

также данный способ обеспечивает более высокую степень очистки нефти от вредных примесей и обеспечивает максимальное разделение легкой фракции при перегонке нефти.

Литература:

1. Афанасьев О.М., Панин А.В. Переработка жидких нефтесодержащих отходов в топливный экологический композит // Экологический вестник России. – 2010. – № 10. – С.24.
2. Курочкин А.К. Установка переработки нефтяных шламов – высокорентабельное решение экологических проблем // Экологический вестник России. – 2012. – № 4. – С.16.
3. Фетисов Д.Д. Экологически чистый метод утилизации нефтеотходов // Известия вузов. Нефть и газ. – 2010. – № 2. – С. 123.
4. Кусаиынов К., Сатыбалдин А.Ж., Булкайрова Г.А., Саденова К.К., Сагимбекова М.Н. Электрогидроимпульсная установка для обработки нефтесодержащего техногенного сырья // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: матер. 9-й междунар. науч. конф., посв. 90-летию академика Е.А.Букетова. – Караганда, 2015. – С. 262-266.
5. Кусаиынов К., Байкенов М.И., Сатыбалдин А.Ж., Саденова К.К., Глеубергенова А.Ж., Сагимбекова М.Н. Влияние электрогидроимпульсного воздействия на углеводородный состав нефтепровода Атасу-Алашанькоу // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: матер. 9-й междунар. науч. конф., посв. 90-летию академика Е.А.Букетова. – Караганда, 2015. – С. 266-270.

Кобелькова М.Н., Рахимжанова А.С., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, химический факультет, магистранты гр. М(Хе)-12;

Журавлева Л.Б., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, магистрант гр. М(ХТНВ)-22;

Раисова А.Ж., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, химический факультет, магистрант гр. М(Хо)-22

(Научный руководитель – д.х.н., профессор Масалимов А.С.)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛЬЮИСОВСКИХ КИСЛОТ

Как известно, согласно Бренстеду кислотами являются вещества способные отдавать протон, а основаниями- вещества принимающие протон. Согласно теории Льюиса кислотами являются электрон-дефицитные молекулы и соответственно основания должны быть донорами. По обобщенной теории Усановича кислоты определяются как вещества способные отдавать протон или принимать электрон, а основаниями являются вещества способные принимать протон или отдавать электрон [1]. Анализ этих трех кислотно-основных концепций, разработанных в середине прошлого века, вынуждает произвести теоретические исследования границ применимости этих воззрений при рассмотрении механизмов химических реакций разнообразных веществ. Следует также отметить, что на период становления этих кислотно-основных теорий еще не существовали инструментальные методы позволяющие изучать кинетику элементарных химических процессов, протекающих в нано-, пико- и фемтосекундных режимах. Кроме того, отсутствовали компьютерные технологии, позволяющие на современном уровне квантово- химически рассчитывать электронное строение и физико-химические свойства различных молекул, представленных классической химией в качестве типичных кислот и оснований.

В данной работе ставилась задача исследования с помощью современных квантово-химических технологий, представленных в лицензионном программном пакете ‘Gaussian-2009’, электронного строения и потенциалов ионизации некоторых небольших молекул, проявляющих типичные свойства льюисовских кислот и оснований. Акцентирования внимания на величинах потенциалов ионизации, обусловленных тем, что именно энергия отрыва электрона является мерой окислительно-восстановительных свойств любой молекулы и по относительной величине этого параметра можно судить какую роль кислоты или основания будет проявлять данное вещество в соответствующей химической реакции [2].

Для теоретического исследования были выбраны водород- и фторсодержащие соединения непереходных элементов 3-й и 5-й групп периодической системы элементов Д.Менделеева. Электронные конфигурация элементов подгруппы азота является следующими:

азот- $1s^2 2s^2 2p^3$; фосфор- $1s^2 2s^2 3s^2 3p^3$; мышьяк- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$;
 сурьма- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$;
 висмут- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$. Атомы подгруппы бора имеют электронные конфигурации: бор- $1s^2 2s^2 2p^1$;
 алюминий- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; галлий- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$;
 индий- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$.

В качестве расчётных квантово- химических методов исследования были использованы как полуэмпирические так и ab-initio технологии с различными орбитальными базисами.

В таблице 1 представлены, полученные вышеизложенными расчетными методами, величины физико-химических параметров: адиабатических и вертикальных потенциалов ионизации, а также сродства электронов для некоторых, условно называемых нами для краткости, гидридов и фторидов подгруппы азота и бора. Квантово-химические расчеты были проведены полуэмпирическим методом PM3 в неограниченном Хартри-Фоковском приближении. Следует отметить, что во всех нижеприведенных таблицах расчетные величины представляются с компьютерной точностью, т.е. с девятью знаками после запятой в десятичных числах специфических для арифметического процессора использованного в работе ПК ASUS N56V. Естественно, что эти расчетные величины не следует смешивать с точностью экспериментальных методов определения потенциалов ионизации, представленных во многих физико-химических справочниках.

Таблица 1 - Потенциалы ионизации некоторых гидридов и фторидов, рассчитанных методом UHF PM3

Название	ПИ-а, эВ	ПИ-в, эВ	СЭ, эВ
Подгруппа азота			
NH ₃	-8,808556510	-9,408006393	-2,911044246
PH ₃	-7,679903162	-7,834210169	-0,533538609
AsH ₃	-6,037509841	-5,936705708	3,252320823
SbH ₃	-6,029982457	-6,027305069	2,610849081
BiH ₃	-7,718478894	-7,958962495	2,740435074
NF ₃	-11,32439517	-11,29307633	-
PF ₃	-9,819965051	-9,953295143	-0,174545387
AsF ₃	-8,537030820	-9,446489059	3,937169853
SBF ₃	-11,43214625	-11,42637703	3,599546215
BiF ₃	-11,55953079	-11,64355247	3,929627775
Подгруппа бора			
BH ₃	-9,870089555	-11,20339293	-0,949977179
AlH ₃	-	-	3,019536585
GaH ₃	-8,875310539	-10,65233714	0,244466893
InH ₃	-10,79887321	-11,54550736	-0,051255979
BF ₃	-14,51160883	-15,65925751	0,969491720
AlF ₃	-13,54669852	-14,61471918	2,586126979
GaF ₃	-15,31488612	-15,20224585	2,804802883
InF ₃	-15,61268200	-15,33393588	2,473489164

Как видно из таблицы 1 расчетные величины адиабатических потенциалов ионизации гидридов элементов подгруппы азота имеет тенденцию к уменьшению в ряду аммика- фосфина- арсин- стибина. Потенциал ионизации висмутина выпадает из этой тенденции и имеет величину энергии отрыва электрона равную таковой для фосфина. Тоже самое относится и к величине вертикального потенциала ионизации висмутина. В целом, расчетные величины потенциалов ионизации, представленных в таблице 1 псевдогидридов указанных элементов, демонстрируют увеличение основности этих соединений по мере увеличения радиуса центрального трехвалентного атома. Следует также отметить, что если процесс присоединения электрона к аммиаку и фосфину является эндотермическим, что видно из отрицательных значений расчетных величин сродства к электрону

для этих молекул, приведенных в таблице 1, то эти же величины указывают на то, что отрицательная ионизация арсина, стибина и висмутина является экзотермическим процессом, сопровождающимся выделением тепла.

В классической химии принято считать, что основные свойства аммиака, фосфина, арсина и их органических производных определяются геометрическими особенностями неподелённой пары электронов, которая координирует протон за счет известного донорно- акцепторного взаимодействия. Естественно, что в ряду псевдогидридов NH_3 - PH_3 - AsH_3 строение неподелённой электронной пары меняется и это сопровождается изменениям пирамидальной структуры молекулы. Сتيبин и висмутин в отличие от указанных молекул имеют уже плоское строение в виде равностороннего треугольника. Этот эффект может быть обусловлен промотированием одного из 5s электронов сурьмы на 5p или 5d атомную орбиталь, что приводит к изменению валентного состояния атома сурьмы и делокализации неподелённой пары электронов, обусловленными двумя электронами, заселяющие валентную 5s атомную орбиталь атома сурьмы. Аналогичный эффект может иметь место и в молекуле висмутина так же как и стибин, имеющие плоское треугольное строение. В атомах фосфора и мышьяка соответствующие 3d- 4d АО расположенные энергетически относительно высоко соответствующих АО расположенные энергетически относительно высоко соответствующих 3s и 4s атомных орбиталей и промотирование электронов с них энергетически является не выгодным процессом, поэтому фосфин и арсин имеют пирамидальное строение как и молекула аммиака, благодаря неподелённым парам электронам локализованным на s орбиталях соответствующих валентных оболочек атома

Анализ граничных орбиталей водородных соединений элементов подгруппы азота, рассчитанных полуэмпирическим методом PM3, показал, что если в молекуле аммиака и фосфина неподелённые электроны атомов азота и фосфора определяет пирамидальное строение частиц, то в псевдогидридах мышьяка, сурьмы и висмута неподелённые р-электроны уже практически не оказывают пространственного влияния, так как участие d- электронов в формировании валентности этих атомов приводит к плоскому строению соответствующих гомологов аммиака: арсина, стибина и висмутина. Следует также отметить, что протонирование арсина, стибина и висмутина приводит к образованию соответствующего катиона, имеющего тетраэдрическое строение, как и катионы аммония и фосфония. Данный факт позволяет заключить, что основность вещества определяется не наличием неподелённой пары электронов, способные координировать протон, а легкостью молекулы расставаться с электроном, населяющим граничную орбиталь, т.е. ВЗМО.

В таблице 1 представлены аналогичные расчетные параметры для гидридов подгруппы бора, которые правомерно носят такое название в отличие от водородных соединений вышеуказанной подгруппы азота. Прочерки в таблице 1 указывают на тот факт, что для соответствующих молекул не удаются расчеты указанных параметров, так как процедура квантово-химической оптимизации соответствующих ионизированных структур фиксирует нестабильные структурные образования.

В отличие от водородных соединений подгруппы азота соответствующие гидриды элементов подгруппы бора не имеют неподелённых электронных пар в своих молекулах и как это видно из таблицы 1 они имеют относительно более высокие значения потенциалов ионизации.

Таблица 1 также показывает, что соответствующие потенциалы ионизации фтористых соединений заметно выше по величине чем у водородных соединений элементов подгруппы азота, сказанное также относится и к расчетным величинам сродства к электрону, указанных молекулярных структур.

Водородные соединения элементов подгруппы бора являются классическими гидридами, так как атом водорода является более электроотрицательным элементом, чем атомы B, Al, Ga, In

С таблицы 1 видно, что величины потенциалов ионизации гидридов B, Ga, In существенно больше чем у водородных соединений элементов подгруппы азота. Аналогичные величины для фторидов элементов подгруппы бора практически в два раза превосходят потенциалы ионизации соответствующих гидридов. Если фториды B, Al, Ga, In как электроннодефицитные молекулы являются сильнейшими кислотами Льюиса, то такими же свойствами обладают и гидриды указанных элементов. Величины ионизационных потенциалов последних сопоставимы с таковыми для фторидов элементов подгруппы азота [3].

В данной работе ставилась задача установления принципиального различия между брэнстедовскими и льюисовскими кислотами основываясь на современных квантово-химических методах исследования электронного строения вещества. В частности утверждается, что брэнстедовские основание способны принимать протон, а отдавать электрон. Нами были проведены квантово-химические расчеты продуктов протонирования типичных брэнстедовских оснований какими являются аммиак и водородные гомологи: фосфин, арсин, стибин и висмутин. Расчеты

показали, что если при протонировании аммиака, фосфина и арсина образуется соответствующие катионы имеющие правильное тетраэдрическое строение, то протонирование стибина и висмутина не приводит к образованию соответствующей структуры с оптимизированной геометрией. Данный факт обусловлен тем, что у стибина и висмутина, как уже отмечалось выше, отсутствуют неподелённые пары электронов, так как эти молекулы имеют плоское строение. Неподелённые пары электронов отсутствуют и у всех соединений элементов подгруппы бора и все они являются льюисовскими кислотами с относительно высокими величинами потенциалов ионизации. Попытки протонирования указанных льюисовских кислот методами квантовой химии показали, что присоединение к этим молекулам протона приводит к образованию нестабильных ионно-молекулярных структур. Другими словами, льюисовские кислоты не могут протонироваться в силу особенности своей электронной структуры. С этой точки зрения можно предположить, что молекулы стибина и висмутина обладает всеми свойствами льюисовских кислот так как не образуют стабильных протонированных структур.

Были проведены величины потенциалов ионизации и сродства к электрону для указанных групп соединений методом *ab-initio* в различных атомно- орбитальных базисах в Хартри- Фоковском приближении. Эти расчеты проведены для проверки корректности представленных в таблице 1 расчетных физико-химических величин, рассчитанных полуэмпирическим методом PM₃. В частности, представлял интерес проверки расчетных данных для гидрида алюминия для которого метод PM₃ не воспроизводил потенциал ионизации. Сопоставление данных, полученных полуэмпирическими и неэмпирическими квантово-химическими данными позволяет утверждать, что несмотря на вычислительные особенности и достоинства каждого метода, в целом, они воспроизводят корреляции физико-химических параметров, изложенные выше по данным UHF PM₃ [4,5].

Литература:

1. Foresman J.B., Frish A. Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods. Second Edition, 1996, Gaussian Inc., Pittsburg, p. 302
2. Young D.C. Computational Chemistry. New York, Wiley&Sons, 2001. p. 398.
3. Hehre W.J., Radom I., Schleyer P.R., Pople J.A. Ab-initio molecular orbital theory, John Wiley and Sons, NY, 1986, p.123.
4. Pilar F.L. Elementary Quantum Chemistry, Dover Publications, Inc., NY, 2001, p.147.
5. Cook D.B. Handbook of computational Quantum Chemistry, Dover Publications, Inc., NY, 2005, p. 93.

Колтырина А.И., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, биолого-географический факультет, студентка гр. БН-42
(Научный руководитель – к.б.н., доцент **Тлеукунова С.У.**)

ВЛИЯНИЯ ВНЕСЕНИЯ БИОУГЛЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ НЕКОТОРЫХ ОВОЩНЫХ РАСТЕНИЙ

Введение. В отличие от угля, который используется для производства тепла, биоуголь, в частности, применяется в сельском хозяйстве в качестве средства улучшения качества почв. Биоуголь способен удерживать в почве углерод, что ведет к сокращению содержания углекислого газа в атмосфере, и, соответственно, снизит выбросы парникового газа закиси азота и при этом сохранить необходимые растениям неорганические соединения азота [1-5].

Также существенна роль биоугля в деле сохранения влаги в почвах в условиях засухи. Биоуголь не только имеет потенциал для открытия новых прибыльных рынков в области сельского хозяйства и промышленности, он также предоставляет огромные возможности для защиты почв и климата планеты. Это уникальное сырье, которое может быть применено в различных отраслях сельского хозяйства, таких как производство зерновых и овощных культур, садоводство, животноводство, птицеводство, рыбное хозяйство, а также фармацевтика, производство продуктов питания, нанотехнологии, гражданское и промышленное строительство, изготовление супер-конденсаторов.

В сельском хозяйстве биоуголь вводят в рацион птиц, свиней, молодняка крупного рогатого скота. Применение биоугля в виде добавки в корма коров, например, улучшает качество молока, а в птицеводстве способствуют повышению качества мяса птицы и яиц. Для увеличения роста порослят