

С последовательности полиномов (2). Получено неравенство (6) для оценки снизу отклонения тригонометрических полиномов, построенных на основе нового метода, от функции, что их задает.

Автор занимается исследованием величины $\sup_{f \in C_{\infty}^{\bar{\psi}}} \left\| f(x) - U_n(f; x; \Lambda_{1,2}) \right\|$, где $C_{\infty}^{\bar{\psi}}$ -класс функций из C , имеющих ограниченную $\bar{\psi}$ производную, и в качестве определяющих метод матриц $\Lambda_1 \neq \Lambda_2$ рассматриваются матрицы, элементы которых, представимы в виде (3).

Так, если функции $\varphi_n(nv)\psi_i(nv)$ и $g_n(nv)\psi_i(nv)$ $i = 1, 2$, в представлении (3), возрастают, выпуклы вверх или вниз то при $n \rightarrow \infty$ имеет место равенство

$$\begin{aligned} & \sup_{f \in C_{\infty}^{\bar{\psi}}} \left\| f(x) - U_n(f; x; \Lambda_{1,2}) \right\| = \\ & = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \left(\tau_{n,1}(v) \cos vt + \tau_{n,2}(v) \sin vt \right) dv \left| dt + \int_0^n \left(\frac{\varphi_n(v)}{\varphi_n(n)} F_n(0) - \frac{g_n(v)}{g_n(n)} H_n(0) \right) \left| \frac{\psi_2(v)}{v} \right| dv + O(1) \bar{\psi}(n) \right. \end{aligned}$$

При оценке $\sup_{f \in C_{\infty}^{\bar{\psi}}} \left\| f(x) - U_n(f; x; \Lambda_{1,2}) \right\|$ первое слагаемое было уже многими изучено, автором же полечено, дополнительное, второе слагаемое.

УДК 546.27.161+547.26.11+541.132

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТРИБРОМИДА БОРА

Придатыко С. П., к.х.н.

Красноармейский индустриальный институт ДонНТУ

Трошина Е.А., к.х.н., доц.

Донецкий национальный технический университет

Электролиты очень важны в науке и технике. Хорошо известно, что их сила в значительной степени зависит от природы растворителя и возможности образования ионов. Электролиты служат средой для проведения электролиза, многих химических синтезов и исследований, например, для качественного и количественного определения состава ионов, образующихся в неводных растворах.

Разложение кислородсодержащих аддуктов трибромида бора, образующихся в неводных растворах, начинается при переходе их в жидкое состояние, когда образуется раствор, содержащий комплексные ионы [1]. В мировой литературе возможность ионизации таких комплексов практически не изучается, за исключением единичных публикаций [2]. Причиной такого положения, вероятно, является величина электропроводности, не характерная для классических ионофорных комплексов. Ионогенные соединения, будучи неэлектролитами [3], частично переходят в ионные формы в результате их химического взаимодействия с растворителем. Характерной особенностью таких электролитов является невозможность изолировать ионофорную форму комплекса, существующую только в растворе. Вследствие этого исходный комплекс-генератор ионов не имеет никаких элементов структуры, характерных для ионофорных комплексов. Примером таких веществ может служить ледяная уксусная кислота, подвергающаяся заметной аутоионизации ($pK_s = 12,22$). Рентгенографические исследования электронно-донорно-акцепторных (ЭДА) комплексов показывают, что несмотря на высокую полярность исследуемых соединений, ионные связи в исходных веществах отсутствуют, а действие окружающей среды отличается от обычной. Так, например, в растворах трифторида бора происходит частичное "вымывание" отдельных галоген-ионов из координационной сферы в результате атаки молекул окружающей среды [3]. Концентрация ионов в таких растворах невелика, а устанавливающееся равновесие исключает возможность выделения замещенных комплексов из-за смещения равновесия. По-видимому, это обстоятельство и является причиной исключения ионогенных комплексов из числа неводных электролитов, хотя величина их электропроводности близка, а в ряде случаев превышает электропроводность таких слабых электролитов, как ледяная уксусная кислота. Это не делает проблему менее важной, поскольку роль ионных пар в каталитических и иных процессах в настоящее время всеми признана.

Особенностью ионогенных систем является специфический характер электропроводности в зависимости от концентрации компонентов. Максимум электропроводности приходится на узкую область соотношения компонентов, отвечающую образованию в системе комплексов эквимолекулярного состава, или близкую к ней. Следовательно, область максимальной электропроводности реализуется в границах полной сольватации (ГПС) или в промежутках между границами полной и дальней сольватации (ГДС) [5]. Исследование таких систем наталкивается на ряд существенных трудностей, которые исключают применение хорошо известных и общепринятых методов для установления состава ионов.

Изучение электропроводности кислородсодержащих неводных растворов трибромида бора было связано с такими трудностями: во-

первых, необходимо было подобрать такую систему и с таким соотношением компонентов, чтобы растворы были достаточно устойчивы; во-вторых, соотношение компонентов должно было соответствовать максимальной проводимости. Наиболее устойчивыми, из всех исследованных нами растворов трибромида бора с кислородсодержащими растворителями, являются системы с диоксаном и тетрагидрофураном [1]. Электропроводность этих растворов при различных соотношениях компонентов резко снижается во времени, причем при разбавлении растворов до соотношения компонентов 1:5 электропроводность увеличивается, это можно объяснить повышенной устойчивостью образующихся ионов в избытке растворителя. При дальнейшем разбавлении растворов электропроводность вновь снижается, в этом случае мы фиксируем узкий интервал концентрации, где она проявляется. Снижение электропроводности во времени и её "локальный" эффект в области высоких концентраций свидетельствует о том, что она не связана с сольволизом или с появлением в исследуемых растворах продуктов разложения, а обусловлена генерацией ионов комплексами.

В растворах ЭДА-комплексов трибромида бора с кислородсодержащими растворителями-лигандами, вследствие высокой активности ионных форм, возможно спонтанное протекание различных процессов. В результате различных превращений ионы могут связываться или переходить в другие формы. Такие процессы и вызывают изменение электропроводности - снижение её во времени. Резкое снижение электропроводности связано также с окислительно-восстановительными процессами, протекающими у электродов. В непротогенных растворителях ионизация комплексов трибромида бора протекает по галогенотропному механизму, подобно комплексам трифторида бора, с образованием катионов состава $[BBr_2 \cdot 2L]^+$ и анионов $[BBr_4]^-$.

Разряд катионов $[BBr_2 \cdot 2L]^+$, например, в случае растворов в диэтиловом эфире можно представить следующим образом: первым из катодных процессов предполагается восстановление катионов $[BBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O]^+$.



Образующиеся такого состава вещества очень неустойчивы и могут переходить в соединения состава $[R_2O \cdot BBr_2OH]^- H^+$ с дегидратацией молекулы эфира. Аналогичная картина будет иметь место и при разряде катионов, образованных в растворах тетрагидрофурана и диоксана. Анодные процессы для анионов $[BBr_4]^-$ выглядят так:



Образование брома в анодном пространстве подтверждается визуально: изменяется окраска раствора, находящегося в анодном пространстве с

бесцветной на ярко-оранжевую. Наблюдаемое в некоторых случаях (при соотношении компонентов 1:1, 1:2, 1:3) изменение окраски в катодном пространстве, связано, по-видимому, с полимеризационными процессами. Это предположение подтверждается исследованиями ИК спектров смолистых веществ, выделенных из катодного пространства. Спектры образующихся веществ очень близки к спектрам полиэтилена и полипропилена [1]. Это позволяет сделать вывод о том, что в кислородсодержащих неводных растворах трибромид бора под действием электрического тока происходят процессы, приводящие к образованию непредельных углеводородов с последующей их полимеризацией, что приводит к резкому снижению электропроводности.

Литература:

1. Придятько С.П., Трошина О.А. Особливості стану аддуктів триброміду бору в неводних оксигеновмісних розчинниках // Український хімічний журнал, 2004. - № 1. - С.125-127.
2. Conductometric Titration of Organic Bases with Boron Tribromide in aprotic Solvents / C.H. Malcolm, W.M. Mc Nabb // Anal.Chim. Acta. - 1976. - 27, №15. P.187-192.
3. Скопенко В.В. Саранський Л.І. Координаційна хімія. - Київ: Либідь. - 1997. 534 с.
4. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. - Л: Химия, 1971. - 631 с.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984. - 272 с.

УДК 378.147

МОДЕЛИРОВАНИЕ АВТОМАТИЧЕСКИХ ОБУЧАЮЩИХ СИСТЕМ

Сергиенко Л.Г. – к.п.н., доц., Сергиенко Н.И. – инженер,
Красноармейский индустриальный институт ДонНТУ

Моделирование, разработка и внедрение дидактических и психологических основ автоматических обучающих систем, их применение в вузовском учебном процессе – является сегодня **одной из актуальных задач** высшего образования Украины, особенно в контексте Болонского процесса. Причем этот процесс должен полностью соответствовать целям и задачам обучения для обеспечения высокого качества подготовки специалистов и их конкурентно способности на внутреннем и внешнем рынке труда.