

3. Бейсембаева Л.К., Омаров А.Т., Танашева М.Р. Химические аддукты мелиоранты на основе отходов фосфор и борперерабатывающей промышленности // Международная конференция по ф/х анализу. - Пермь, 2010. - С. 300.

### ХИМИЯЛЫҚ МЕЛИОРАНТАҒЫ ФОСФОГИПС ЖӘНЕ ПОЛИГАЛИТТИ КЕШЕНДІ ҚАЙТА ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Л.К. Бейсембаева, Д.А. Смагулова, Махмут Гульбахар, А.Т. Омаров, М.Р. Танашева

*Мақалада фофогипс, полигалит құрамын негізгі компоненттерге талдау нәтижелері келтірілген. Сонымен қатар мелиоранттың оптималды құрамы анықталған.*

### THE TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM AND POLYHALITE IN CHEMICAL AMELIORATOR

L.K. Beisembayeva, D.A. Smagylava, G. Mahmut, A.T. Omarov, M.R. Tanasheva

*The results of the analysis of phosphogypsum, polyhalite on the content of basic komponentov. Ustanovlen optimal composition ameliorant*

УДК 544.18:546.73

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ УСТОЙЧИВОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА С КАРБАМИДОМ

<sup>1</sup>С.М. Болысбекова, <sup>2</sup>Р.Ш. Еркасов, <sup>3</sup>Р.А. Омарова, <sup>4</sup>Е.Н. Таутова

<sup>1</sup>Государственный медицинский университет, г. Семей

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана

<sup>3</sup>Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, г. Алматы

<sup>4</sup>Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова, г. Кокшетау

*Проведены квантово-химические анализы, расчеты энтальпий образования соединений карбамида и его нитратов с нитратом железа (III). Установлена ее зависимость от состава и строения этих соединений.*

Устойчивость химических соединений, характеризующаяся величиной энтальпии образования  $\Delta_f H$ , в целом является одной из основных его характеристик. В настоящее время экспериментально установлены энтальпии образования, теплоты сгорания, энергии Гиббса, энтропии и другие термодинамические характеристики очень многих, но далеко не всех химических соединений. Число экспериментальных термохимических работ из года в год значительно возрастает, однако в ещё большей степени растет потребность в термохимических данных для новых технологических производственных процессов и для решения других вопросов. Нереально поэтому ожидать, что в будущем развитие экспериментальных работ сумеет полностью удовлетворить потребность в термохимических данных /1, 2/.

Кроме того, экспериментальные методы определения величин различных термодинамических характеристик в ряде случаев встречают трудности, обусловленные невысокой точностью измерения данного свойства, трудностью очистки объектов исследования, их нестойкостью, токсичностью, агрессивностью и т.д., вплоть до невозможности осуществить эксперимент. Не приходится говорить о свойствах веществ при таких температурах и давлениях, когда экспериментирование особенно затруднено или, например, о свойствах неустойчивых частиц (в частности, радикалов) /3-6/.

Разрыв между требуемой и имеющейся информацией такого рода сдерживает не только освоение синтезированных соединений, но и развитие многих теоретических разделов химии, прежде всего теории взаимосвязи строения и свойств веществ. Это приводит к возрастанию роли расчетных методов, которые, основываясь на небольшом числе полученных экспериментальных достаточно надежных данных, позволяют рассчитать термодинамические характеристики для других соединений того же класса.

В связи с вышеизложенным, получение данных характеристик для новых соединений при помощи хорошо апробированного расчетного квантово-химического метода является определенным достижением и позволяет пополнить банк термодинамических характеристик.

Теоретические возможности определения теплот образования комплексов основаны на том, что в наиболее общей трактовке теории МО (теории поля лигандов) образование устойчивого комплекса связано с понижением энергии на связывающих МО по сравнению с энергией свободных ц.а. и лигандов. Чем ниже энергия связывающих МО и чем больше на них электронов, тем устойчивее должен быть соответствующий комплекс. Но наряду со связывающими МО существуют и разрыхляющие, а также несвязывающие. Заполнение электронами разрыхляющих МО уменьшает устойчивость системы. Роль несвязывающих МО также существенна: хотя они и не образуют МО с лигандами, все же подвержены электростатическому влиянию последних. Можно, следовательно, утверждать, что устойчивость комплекса определяется:

- распределением электронов по связывающим, несвязывающим и разрыхляющим МО, т.е. электронной конфигурацией;
- энергией связи на каждой МО, т.е. величиной понижения энергии стабилизации на связывающей (или повышения энергии дестабилизации на разрыхляющей) МО по сравнению с энергией свободных частей. Эта энергия часто может быть приближенно охарактеризована с помощью параметра расщепления  $\Delta$  - разности энергии электрона в состояниях  $e$  и  $t_2$  в комплексе с кубической симметрией;
- взаимодействием (отталкиванием) атомных орбиталей, включающих ядра и внутренние (не учтенные в расчетах по методу МО ЛКАО) электроны. Эта часть энергии, существенная при абсолютных оценках (особенно при построении поверхности потенциальной энергии), часто игнорируется при исследовании относительной устойчивости, так как принимается, что энергия орбиталей слабо зависит от изменения валентного окружения /7-9/.

Для определения теплоты (энтальпии) образования в методе РМЗ, входящем в программный блок NuserChem 6.0, рассчитываются в первую очередь энергии атомизации для атомов, входящих в модельную молекулу, и лишь затем сама искомая характеристика /10, 11/. Именно это повышает точность производимых расчетов.

В данной работе впервые квантово-химическим полуэмпирическим методом РМЗ рассчитаны энтальпии образования комплексных соединений Fe с карбамидом –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ .

Результаты расчетов  $\Delta_f H$  исследуемых молекул полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ (для газовой фазы) представлены в таблицах 1 /12/ и 2.

Таблица 1. Величины энтальпий образования молекул карбамида, нитрата карбамида и нитрата бис(карбамида) по данным квантово-химического расчета

Соединение	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	$2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (симм.)	$2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (несимм.)
Параметр				
$-\Delta_f H$ , кДж/моль	196,56	386,52	543,92	499,44

Таблица 2. Величины энтальпий образования молекул некоторых карбамидных комплексов Fe по данным квантово-химического расчета

Соединение	$-\Delta_f H$ , кДж/моль	Соединение	$-\Delta_f H$ , кДж/моль
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	2007,57	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1673,35
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1884,64	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	1848,20
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1863,80	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$	2390,82
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1824,14	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$	2908,88

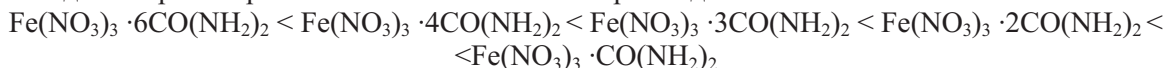
Анализ величин данной характеристики  $-\Delta_f H$ , впервые рассчитанных для карбамида, его протонированных форм, различного строения, и комплексных соединений Fe, показывает нижеследующее.

Устойчивость всех исследованных протонированных соединений карбамида и комплексов железа с карбамидом возрастает в рядах:

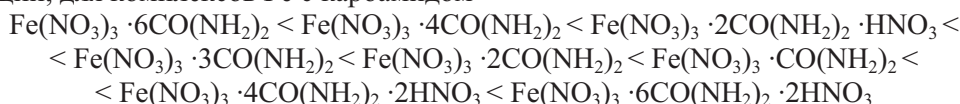
1 – для карбамида и его протонированных форм



2 – для непротонированных комплексов Fe с карбамидом



3 – общий, для комплексов Fe с карбамидом



на что указывает увеличение энтальпий образования указанных амидов по абсолютной величине, наблюдающееся в том же направлении.

На достаточно высокую стабильность исследованных соединений указывают отрицательные значения, полученных по данным квантово-химических расчетов, величин энтальпий образования. Все исследованные соединения карбамида с неорганической кислотой характеризуются большей устойчивостью, чем молекула исходного амида (таблица 1). Это позволяет сделать вывод о том, что процесс протонирования карбамида носит стабилизирующий характер. При этом наибольшей стабильностью характеризуется протонированная модель, имеющая в своем составе две молекулы карбамида, которые симметрично расположены относительно протона азотной кислоты –  $\Delta_f H = -543,92$  кДж/моль.

Сравнение величин значений энтальпий образования для комплексных соединений железа с карбамидом, рассчитанных квантово-химическим полуэмпирическим методом РМЗ (таблица 2), показывает следующее. Среди непротонированных карбамидных комплексов железа наблюдается уменьшение величины энтальпии образования по мере увеличения количества молекул карбамида, образующих химическую связь с железом в комплексе, т.е. наибольшее значение  $-\Delta_f H$  принадлежит  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ :  $\Delta_f H = -2007,57$  кДж/моль, а наименьшая величина энтальпии образования у  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ :  $\Delta_f H = -1673,35$  кДж/моль. Протонирование карбамидных комплексов железа двумя молекулами азотной кислоты приводит к значительной стабилизации образующегося комплекса. Так энтальпия образования  $\Delta_f H \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = -1824,14$  кДж/моль, а  $\Delta_f H \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3 = -2390,82$  кДж/моль;  $\Delta_f H \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = -1673,35$  кДж/моль, а после протонирования:  $\Delta_f H \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3 = -2908,88$  кДж/моль. В случае протонирования комплекса  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  одной молекулой азотной кислоты наблюдается незначительное понижение величины энтальпии образования.

Названные изменения величин энтальпий образования для исследуемых комплексных соединений можно объяснить не только процессом протонирования атома кислорода карбонильной группы амида, но и количеством молекул азотной кислоты, участвующих в протонизации. Кроме того, увеличение числа молекул карбамида в комплексе, приводит к усложнению пространственной и электронной структуры образующегося соединения, что несомненно объясняет изменение величины энтальпии образования, т.е. изменение стабильности исследуемых молекул.

Таким образом, анализ рассчитанных квантово-химическим полуэмпирическим методом термодинамических характеристик молекул карбамида, его протонированных форм различного молекулярного состава, комплексных соединений Fe с карбамидом, позволяет сделать вывод, что все они в принципе могут быть использованы в качестве индексов при оценке их относительной реакционной способности и в качестве справочных данных.

## Литература

1. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. – М.: Высшая школа, 1974. – 288 с.
2. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 403 с.
3. Омарова Р.А., Оспанов Х.К. Научные основы реакционной способности алкиламинов при взаимодействии с неорганическими кислотами и перспективы практического использования новых алкиламидкислот. – Алматы: «Қазақ университеті», 2000. – 208 с.
4. Еркасов Р.Ш. Физико-химические основы синтеза и свойства соединений неорганических кислот с производными ацетамида перспективы их применения: автореф. ...док. хим. наук: 02.00.01. – Воронеж, 1992. – 43 с.
5. Татевский В.М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. – М.: Московский ун-т, 1953. – 320 с.
6. Киселёв Ю.М. О стабилизации состояний окисления при координации //Ж. неорганической химии. – 2002. – Т.47, №4. – С. 540-554.
7. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. – М.: Химия, 1979. – 296 с.
8. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л.: Химия, 1976. – 352 с.
9. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – М.: Химия, 1976. – 568 с.
10. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
11. Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.
12. Омарова Р.А., Еркасов Р.Ш., Таутова Е.Н. Теоретический расчет энтальпий образования производных ацетамида //Вестник КазНУ. Сер. химическая. – Алматы, 2006.- №3, 43.-С.-65-68.

### ТЕМІР НИТРАТЫНЫҢ ҚАРБАМИДПЕН КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ТҮРАҚТЫҒЫН КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ ЕСЕПТЕУ

С.М. Болысбекова, Р.Ш. Еркасов, Р.С. Омарова, Е.Р. Таутова

*Кванттық-химиялық талдаулар, карбамид және оның нитраттарының темір (III) нитратымен қосылыстарының түзілу энтальпияларын есептеу жүргізілді. Оның осы қосылыстардың құрамы және құрылысына тәуелділігі қойылды.*

### QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF STABILITY OF COORDINATION COMPOUNDS OF IRON NITRATE WITH CARBAMIDE

S.M. Bolysbekova, R.Sh. Erkasov, R.A. Omarova, E.N. Tautova

*Carried out quantum-chemical analyses, calculations enthalpy of formation of carbamide compound and its nitrates with nitrate of iron. Established its dependence on composition and structure these compounds.*

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСЕЙ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

<sup>1</sup>К.А. Гүдүн, <sup>1</sup>М.И. Байкенов, <sup>1</sup>А.Б. Агабекова, <sup>2</sup>Ма Фэн Юн, <sup>3</sup>Ж.К. Каирбеков, <sup>3</sup>К.А. Жубанов

<sup>1</sup>Карагандинский Государственный университет им. Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Сыныцзяньский университет, Урумчи, КНР

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби

E-mail: [ketoenol@mail.ru](mailto:ketoenol@mail.ru)

*Описывается процесс гидрогенизации трех- и четырехкомпонентной модельных систем в присутствии катализаторов на основе железа. Методом хромато-масс-спектрометрии определены продукты реакций.*

Комплексное изучение процесса гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья, включающее поиск оптимальных температурного и временного режимов, давления, каталитических систем, роль компонентов – доноров водорода, позволяет решить ряд важных задач технологического характера. Одним из направлений исследования процесса гидрогенизации является изучение механизма гидрирования модельных соединений, таких как антрацен, фенантрен, бензотиофен, пирен