y^2 - 43,75C_{Cu}^2.$$

Для определения стандартных отклонений $S(b_i)$ использовали результаты шести опытов, осуществленных в центре плана. С помощью уравнений регрессий были вычислены b_i . Для расчета дисперсии адекватности использовали вспомогательную табл. 3 и уравнение

$$S_{ад}^2 = \left[\sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2 \right] / f_2,$$

где \hat{y}_j и \bar{y}_j – значение параметров оптимизации, найденные соответственно экспериментальным и расчетным способом по уравнению регрессии; $f_2 = N - K'$ – число степеней свободы дисперсии адекватности,

В используемом методе математического планирования эксперимента применяли безразмерные кодированные композиционные факторы x_1, x_2, x_3 . Для перехода от концентраций ионов металлов к соответствующим кодированным величинам применяли следующие формулы [2]:

$$x_1 \rightarrow c_1; \quad x_2 \rightarrow c_2; \quad x_3 \rightarrow c_3;$$

$$x_1 = \frac{c_1 - c_{01}}{\Delta c_1}; \quad x_2 = \frac{c_2 - c_{02}}{\Delta c_2}; \quad x_3 = \frac{c_3 - c_{03}}{\Delta c_3}.$$

Выбранный нами план Бокса-Хантера для трехфакторного эксперимента с использованием полинома второй степени был ротатабельным. Преимущество таких планов заключается в том, что количество информации, содержащееся в полученном уравнении регрессии зависит не от направления в факторном пространстве, а от удаления от центра плана. Матрица планирования предусматривает проведение 20 опытов в четырнадцати точках факторного пространства, из которых шесть опытов в центре плана, где $x_1 = x_2 = x_3 = 0$.

По результатам экспериментов рассчитаны уравнения регрессии. Математическая модель процесса в работе представлена полином второй степени вида:

$$y = b_0 + \sum_{b \leq i \leq k} b_i x_i + \sum_{b \leq i < l \leq k} b_{il} x_i x_l + \sum_{b \leq i \leq k} b_{ii} x_i^2,$$

или

$$y_{(Y)} = 0,616 + 0,083x_1 - 0,109x_2 + 0,036x_3 - 0,069x_1x_2 + 0,052x_1x_3 - 0,034x_1^2 - 0,071x_2^2;$$

$$y_{(Ba)} = 1,838 - 0,044x_1 + 0,567x_2 - 0,357x_3 - 0,009x_1x_2 - 0,078x_1x_3 - 0,201x_2x_3 - 0,309x_1^2 - 0,299x_2^2 - 0,116x_3^2;$$

$$y_{(Cu)} = 0,666 - 0,023x_1 - 0,108x_2 + 0,262x_3 - 0,037x_1x_2 - 0,036x_1x_3 + 0,007x_2x_3 - 0,194x_1^2 - 0,078x_2^2.$$

Подставив эти выражения в уравнения в кодированной форме, получим натуральные выражения:

$$\Gamma_Y = -0,179 + 32,1C_Y + 2,45C_{Ba} + 4,1C_{Cu} - 172,5C_Y C_{Ba} + 130C_Y C_{Cu} - 340C_Y^2 - 44,38C_{Cu}^2;$$

$$\Gamma_{Ba} = -4,139 + 198,4C_Y + 54,8C_{Ba} + 17,98C_{Cu} - 22,5C_Y C_{Ba} - 195,0C_Y C_{Cu} - 125,63C_{Ba} C_{Cu} - 3090,0C_Y^2 - 186,88C_{Ba}^2 - 68,75C_{Cu}^2;$$

$$\Gamma_{Cu} = -2,005 + 128,59C_Y + 6,705C_{Ba} + 8,888C_{Cu} - 92,5C_Y C_{Ba} - 90,25C_Y C_{Cu} + 4,625C_{Ba} C_{Cu} - 1940C_Y^2 - 43,75C_{Cu}^2.$$

где N – число опытов в матрице плана; K' – число значимых коэффициентов, кроме b_0 .

Гипотезу адекватности полученной модели проверяли по критерию Фишера:

$$F = S_{ад}^2 / S_y^2.$$

Условием адекватности модели процесса сорбции ионов металлов катионитом КУ-2х8 является соблюдение соотношений:

$$F_{расч} \leq F_{табл}.$$

Во всех случаях модели адекватны.

Анализируя полученную математическую модель, можно сделать следующие выводы:

увеличение концентраций иттрия, бария и меди в растворе приводит к увеличению сорбции каждого из них. Причем наибольший вклад в сорбцию оказывает иттрий.

Из анализа эффектов двух факторов видно, что совместное присутствие иттрия и бария на катионите КУ-2х8 сильнее всего подавляется сорбция иттрия, а менее бария. При совместном присутствии иттрия и меди на катионите КУ-2х8 сорбция иттрия увеличивается, а сорбция бария подавляется сильнее сорбции меди. Совместное присутствие бария и меди на катионите КУ-2х8 не оказывает никакого влияния на сорбцию иттрия, подавляет сорбцию бария и увеличивает сорбцию меди. Совместное присутствие иттрия, бария и меди не оказывает влияния на сорбцию иттрия, бария и меди на катионите КУ-2х8.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлена роль каждого иона металла (иттрия, бария и меди) и показаны возможности метода полного факторного эксперимента для исследования величины сорбции от состава трехкомпонентных растворов.

Список литературы

1. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
2. Особенности синтеза и физико-химические характеристики сверхпроводящих оксидов $YBa_2Cu_3O_{6.5+x}$ / Б.Я. Брач, Н.П. Бобрышева, И.А. Зверева и др. // Физикохимия и технология ВТСП материалов: Труды I Всесоюзного совещания. – М.: Наука, 1989. – С. 131-132.
3. Синтез и свойства $YBa_xSr_{1-x}Cu_3O_{6.5+x}$, где $x = 0-1,5$ / В.Б. Глушкова, О.Н. Егорова, С.Н. Зиновьева, и др. // Физикохимия и технология ВТСП материалов: Труды I Всесоюзного совещания. – М.: Наука, 1989. – С. 129-130.
4. Доронина, Г.А. Свойства керамических материалов на основе оксидов иттрия и меди / Г.А. Доронина, В.А. Фотиев // СФХТ – 1989. – Т. 2, № 7. – С. 37-42.
5. Рухадзе М.Д., Безарашвили Г.С., Сидамонидзе Ш.И. // Журн. Физ. химии. – 1998. – Т. 72, № 11. – С. 2055.
6. Физико-химические основы получения $YBa_2Cu_3O_{6.5+x}$ из гидроксидов металлов / А.А. Фотиев, А.И. Чупин, М.В. Мишкевич и др. // Физико-химические основы получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Методы синтеза и фазовые соотношения: информационные материалы. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – С. 52-59.
7. Кристаллические структуры ВТСП / О.В. Франк-Каменецкая, Т.Н. Каминская, А.В. Нардов, Т.И. Иванова // ВТСП: Фундаментальные и прикладные исследования; сб. статей; под ред. проф. А.А. Киселева. – JL.: Машиностроение. – 1990. – Вып.1. – С. 190-265.
8. Zhou, Z. Thermodynamic stability field of the 123 and 124 phase in the system / Z. Zhou, A. Navrotsky // J. Mater. Res. – 1993. – V. 8. – № 12. – P. 3023-3031.

Экономические науки

ЕСТЬ ЛИ БУДУЩЕЕ У ВНУТРЕННЕГО ТУРИЗМА В РОССИИ?

Седых Д.В., Белова Ю.С.

*Кузбасский государственный технический университет, Кемерово,
e-mail: yul5988496@yandex.ru*

Туризм вошел в XXI век как самый стабильно развивающийся сектор экономики, серьезно влияющий на социально – экономическое развитие многих стран мира. Для 38% государств туризм – главный источник дохода, а для 83% стран туризм является одним из пяти основных источников дохода.

Особенных успехов мировой туризм достиг за последние 30 лет, когда число международных туристов возросло в четыре раза, а валютные доходы увеличились в 25 раз. На эту сферу приходится более 10% мирового валового национального продукта, более 6% мировых инвестиций, каждое 10 рабочее место, 12% мировых потребительских расходов. В 2010 году мировая туриндустрия сделала большой скачок вперед относительно предыдущего года: въездной турпоток достиг 940 млрд., что на 7% больше, чем в 2009 году. Согласно статистике Всемирной туристской организации (WTO), прибыль мировой туриндустрии в 2010 году составила \$919 млрд. В 2011 году международный въездной турпоток увеличился на 4–5%.

Туризм оказывает огромное влияние на такие ключевые секторы экономики, как транспорт, услуги гостиниц и ресторанов, торговля, строительство, производство товаров народного

потребления и многие другие, выступая катализатором социально-экономического развития.

В настоящее время Россия, как страна, в которой только начинают интенсивно развиваться все виды туризма, занимает весьма незначительное место на мировом туристском рынке. На долю въезжающих в Россию туристов приходится примерно 1% мирового туристского потока. Это низкий показатель, учитывая, что культурно-исторический и природный потенциал России гораздо выше, чем во многих странах, с традиционно высокой туристской посещаемостью. Одним из наиболее привлекательных туристских ресурсов России является историко-культурное природное наследие. Россия традиционно воспринимается как страна, внесшая огромный вклад в мировую культуру. Русские писатели, композиторы, художники, ученые известны во всем мире. Кроме того, на территории страны сконцентрировано множество уникальных памятников истории и культуры. В начале 2004 года в Государственном реестре памятников истории и культуры насчитывалось **81 426** объектов наследия, в том числе **23 397** объектов федерального значения и **58 029** – местного значения. Многие из этих объектов поистине уникальны и могут быть отнесены к мировым сокровищам культуры.

На территории России находится 20 объектов, состоящих в Списке всемирного наследия ЮНЕСКО, из них, 13 – как объекты культурного наследия.

Основу историко-культурного и природного потенциала России составляют объекты, ко-