

[7] Kucic D., Miljanic S., Rozic M. Sorption of methylene blue onto orange and lemon peel // The Holistic Approach to Environment. 2011. V.1. N.2. P.39–49.

[8] Lim Y.H., Leng Chew I.M., Choong Th.Sh.Y., Tan M.C., Tan K.W. Nanocrystalline cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and its potential in cadmium metal removal // MATEC Web of Conferences 59, 04002. 2016. ICFST 2016.

[9] Белькович В.В., Михайлиди А.М., Котельникова Н.Е., Власова Е.Н. Физико-химические и морфологические свойства волокон, выделенных из макулатурной массы бумаги и картона // Вестник СПГУПТД. Серия 1. Естественные и технические науки. 2017. N.1. С. 60–65.

[10] Броварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2006. – 157 с.

[11] Калюта Е.В. Молекулярно-массовые характеристики эфиров целлюлозы, полученные при карбоксиметилировании и нитровании древесины: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2007. – 141 с.

[12] Михайлиди А.М., Котельникова Н.Е., Генъш К.В., Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г. Состав и свойства древесины и целлюлозы тропических пород растений // Химия растительного сырья. 2013. N.1. С 15–28.

[13] Оболенская А.В., Ельницкая Э.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.: Учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

О КОНФОРМАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ ЦИКЛОТРИФОСФАТА НАТРИЯ

Ниязбекова Актоты Болатовна

к.х.н., доцент кафедры химии и химической технологии

Шакиров Тимур Аскарлович

старший преподаватель кафедры химии и химической технологии

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана

г.Уральск, Республика Казахстан

[DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.58-62](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.58-62)

АННОТАЦИЯ.

Проведены квантово-химические расчеты термодинамических характеристик конформационных изомеров циклотрифосфата натрия. Рассчитаны константы равновесия, количественное соотношение форм в равновесных системах и энергия активации при конформационных переходах. По результатам расчетов построена энергетическая диаграмма. Расчетные данные находятся в полном согласии с известными закономерностями.

ABSTRACT.

Quantum-chemical calculations of the thermodynamic characteristics of conformational isomers of sodium cyclotriphosphate are carried out. Equilibrium constants, the proportion of forms in equilibrium systems, and the activation energy during conformational transitions are calculated. According to the results of calculations, an energy diagram was constructed. Calculated data are in complete agreement with known laws.

Ключевые слова: циклофосфаты, квантово-химические расчёты, конформеры, устойчивость, структура.

Keywords: cyclophosphates, quantum chemical calculations, conformers, stability, structure.

Экспериментальное изучение циклических фосфатов имеет большое практическое значение так как области их применения с каждым днем расширяются. Расширение знаний о пространственной структуре подобных соединений позволит объяснить поведение модифицированных полифосфатных систем и причины их эффективности в качестве удобрений, ингибиторов коррозии и ионообменников. В настоящем исследовании предпринята попытка с применением методов компьютерной химии проанализировать устойчивость различных конформационных изомеров циклотрифосфата натрия, имеющего на сегодняшний день наиболее широкое практическое значение [1,2,3].

Конформационная изомерия циклотрифосфата натрия

Каждый атом в молекуле всегда стремится, чтобы его валентные углы совпадали с углами между его связывающими орбиталями. Любое отклонение от «нормального» значения валентного угла сопровождается возникновением углового

напряжения. Несвязанные атомы или группы стремятся занять такие положения, чтобы были обеспечены наиболее благоприятные диполь-дипольные взаимодействия: положения, в которых минимальны диполь-дипольные отталкивания и максимальны диполь-дипольные притяжения. Для того чтобы вывести наиболее устойчивую конформацию молекулы, необходимо, рассмотреть все возможные комбинации валентных и торсионных углов, и даже длин связей и выяснить, какая из комбинаций приведет к меньшему содержанию энергии.

Поскольку молекулы циклических фосфатов имеют кольцевое строение, они представляют собой в свободном состоянии довольно стабильные структуры, сохраняющиеся в том виде, в каком образовались в процессе синтеза. Известно, например, что циклотрифосфат в кристаллическом состоянии находится в виде «кресла» [4], а в растворе может параллельно существовать и в форме «ванны»

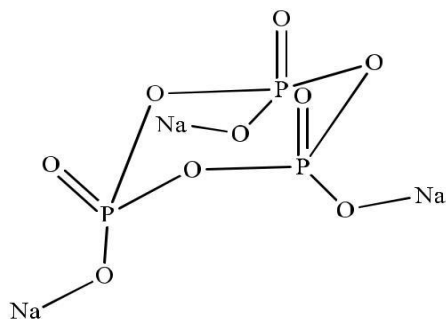
[5]. Однако отсутствуют какие-либо достоверные данные о количественном соотношении этих форм.

Так как основа структуры молекулы циклотрифосфата представляет собой шестичленное кольцо, образованное чередующимися атомами фосфора и кислорода, то по аналогии с подобными циклическими соединениями, предполагается его существование в виде трех конформационных изомеров: «кресло», «ванна» и «твист» («искаженная ванна»).

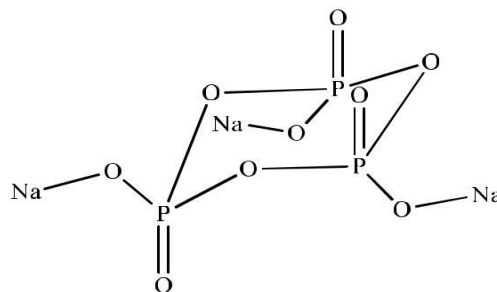
Однако существует другой тип пространственных структур одного и того же соединения, которые не могут непосредственно переходить друг в

друга по пространственным причинам, и сохраняются в ходе химических превращений в первозданном виде (как, например, оптические D- и L-изомеры органических соединений).

В случае циклических фосфатов речь идет о взаимном расположении атомов кислорода при двойной связи, относительно плоскости циклофосфатного кольца. При этом, структуру в которой все атомы кислорода при двойной связи, расположены по одну сторону кольца следует обозначить как α -, а структуру, в которой один атом кислорода при двойной связи располагается по другую сторону кольца – β (рис.1):



α -циклотрифосфат



β -циклотрифосфат

Рисунок 1. α - и β -формы циклотрифосфата натрия

Образование той или иной формы возможно только в процессе термического синтеза. Следовательно, целесообразно рассмотреть существование циклотрифосфата в виде шести различных пространственных структур.

Расчеты энергетических характеристик

Для оценки устойчивости рассматриваемых структур проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом PM3. Первичная оптимизация проводилась методом молекулярной механики в силовом поле MM+.

Расчет выполнен с применением программного пакета GAMESS [6]. Для удобства ввода структур молекул, формирования расчётного задания и представления полученной информации использовались программы Avogadro 1.2.0 и Facio 19.1.7.

При расчетах были оценены следующие характеристики: энтальпия образования конформеров и переходных форм, энергия активации при конформационных переходах, свободная энергия Гиббса, константа конформационного равновесия и количественные соотношения конформеров в равновесной системе.

Наиболее информативным показателем в такого рода исследованиях является свободная энергия Гиббса, поскольку только процессы, для которых $\Delta G < 0$ могут протекать самопроизвольно. К

тому же, величина ΔG связана с константой равновесия K соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

При $T = 298,15\text{K}$ различию в свободной энергии находящихся в равновесии изомеров $\Delta G = 0,5$ ккал/моль соответствует процентное соотношение 30:70 в равновесной смеси. При $\Delta G = 1,0$ ккал/моль — это соотношение составит уже 15:85, а при $\Delta G = 2,0$ ккал/моль содержание менее устойчивого изомера составит лишь 3%. Это дает представление о том, какая точность определения энергии необходима для надежного предсказания такого рода соотношений. Тем не менее, для изомерных соединений при стандартных условиях величина ΔS невелика, и для оценки констант равновесия можно принять $\Delta G \approx \Delta H$. При этом погрешность не превышает допустимую и расчет дает хорошее согласование с экспериментальными данными, но только при условии сохранения числа однотипных связей при конформационных переходах [7,8].

Расчетные значения энтальпии образования конформеров циклотрифосфата натрия представлены в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпия образования $H_{298,15}^0$ конформеров циклотрифосфата натрия

Конформация	$H_{298,15}^0$, ккал/моль	
	α -форма	β -форма
«кресло»	-379.27	-379.00
«ванна»	-378.61	-377.70
«твист»	-366.78	-365.13

По рассчитанным данным видно, что устойчивость конформеров (не зависимо от формы) уменьшается в ряду:



Разница в потенциальной энергии показывает, что при 298,15К преобладающая часть молекул (60,56% α -формы и 83,81% β -формы) находятся в креслообразной форме, характеризующейся более низкой энергией. Эта конформация свободна не только от углового, но также и от торсионного

напряжения. Форма лодки появляется в большей концентрации только при значительно более высоких температурах, когда приданная молекуле энергия позволяет ей перейти в состояние с высокой потенциальной энергией. Содержание же твист-конформеров в равновесной системе для α -формы не превышает $6 \cdot 10^{-6} \%$, а для β -формы $2 \cdot 10^{-6} \%$.

При расчетах принято, что конформационные переходы осуществляются через переходное состояние, энергетика которого также рассчитана [9]. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергия переходных состояний при конформационных переходах циклотрифосфата

Равновесная система	Е _{перех.сост.} , ккал/моль	
	α -форма	β -форма
«кресло» ↔ «ванна»	-374.68	-376.30
«ванна» ↔ «твист»	-364.71	-363.07
«кресло» ↔ «твист»	-359.76	-360.07

Энергия активации (энергетический барьер) оценена как разница между энергией переходного и начального состояния системы [10]. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. Энергия активации Е_{акт} конформационных переходов циклотрифосфата

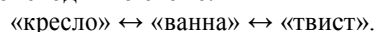
Равновесная система	Е _{акт.} , ккал/моль	
	α -форма	β -форма
«кресло» ↔ «ванна»	4.58	2.70
«ванна» ↔ «твист»	7.02	5.06
«кресло» ↔ «твист»	14.63	13.90

Рассчитанные значения свободной энергии Гиббса и константы равновесия представлены в таблице 4

Таблица 4. Свободная энергия Гиббса $G^0_{298,15}$ и константы равновесия при конформационных переходах циклотрифосфата (принято, что $\Delta G \approx \Delta H$).

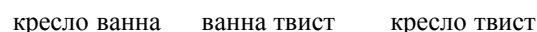
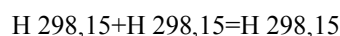
Равновесная система	α -форма			β -форма		
	$-G^0_{298,15}$, ккал/моль	lnK	K _{равн.}	$-G^0_{298,15}$, ккал/моль	lnK	K _{равн.}
«кресло» ↔ «ванна»	0.66	-1.115	$3.94 \cdot 10^{-1}$	1.29	-2.182	$1.62 \cdot 10^{-1}$
«ванна» ↔ «твист»	11.82	-19.960	$5.87 \cdot 10^{-8}$	12.57	-21.226	$2.04 \cdot 10^{-8}$
«кресло» ↔ «твист»	12.49	-21.075	$2.32 \cdot 10^{-8}$	13.87	-23.408	$3.31 \cdot 10^{-9}$

Расчеты показывают, что конформационные переходы легче протекают у β -формы, и в обоих случаях происходят по схеме:



Переход непосредственно «кресло» ↔ «твист», через соответствующее переходное состояние, в обоих случаях энергетически не выгоден, так как для этого необходимо в 3 раза больше энергии, чем для перехода «кресло» ↔ «ванна». При

этом рассчитанные значения полностью согласуются с законом Гесса:



Расчетные значения изменения энтальпии при конформационных переходах представлены в таблице 5.

Таблица 5. Изменение энтальпии $H^0_{298,15}$ при конформационных переходах циклотрифосфата

Конформационный переход	$H^0_{298,15}$, ккал/моль	
	α -форма	β -форма
«кресло» ↔ «ванна»	0.66	1.29
«ванна» ↔ «твист»	11.82	12.57
«кресло» ↔ «твист»	12.49	13.87

Как видно, все конформационные переходы являются эндотермическими процессами и для смещения равновесия в сторону прямой реакции требуется затрата энергии.

При этом относительное содержание молекул конформеров в равновесном состоянии равно:

$$\langle \alpha\text{-кресло} \rangle : \langle \alpha\text{-ванна} \rangle : \langle \alpha\text{-твист} \rangle = 2,62 \cdot 10^7 : 1,70 \cdot 10^7 : 1;$$

$$\langle \beta\text{-кресло} \rangle : \langle \beta\text{-ванна} \rangle : \langle \beta\text{-твист} \rangle = 2,55 \cdot 10^{10} : 4,92 \cdot 10^9 : 1.$$

Наиболее наглядно полученные закономерности выглядят на соответствующей энергетической диаграмме (рис. 2). При этом внешний вид диаграммы для обеих форм циклотрифосфата идентичен. Отличия состоят только в абсолютных значениях рассчитанных энергетических параметров.

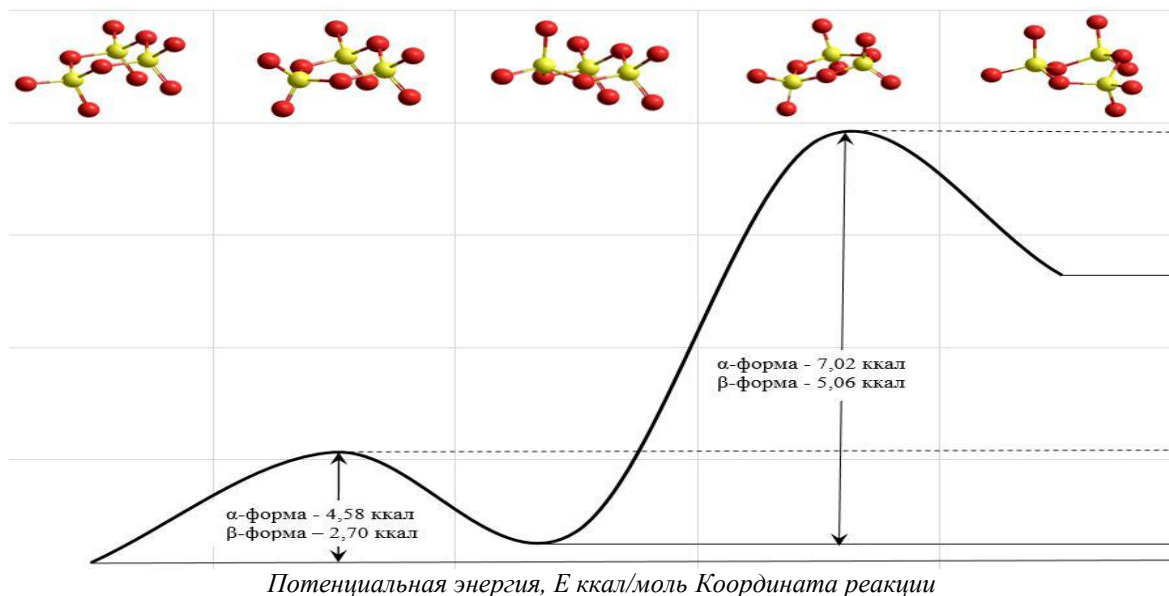


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма переходов между конформациями циклотрифосфата

Можно также предположить, что конформация «ванна» представляет собой не реально существующий конформер, а лишь переходное состояние в равновесной системе «кресло» ↔ «твист». Однако, на энергетической кривой эта конформация не отвечает максимуму потенциальной энергии и, следовательно, данное предположение является ошибочным. Так же не возможен переход по схеме «кресло» ↔ «твист» ↔ «ванна».

Для сравнения, энергетический барьер внутреннего вращения в молекуле этана (между заторможенной D_{3d} и заслоненной D_{3h} конформацией) составляет 2,9 ккал/моль, а для перехода «кресло» «ванна» в молекуле циклогексана 5,3 ккал/моль [7].

Выводы:

1. существует две формы молекулы циклотрифосфата, α - и β -, между которыми взаимный переход невозможен;
2. обе формы могут существовать в виде трех конформационных изомеров: «кресло», «ванна» и «твист»;
3. устойчивость конформационных изомеров уменьшается в ряду «кресло» > «ванна» > «твист»;
4. взаимопереход конформеров осуществляется по схеме: «кресло» ↔ «ванна» ↔ «твист»;
5. конформация «ванна» не является переходным состоянием в равновесной системе «кресло» ↔ «твист»;
6. относительное содержание молекул конформеров в равновесном состоянии равно:

$$\langle \alpha\text{-кресло} \rangle : \langle \alpha\text{-ванна} \rangle : \langle \alpha\text{-твист} \rangle = 2,62 \cdot 10^7 : 1,70 \cdot 10^7 : 1;$$

$$\langle \beta\text{-кресло} \rangle : \langle \beta\text{-ванна} \rangle : \langle \beta\text{-твист} \rangle = 2,55 \cdot 10^{10} : 4,92 \cdot 10^9 : 1;$$

7. преобладающая часть молекул (60,56% α -формы и 83,81% β -формы) находятся в форме «кресло»;

8. содержание твист-конформеров в равновесной системе для α -формы не превышает $6 \cdot 10^{-6} \%$, а для β -формы $2 \cdot 10^{-6} \%$.

Список литературы

1. Corbridge D.E.C. Phosphorus. Chemistry, biochemistry and technology. 6th edition, CRC press, 2013
2. Д. ван Везер Фосфор и его соединения Пер. с англ. под ред. к.т.н. А.И. Шерешевского. — М.: Изд. ин. лит., 1962. — 688 с.
3. Куанышева Г.С., Макашева Г.Р., Джамансариева К.У. Химия и основы модифицирования конденсированных фосфатов. Методическое пособие. - Алматы.: Казак университети, 2002. — 32с.
4. W. P. Griffith Vibrational spectra of metaphosphates, meta-arsenates, and metavanadates J. Chem. Soc. A, 1967, 905-908
5. S. P. Mishra, S.C. Ojha, L.P.Pathak Isomerism, conformation and molecular symmetry in phosphorus compounds Asian J. of Chem. Vol. 20, No. 6 (2008), 4931-4933
6. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus,

M.Dupuis, J.A.Montgomery J. Comput. Chem. 14, 1347-1363 (1993)

7. Кобычев В. Б. Квантовая химия на ПК: Компьютерное моделирование молекулярных систем: учеб.-метод. пособие / В. Б. Кобычев. – Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2006. – 87 с.

8. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие. Изд. 2-е. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 32 с.

9. Плехович С.Д., Зеленцов С.В. Расчет переходных состояний методами квантовой химии. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: НГУ, 2015. – 21 с.

10. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храповский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: учебно-методическое пособие: - Изд-во КНИТУ, Казань, 2012. – 87 с.

УДК: 546.161.6.19.22.664.22.

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ As_2S_3 С УЧАСТИЕМ Dy И ЕГО СУЛЬФИДОВ

Ильяслы Теймур Маммад

*д.х.н., проф., заведующий кафедры «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджан*

Худиева Айнура Габил

*магистр кафедры «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджан*

Исмаилов Закир Ислам

*к.т.н. доцент, кафедры «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджан*

[DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.62-66](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.62-66)

АННОТАЦИЯ.

Для решения основной задачи современного материаловедения – создания материалов с технически важным комплексом свойств и эксплуатационными характеристиками позволяющих вести целенаправленный поиск и синтез необходимых материалов с заранее заданными свойствами. В настоящей работе рассматриваются результаты исследования систем на основе As_2S_3 с участием диспрозия и его сульфидов. Комплексом методов физико-химического анализа нами установлено, что области стеклообразования на основе As_2S_3 по различным разрезам тройной системы Dy – As – S. Исследовано некоторые макроскопические свойства полученных стекол. По разрезам As_2S_3 – Dy_2S_3 выявлено образование тройного соединения $DyAsS_3$.

ABSTRACT.

To solve the main problem of modern materials – the creation of materials with a technically important range of properties and performance allowing to conduct a targeted search and synthesis of the required materials with predetermined properties. In this paper we consider the results of studies on As_2S_3 based systems involving dysprosium and sulfides. Complex methods of physical and chemical analysis, we set the field of glass on As_2S_3 based on the various sections of the system triple Dy - As - S. explore some macroscopic properties of the glass. In sections As_2S_3 - Dy_2S_3 revealed the formation of a triple $DyAsS_3$ connection. **Keywords:** analysis, property, glass, purity, synthesis,

Ключевые слова: анализ, свойство, стекла, чистота, синтез

Среди множества материалов, изучение которых входит в задачу неорганической химии, особое место занимают халькогениды, в частности халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП).

ХСП хорошо изучены на ближнем и дальнем зарубежье [7-9], в нашей республике также имеются работы в области ХСП с участием p, d и f элементов [11-12].

Большая чувствительность полупроводниковых материалов к отклонениям от стехиометрии и примесям предъявляет высокие требования к чистоте исходных материалов, методам синтеза, режиму термической обработки, а также методам исследования. Исходными компонентами для синтеза служили: Диспрозий (А-1) мышьяк (В – 5), сера

(ОСЧ для анализа). Методы синтеза полупроводниковых веществ делится на 2 группы: прямые и косвенные.

Для синтеза полупроводниковых веществ наиболее распространены прямые ампульные методы синтеза – получение полупроводниковых веществ по реакциям соединения непосредственно из элементов в замкнутом объеме в атмосфере инертного газа, или же в проточной системе, а также синтезом в газовой фазе. В нашей работе использовали методы прямого синтеза.

При исследовании системы нами использован комплекс методов физико-химического анализа. При этом нами использованы следующая аппаратура: для ДТА и ВДТА использованы НТР-70, термоскан-2 и двух координатный самописец марки ПДС-Н307/1, ВДТА провели с помощью прибора