

Литература:

1. Доклад о состоянии окружающей среды Кемеровской области в 2013 г. // Администрация г. Кемерово, 2014. – 279 с.
2. Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П. Биосфера и жизнедеятельность [Текст] / В.А. Алексеенко, Л.П. Алексеенко – М.: Логос, 2002. – 128 с.
3. Петин В.Г., Сынзыныс В.И. Комбинированное воздействие факторов окружающей среды на биологические системы [Текст]: Учеб. пособие / В.Г. Петин, Б.И. Сынзыныс – Обнинск: ИАТЭ, 1998. – 71 с.
4. Щербо А.П., Киселев А.В. Оценка риска воздействия факторов окружающей среды на здоровье [Текст]: Практикум / А.П. Щербо, А.В. Киселев – СПб: СПбМАПО, 2005. – 92 с.
5. Суржиков В.Д., Марченко В.А. Оценка рисков здоровью населения г. Новокузнецка от загрязнения атмосферного воздуха // Сб. трудов Пленума Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды на тему: «Комплексное воздействие факторов окружающей среды и образа жизни на здоровье населения: диагностика, коррекция, профилактика» – М.: ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды имени А.Н. Сысина» Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2014. – С. 35-38.
6. Сынзыныс, Б.И. Экологический риск. Учебное пособие [Текст] / Сынзыныс Б. И. – Москва : Логос, 2005. – 168 с.
7. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду [Текст]. – М.: Роспотребнадзор, 2004. – 132 с.
8. Доклад о состоянии окружающей среды Кемеровской области в 2012 г. // Администрация г. Кемерово, 2013. – 71 с.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ БЫСТРОГО ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА И ОБМЕНА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Масалимов А.С., д.х.н., профессор**; Никольский С.Н., д.х.н., профессор**;
Тур А.А., магистр**;

Прокофьев А.И., д.х.н., профессор *

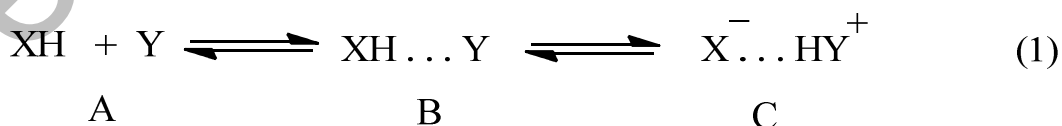
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
г. Москва, Российская Федерация;

**Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан
masalimov-as@mail.ru

Неэмпирическим квантово-химическим методом с использованием орбитального базиса UNF 3-21G рассчитана поверхность потенциальной энергии модельной межмолекулярной реакции протонного обмена между оксиметильным радикалом и молекулой аммиака.

Ключевые слова: ЭПР-спектроскопия, квантовая химия, протонный перенос, протонный обмен, 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, оксиметильный радикал

Ранее нами были проведены ЭПР-спектроскопические и квантово-химические исследования механизма быстрой реакции обратимого протонного переноса от стабильного семихинонного радикала 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила (I) к гексаметиленфосфотриамиду (гексаметаполу) и триэтиламину, который можно отразить следующей простой схемой[1]:

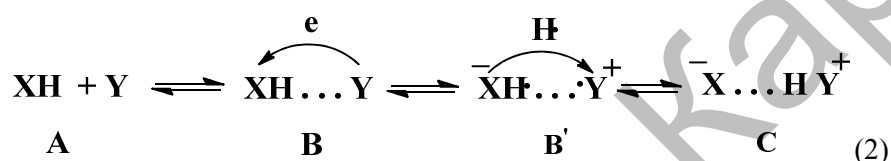


Методами ab-initio в неограниченном Хартри-Фоковском приближении с использованием орбитального базиса 3-21G было показано, что профили поверхностей потенциальной энергии в системе I – гексаметапол не регистрируют протонирования фосфата и последний образует с замещенным оксифеноксидом только прочный комплекс за счет водородной связи (КВС) молекулярного типа В (см. схему (1)[2-4].

Молекула триэтиламина (ТЭА), в отличие от сильнейшего сольватирующего комплексообразователя гексаметаполу (ГМП) дает согласно реакционной схеме (1) уже ионный комплекс за счет водородной связи (С) или солевой продукт в виде контактной ионной пары анион-

радикала 3,6-ди-трет.бутилортосемихинона с триэтиламмониевым катионом. Ранее нами ЭПР-спектроскопически было показано, что молекула ТЭА отрывает протон от оксифеноксила не только в среде относительно индифферентного толуола, но и в среде сильно-сольватирующих растворителей тетрагидрофурана, трибутилфосфата и даже ГМП. Эти экспериментальные факты послужили первым толчком к тому, что при рассмотрении механизмов быстрых протолитических реакций необходимо уделять особое внимание в первую очередь электронно-донорным или окислительно-восстановительным свойствам партнеров подобного типа кислотно-основных реакций. Следует также особо сказать, что под быстрыми протолитическими реакциями подразумеваются прежде всего первичные процессы протонного переноса и протонного обмена в растворах, идущие как правило, со скоростями близкими к трансляционной диффузии молекул в жидкостях. Вторичные процессы, связанные с реакционной способностью продуктов этих реакций, в частности, например ролью сольватированного протона или диссоциированных компонентов ионных пар в растворах, особенно в водных, здесь не рассматриваются.

Схему быстрой межмолекулярной реакции протонного переноса, основанной на окислительно-восстановительных свойствах реагирующих между собой кислотно-основных партнеров, можно представить механизмом альтернативным изображенному моделью (1) [3]:



В таблицах 1 и 2 представлены расчетные величины потенциалов ионизации некоторых типичных кислот и оснований, полученные нами указанным неэмпирическим квантово-химическим методом.

Таблица 1.

Расчетные величины потенциалов ионизации некоторых Н-кислот, полученные методом UHFab-initio в базе 3-21G

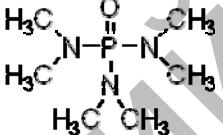
№ пп	Н-кислоты	-ПИ, эВ
1	НОН	10,4474
2	СН ₃ ОН	9,3274
3	СН ₂ ОН	8,0162
4	НСООН	9,9688
5	СН ₃ СООН	9,3647
6	СF ₃ СООН	10,9640
7	ССl ₃ СООН	12,1536
8	НСl	11,8596
9	НNO ₃	11,1130
10	Н ₃ PO ₄	9,2948
11	Н ₂ SO ₄	10,4240
12	3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил	7,7132

Общеизвестно, что одноатомные основания, какими являются все щелочные металлы, как и электронные пучки катодной пушки, генерируют из ОН-кислот, например, из воды, атомарный водород, взрывающийся на воздухе по цепному механизму. С 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксидом атомы этих металлов образуют также образуют вышеуказанные солевые продукты или ионные пары семихинонного анион-радикала с соответствующими металлическими катионами. Безусловно, что некоторые Н-кислоты более специфически реагируют на присоединение ими чужого электрона в зависимости от их концентрации и природы растворителя.

Последствия взаимодействия большинства Н-кислот с многоатомными основаниями, например, с аминами, обладающими более высокими величинами потенциалов ионизации не столь очевидны, кроме того, что продукты этих реакций являются солями аммониевых катионов. Молекула гексаметапола, имеющая такую же величину потенциала ионизации что радикал I (см. табл.1 и 2) образует с замещенным оксифеноксилом только молекулярный КВС В (см. схемы 1 и 2). В то же время триэтиламин, обладающий более меньшей величиной потенциала ионизации чем Iи ГМП, как атомы щелочных металлов и другие органические основания:триметиламин, тебаин,образуют с 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилом соли или ионные КВС С.

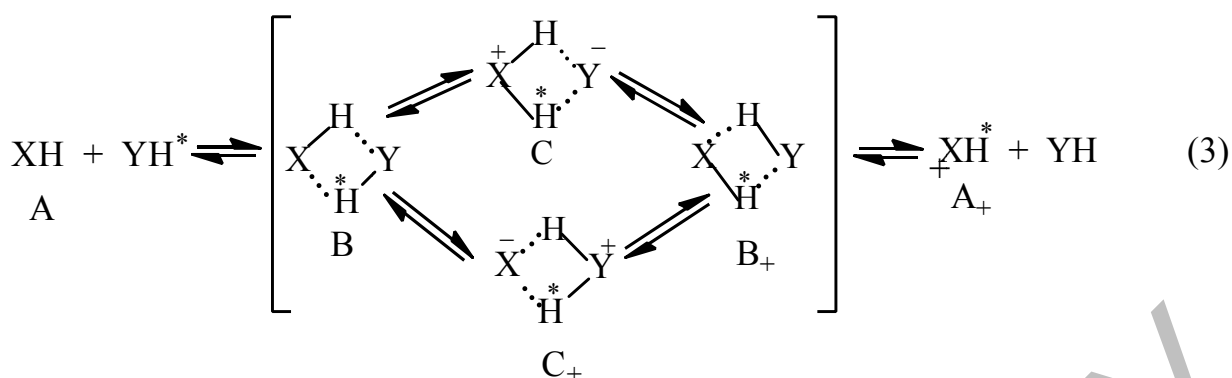
Таблица 2

Расчетные величины потенциалов ионизации некоторых оснований, полученных неэмпирическим квантово-химическим методом UHFc использованием орбитального базиса 3-21G

№	Название	Формула	-ПИ, эВ.
1	Литий	Li	5,3917
2	Натрий	Na	5,1321
3	Калий	K	4,3407
4	Аммиак	NH ₃	8,5200
5	Метиламин	CH ₃ NH ₂	7,7480
6	Диметиламин	(CH ₃) ₂ NH	7,1749
7	Триметиламин	(CH ₃) ₃ N	6,1851
8	Триэтиламин	(C ₂ H ₅) ₃ N	5,7297
9	Гексаметапол		7,2756
10	Тебаин		5,8430

Проведенными ранее многочисленными квантово-химическими исследованиями показали, что одноэлектронное восстановление многих Н-кислот или присоединение ими электрона существенно облегчает процесс гомолитического отщепления от них атома водорода. В случаях, когда этот процесс реализуется электронодонорными молекулами органических оснований, например аминов, то отделившийся от восстановленной молекулы Н-кислоты атом водорода быстро рекомбинирует с оставшимся от окисленного амина катион-радикалом, который выполняет роль специфической спиновой ловушки. В целом образуется соль аммониевого катиона с соответствующим кислотным остатком. Такая реакция между I и молекулы ТЭА может протекать даже в среде сильно сольватирующего растворителя как гексаметапол. Другими словами, быстрая реакция межмолекулярного протонного переноса является быстрым двухстадийным процессом, инициируемым одноэлектронным переносом с молекулы основания на молекулу Н-кислоты.

Как известно межмолекулярный протонный обмен и в особенности быстропротекающий в наносекундном режиме является более сложным, чем обратимый протонный перенос и включает в себя последний как одну из своих элементарных стадий:



Многочисленные радиоспектроскопические исследования кинетики быстрого протонного обмена в растворах показывают, что данная реакция является сложным кооперативным взаимодействием, происходящим в четырехцентровых комплексах за счет водородной связи циклического строения. В отличие от интермедиатов для быстрых реакций протонного переноса, промежуточные реакционные состояния для межмолекулярного протонного обмена содержат одновременно два водородных мостика, в которых осуществляется синхронный и согласованный обратимый перенос протона в двух разных направлениях. В качестве молекулярной системы, моделирующей протонный обмен нами была выбрана реакционная пара оксиметильный радикал – аммиак. Следует отметить что оксиметильный радикал является парамагнитной ОН-кислотой, который был впервые изучен в 1964 году швейцарским физико-химиком Гансом Фишером и он прекрасно моделирует стабильные семихинонные радикалы используемые в настоящее время как спиновые зонды [5]. Особенностью небольшой молекулы аммиака является тот факт, что неподеленная пара электронов на атоме азота имитирует основные свойства всех аминов в том числе и алкалоидов и азотистых гетероциклов изученных ранее экспериментально, а атомы водорода аммиака передают N-H кислотность первичных и вторичных аминов различного строения. На рисунке 1 представлена поверхность потенциальной энергии модельной межмолекулярной реакции протонного обмена между оксиметильным радикалом и молекулой аммиака, рассчитанная эмпирическим квантово-химическим методом с использованием орбитального базиса UHF 3-21G.

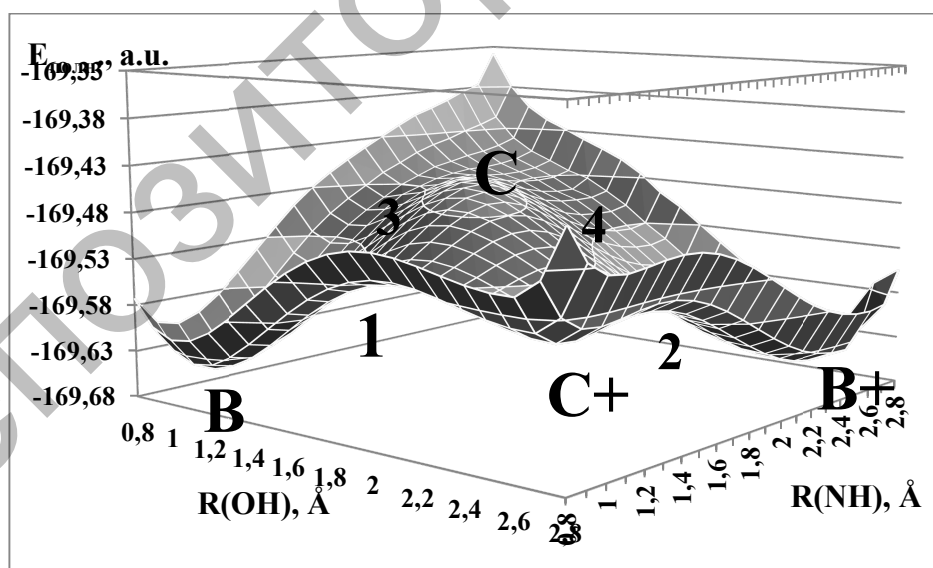


Рисунок 1. Поверхность потенциальной энергии модельной межмолекулярной реакции протонного обмена между оксиметильным радикалом и молекулой аммиака, рассчитанная эмпирическим квантово-химическим методом с использованием орбитального базиса UHF 3-21G

На рисунке 2 представлена расчетная модель с тремя фиктивными атомами, которая позволяет проконтролировать движения кислых протонов ОН- и NH-кислот, например перемещение NH-протона аммиака к атому кислорода оксиметила и ОН-протона оксиметила к атому азота аммиака,

т.е. синхронные переходы кислых протонов к основным центрам соответствующих реакционных партнеров.

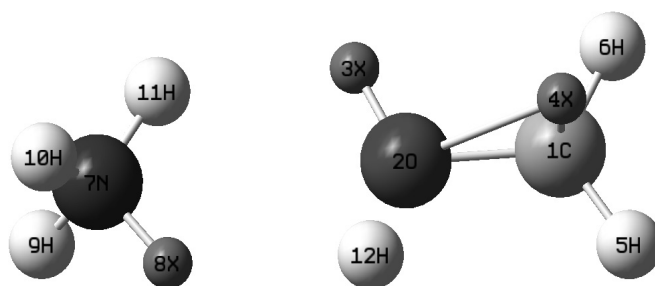


Рисунок 2. Расчетная геометрическая конструкция модельной протолитической системы оксиметил – аммиак, включающая три опорных фиктивных атома X *ab-initio* вычислениях

Величины расчетных шагов в этих модельных вычислениях принимались равными $\Delta = 0,1 \text{ \AA}$. Как и в выше приведенных расчетах иллюстрируемых рисунком 5, вычисления с тремя фиктивными атомами осуществлялись последовательными изменениями длин NH-связей в пределах от $0,8 \text{ \AA}$ до $2,6 \text{ \AA}$ при фиксированных значениях длин OH-связей с указанным шагом.

Как видно из расчетного трехмерного графика на рисунке 1 ППЭ данной модельной реакции содержит четыре потенциальных ямы, переходы между которыми отмечены четырьмя трехмерными седловыми точками, позволяющими определить из данной многомерной энергетической поверхности соответствующие активационные барьеры и величины относительных термодинамических стабильностей как исходным и конечным продуктам реакции, так и интермедиатов и переходных состояний изучаемого межмолекулярного протонного обмена. Трехмерная ППЭ представленная на рисунке 1 иллюстрирует структурно-энергетические характеристики химических превращений модельных молекул по реакционной схеме (3) передающей механизм реакций быстрого межмолекулярного протонного обмена (МПО). Следует отметить, что термин быстрый межмолекулярный протонный обмен или МПО можно отнести только к согласованным синхронным реакциям, осуществляющимся в жидкой фазе согласно реакционной схеме (3). В противном случае реакция протонного обмена, идущая в конденсированной фазе может идти по другим механизмам, но уже с меньшими скоростями и быть медленной реакцией.

Из реакционной ППЭ изображенной на рисунке 1 следует, что быстрая реакция МПО является обратимым процессом и может идти по двум независимым каналам: $V \rightleftharpoons C \rightleftharpoons V_+$ и $V \rightleftharpoons C_+ \rightleftharpoons V_+$. Следует отметить, что какой из этих каналов является наиболее вероятным зависит от относительных кислотно-основных свойств реагирующих между собой молекул. В частности, как видно из рисунка 1 наиболее вероятным путем быстрого МПО в системе оксиметил–аммиак является обратимый канал $V \rightleftharpoons C_+ \rightleftharpoons V_+$. Этот факт следует из того, что основным интермедиатом реакции МПО по этому каналу C_+ является термодинамически более предпочтительным т.е. имеет меньшую величину полной энергии, чем соответствующий интермедиат C второго канала $V \rightleftharpoons C \rightleftharpoons V_+$. Реакционному интермедиату C_+ быстрого МПО в парамагнитной кислотно-основной паре соответствует ионная пара C_+ образованная протонированием более кислым оксиметилом сильного протонодонора аммиака. Реакционный канал $V \rightleftharpoons C \rightleftharpoons V_+$ предпочтителен для быстрых процессов МПО оксиметила или другой парамагнитной кислоты с относительно более сильными протонодонорами, например с карбоновыми, соляной или серной кислотами. При протонировании оксиметила более сильной кислотой должен образоваться катион-радикал с соответствующим противоионом в ионной паре C , а при протонировании оксиметилом основания Y образуется анион-радикал с соответствующим аммониевым или другим катионом в интермедиате или ионной паре C_+ .

Кроме указанных четырех интермедиатов быстрые реакции МПО в модельной системе оксиметил – аммиак на ППЭ можно выделить также четыре активированных комплекса соответствующих переходным состояниям. Следует отметить, что основным интермедиатом C_+ быстрой реакции МПО между оксиметилом и аммиаком на величину $\Delta E = 56,1559 \text{ ккал/моль}$ термодинамически менее стабильнее исходного циклического КВС V . Согласно расчетным данным этот же интермедиат C_+ энергетически менее выгоден конечного ЦКВС V_+ на $\Delta E = 56,1559 \text{ ккал/моль}$. Такое хорошее расчетное совпадение в величине эндотермической энтальпии образования основного интермедиата реакции МПО свидетельствует в пользу правильности построения

выбранной расчетной модели. Активационные барьеры обратимого процесса $B \rightleftharpoons C_+$ полученные из соответствующего анализа многомерной ППЭ составили $E_1 = 76,6735$ ккал/моль для прямой реакции и $\Delta E_{-1} = 20,5163$ ккал/моль для обратной реакции.

Литература:

1. Д.Пиментел, О.Мак-Клеллан, Водородная связь, М, Мир, с.195.
2. А.С.Масалимов, Э.М.Ергалиева, А.А.Тур, Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Квантово-химическое исследование механизма реакций протонирования различных молекул 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилем, Вестник Карагандинского университета, серия химия, 2013, №3, с.34-42.
3. A.S.Masalimov, A.F.Kurmanova, S.N.Nikolskiy, A.U.Ospanov, A.A.Tur, EPR spectroscopy of the fast proton exchange reactions in solutions, Karaganda University Bull., Series Chemistry.-2014.-P.30-35.-№ 1.
4. J.B. Foresman, A.Frishi, Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods. Second Edition, 1996, Gaussian Inc., Pittsburg, p. 302
5. J.A. Weil, J.R. Bolton, Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2007.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «САРЫАДЫР» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛУПРОДУКТА

Махамбетов Е.Н., магистрант*; Байсанов С.О., д.т.н., профессор, зав. лабораторией «Металлургических расплавов»**; Байсанов А.С., к.т.н., зав. лабораторией «Пирометаллургических процессов»**; Шайржанов А.Ж., ведущий инженер лаб. «Металлургических расплавов»**

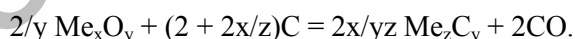
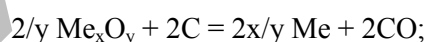
*Карагандинский государственный индустриальный университет

г. Темиртау, Республика Казахстан;

**Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

г. Караганда, Республика Казахстан

В производстве ферросплавов в качестве восстановителя широко применяется углерод. Углетермический способ выплавки ферросплавов считается наиболее экономичным и таким способом производится наибольшее количество ферросплавов [1]. Как известно сродство углерода к кислороду с ростом температуры возрастает, поэтому при высоких температурах углеродом могут быть восстановлены практически все элементы из их оксидов. В общем виде суммарные реакции восстановления оксидов углеродом могут быть представлены следующими уравнениями [2]:



При выплавке ферросплавов в электропечах применяются углеродистые материалы, как естественного происхождения, так и искусственно приготовленные, а также смесь из нескольких видов восстановителей. Назначение углеродистых материалов также бывает разным, в большинстве случаев они применяются для восстановления металлов из их оксидов, а также как добавка, способствующая увеличению электросопротивления ванны, разрыхлению колошника и повышению его газопроницаемости.

Углеродистые восстановители различают по способу их производства, видам применяемых углей, конечной температуре их обработки и др. Наибольшее распространение в электротермии ферросплавов получили такие восстановители как: коксик-орешек различных заводов, полукокс, каменные и бурые угли, антрацит. Нефтяной кокс и древесный уголь применяют в тех случаях, когда в восстановителе требуется минимальное количество вредных примесей [3].

При этом единственным центром добычи ценных коксующихся углей в Республике Казахстан является Карагандинский бассейн [4]. В связи с отсутствием в бассейне запасов коксующихся углей, пригодных для открытой разработки, особую актуальность имеет вопрос вовлечения углей других месторождений в металлургический передел.