

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

**ХАБАРЛАРЫ**

---

---

**ИЗВЕСТИЯ**

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**

**2 (392)**

**МАРТ–АПРЕЛЬ 2012 г.**

ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

АЛМАТЫ  
НАН РК  
ҒЫЛЫМ

Б а с р е д а к т о р  
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я л қ а с ы:  
ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)  
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов,**  
**У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев;**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов,**  
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева,**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев,**  
техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков,**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров,**  
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев,**  
химия ғылымдарының докторы **А.Т. Масенова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р  
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:  
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)  
академики НАН РК: **С.М. Адекенов,**  
**В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев;**  
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов,**  
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева,**  
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев,**  
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков,**  
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров,**  
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев,**  
доктор химических наук **А.Т. Масенова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f  
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f:  
academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)  
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov,**  
**V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev;**  
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov,**  
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva,**  
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev,**  
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov,**  
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov,**  
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev,**  
doctor of chemical sciences **A.T. Masenova** (secretary)

**«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)  
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №**10893-Ж**, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел.261-06-33, 272-13-19, 272-13-18

Адрес типографии: ИП «Аруна», г.Алматы, ул.Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и:

*050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, E-mail: orgcat@nursat.kz*

ЖЕКСЕНБАЕВА З.Т., УМБЕТҚАЛИЕВ А.К.,  
АСИЛОВА Г.М., ШАЙЗАДАҰЛЫ Е.

## ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА С МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»

*Методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) кислорода было изучено состояние кислорода на поверхности модифицированных ванадийсодержащих катализаторов. Показано, что по мере усложнения состава катализаторов доля слабосвязанной формы кислорода уменьшается. Установлено, что введение сурьмы в состав ванадий-молибденового катализатора приводит к дальнейшему снижению слабосвязанной формы кислорода, что в свою очередь повышает селективность катализатора по целевому продукту.*

Оксидные ванадий-титановые системы являются высокоэффективными катализаторами многих промышленно важных процессов, например, парциального окисления о-ксилола во фталевый ангидрид, бензола в малеиновый ангидрид, толуола в бензальдегид и бензойную кислоту [1,2]. Известно, что парциальное окисление протекает по окислительно-восстановительному механизму с участием кислорода решетки оксидных катализаторов. Каталитическая активность оксиднованадиевых катализаторов определяется подвижностью кислорода решетки оксида ванадия.

В настоящей работе изложены результаты исследования ванадиевых катализаторов методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) для выявления прочности связи энергетических форм кислорода, участвующего в реакции парциального окисления толуола в бензойную кислоту. В качестве объектов исследования были выбраны катализаторы:  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ,  $V_2O_5-MoO_3-Sb_2O_3/TiO_2$  (анатаз). Методика приготовления катализаторов описана в работе [3].

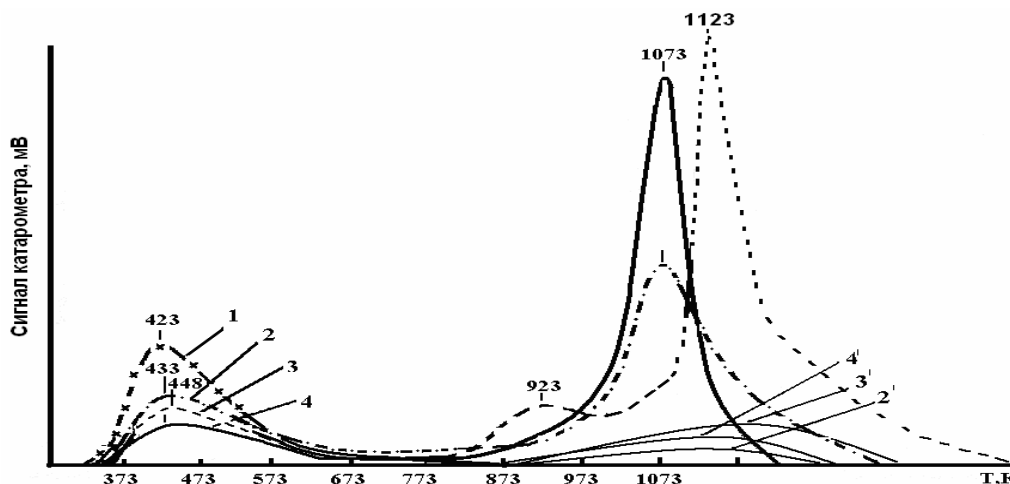
Термодесорбция кислорода проводилась в режиме программированного линейного нагрева катализатора со скоростью 20К в минуту в интервале температур 298-1200К. Регистрация десорбируемых газов осуществлялась на хроматографе с детектором по теплопроводности при комнатной температуре со скоростью газа-носителя (He) 40мл/мин и тока-моста 140мА [4].

### Обсуждения результатов

Для выяснения прочности связи поверхностного кислорода ванадиевые катализаторы были исследованы методом термoprogramмированной десорбции кислорода. Были сняты термодесорбционные спектры кислорода с  $TiO_2$  и ванадийсодержащих катализаторов после адсорбции  $O_2$  при 473К. Адсорбированный кислород с  $TiO_2$  десорбируется в интервале температур 323-873К в виде одного пика с  $T_{\text{макс.}}=438\text{К}$  со средним значением энергии активации десорбцией, равной 50,2кДж/моль (рисунок, кривая 1).

Иная картина ТПД спектра (рисунок, кривая 2) обнаруживается с  $V_2O_5/TiO_2$  катализатора после адсорбции  $O_2$  при 473К. Кислород с  $V_2O_5/TiO_2$  ( $T_{\text{адс.}}=473\text{К}$ ) десорбируется в виде двух пиков с  $T_{\text{макс.}}=433\text{К}$  ( $E_{\text{дес.}}=55,0$  кДж/моль) в интервале 348-773К и с  $T_{\text{макс.}}=1073\text{К}$  ( $E_{\text{дес.}}=122$ кДж/моль) в интервале 773-1073К (таблица). Количество десорбированного кислорода в высокотемпературной области десорбции значительно больше (в 2 раза и более), чем в низкотемпературной области десорбции. Десорбция кислорода в виде двух пиков с  $V_2O_5/TiO_2$  катализатора в отличие от  $TiO_2$ , где кислород выделяется в виде одного пика в низкотемпературной области десорбции, обусловлена присутствием  $V_2O_5$  и  $TiO_2$ .

Кислород, выделяемый в низкотемпературной области десорбции, относится к адсорбированному  $O_2$ , прочность связи которой составляет 55,0 кДж/моль после адсорбции при 473К. Десорбция кислорода в высокотемпературной области обусловлена за счет распада поверхностных кислородных ванадиевых структур в носителе [5].



1- $\text{TiO}_2$ ; 2- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ; 3-  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ; 4-  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-SbO}_3/\text{TiO}_2$  после вакуумирования при 673К (3 ч):  
 2'- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ; 3' -  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ; 4' -  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-SbO}_3/\text{TiO}_2$

Рис. Термодесорбция кислорода после адсорбции при 473К на катализаторах

Введение оксида молибдена в состав катализатора приводит к появлению нового пика в ТПД спектрах (рисунок, кривая 3) в средней области температур десорбции с  $T_{\text{макс.}}=923\text{K}$  ( $E_{\text{дес.}}=107,5\text{кДж/моль}$ , таблица) и кислород выделяется с  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  после адсорбции  $\text{O}_2$  при 473К в виде трех пиков.

Таблица. Термодесорбционные и энергетические характеристики адсорбированного кислорода на катализаторах

Катализаторы	$T_{\text{адс.}}$ К	$T_{\text{интервал}}$ К	$T_{\text{макс.}}$ К	Количество адсорбированного кислорода	$E_{\text{дес.}}$ кДж/моль
				$1 \cdot 10^{-4}$ моль/ $\text{м}^2$	
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	473К	348-773	433	2,15	55,0
		773-1073	1073	4,7	122,0
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$	473К	348-773	448	1,4	53,9
		773-973	923	2,9	107,5
		1008-1073	1123	9,6	133,4
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	473К	328-823	433	2,0	53,1
		823-1073	1073	7,7	122,2

Десорбция кислорода в новой области температур 773-973 с  $T_{\text{макс.}}=923\text{K}$ , по всей вероятности, обусловлена выделением  $\text{O}_2$  с оксида молибдена. Количество десорбированного кислорода с введением оксида молибдена на ванадиевый катализатор в первой области десорбции уменьшается. Это объясняется тем, что часть адсорбированного кислорода в низкотемпературной области на  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  адсорбируется на оксиде молибдена, входящего в состав  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  и выделяется во второй области температур с  $T_{\text{макс.}}=923\text{K}$  и тем самым оксид молибдена усиливает прочность связи адсорбированных форм кислорода на ванадий молибденовых катализаторах. В то же время увеличивается количество десорбированного кислорода с  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  в третьей высокотемпературной области десорбции и одновременно происходит сдвиг температуры максимальной скорости десорбции на 50К в область более высоких температур. Количество десорбированного кислорода с  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  больше, чем с  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ .

Методом ТПД было исследовано влияние оксида сурьмы на термодесорбцию кислорода с ванадий-молибденового катализатора, нанесенного на  $\text{TiO}_2$ . Как показали результаты исследования (рисунок, кривая 4), десорбция кислорода с  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  происходит в виде двух пиков с  $T_{\text{макс.}}=433$  и  $1073\text{K}$  ( $E_{\text{дес.}}^{\text{I}} \approx 53,1$  кДж/моль и  $E_{\text{дес.}}^{\text{II}} = 122,2$  кДж/моль, соответственно) также, как и с  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  катализатора (таблица). Количество десорбированного кислорода слабосвязанной формы (I-пик) с  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  катализатора меньше, чем с  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  и больше, чем с  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-$

MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторов. Кислород, десорбированный во второй (II -пик) высокотемпературной области с сурьмысодержащего катализатора больше, чем с ванадий и ванадий-молибденового катализаторов.

Из полученных результатов следует, что введение сурьмы в состав V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора препятствует адсорбции кислорода более прочносвязанной формы в области температур 773-973К и увеличению доли менее слабосвязанной формы кислорода, которая в ТПД спектре выделяется в области низких температур 328-823К с T<sub>макс.</sub>=433К. Количество адсорбированного кислорода на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторе меньше, чем на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Первый пик с низкой энергией активации соответствует слабосвязанной адсорбированной форме O<sub>2</sub><sup>-</sup> [5], вторая форма относится к удалению кислорода оксида. Третья форма соответствует удалению кислорода из решетки и смешанных оксидов ванадия и других элементов.

Термодесорбционные данные кислорода (рисунок) показали, что по мере усложнения состава катализаторов доля слабосвязанной формы кислорода уменьшается. Введение сурьмы в состав ванадий-молибденового катализатора приводит к дальнейшему снижению слабосвязанной формы кислорода, что в свою очередь повышает селективность катализатора по целевому продукту. По данным термодесорбции кислорода с 3,7%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (с удельной поверхностью ~100м<sup>2</sup>/г) [6] происходила в виде 3-х пиков с T<sub>макс.</sub><sup>I</sup>=~450К, T<sub>макс.</sub><sup>II</sup>=923К и T<sub>макс.</sub><sup>III</sup>=1123К и энергией активации десорбции кислорода, соответственно, составили 83,68, 104,6 и 143,0 кДж/моль. Термодесорбция кислорода с поверхности V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (анатаз) [6] в виде трех пиков обусловлено, по всей вероятности, присутствием в составе катализатора примесей: Mo, Zr, Sr, Cu, Nb и Fe, присутствующие в исходных реактивах при получении гидроксида ванадия и титана.

Физико-химические методы (ЭСДО, ТПВ и ТПО) исследования V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали, что ионы V<sup>4+</sup> в поверхностных структурах легко реокисляются в интервале 300-623К, в то время как ионы V<sup>4+</sup> в решетке оксида алюминия сохраняются даже после реокисления при 823К [7,8].

Концентрация кислорода на поверхности и в объеме катализатора могут отличаться от равновесных, вследствие чего возрастает вероятность переходов O<sub>алс.</sub><sup>-</sup> ↔ O<sub>реш.</sub><sup>2-</sup>, т.е. возможен выход кислорода решетки на поверхность в адсорбированное состояние. При введении различных оксидов металлов [9] структура катализаторов перестраивается и меняется прочность двойной связи катиона с кислородом, которая играет важную роль в каталитических процессах.

Таким образом, на ванадиевом, ванадий-молибденовом катализаторах методом ТПД кислорода установлено два центра адсорбции кислорода, которые могут выполнять важную роль в реакциях окислительных процессов. Слабосвязанная форма O<sub>2</sub> (низкотемпературный пик), которая участвует в реакциях парциального окисления, более подвижная и наиболее реакционноспособная.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Freitag C., Besselmann S., Löffler E., Grünert W., Rosowski F., Muhler M. *Catal. Today*, **2004**, Vol.91-92, P.143-147.
2. Besselmann S., Löffler E., Muhler M. *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**, Vol.162, P.401-411.
3. Umbetkaliev A.K., Dosumov K., Asilova G.M. *National Academy of Sciences of RK, Chemical Bulletin*, **2006**, № 1, p.45-47 (in Russ).
4. Popova, NM, Babenkova LV, Saveliev, GA, Kulevskaya JG, N. Smirnov, VK Sun, Alma-Ata, **1985**, 85C (in Russ).
5. Klisurski LG, Kanchev MM. *Second National Congress on oxidative catalysis*. Baku, **1976**, p.56 (in Russ).
6. Vorobiev V.N, Melkumyan F.S, Nurmatov H.A, Razik K.H. Carriers and catalysts for catalytic heat generators. *Sat Nauchn. Tr. Novosibirsk*, **1985**, P.100-107 (in Russ).
7. Akimoto M., Echigoya E. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1978**, Vol.51, №8, P.2195-2199.
- 8 Alvin B. Stiles. Carriers and catalysts. *MS, Chemistry*, **1991**, 241s (in Russ).
9. Tarama K., Yoshida S., Ishida S., Karioka H. *Bull. Chem. Soc. Jap*, **1968**, Vol.41, P.2840-2851.

Жексенбаева З.Т., Умбетқалиев А.К., Асыллова Г.М., Шайзадаұлы Е.

#### ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ВАНАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНАН ОТТЕГІНІҢ ТЕМПЕРАТУРА-БАҒДАРЛАМАЛЫ ДЕСОРБЦИЯСЫ

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты»АҚ

Түрлендірілген ванадийқұрамды катализаторлар бетіндегі оттегінің күйі термобағдарламалы десорбция әдісімен зерттелді. Катализаторлар құрамы күрделенген сайын оттегінің әлсіз байланысқан түрінің азаятындығы көрсетілді. Ванадий-молибден катализаторының құрамына сурьманы енгізу арқылы оттегінің әлсіз

байланысқан түрінің одан әрі азаятындығы және өз кезегінде мақсатты өнім бойынша катализатор селективтілігінің жоғарылайтындығы анықталды.

*Zheksenbaeva Z.T., Umbetqaliev A.K., Asilova G.M., Shayzaduly E.*

TEMPERATURE-PROGRAMMED OXYGEN DESORPTION  
OF THE MODIFIED VANADIC CATALYSTS

Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Sokolsky

The method termoprogramirovannoy desorption (TPD) of oxygen was studied state of oxygen on the surface-modified vanadium catalysts. It is shown that as the complexity of the composition of the catalysts proportion of weakly bound oxygen decreases. Found that the introduction of antimony in the vanadium-molybdenum catalyst leads to further reduction of weakly bound oxygen species, which in turn turn increases the selectivity of the catalyst to the desired product.

Н.А. ЗАКАРИНА, Н.А. КОРНАУХОВА, Д.А. ЖУМАДУЛЛАЕВ, А.А. ШАПОВАЛОВ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Ni-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ ТИТАНОМ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В ГИДРОКОНВЕРСИИ Н-ГЕКСАНА

*Показано, что пилларирование титаном активированного монтмориллонита в Са-форме (СаНММ) приводит к значительному росту удельной поверхности глин, формированию мезопористой структуры с небольшим содержанием микропор. Подобран оптимальный состав Ni/TiСаНММ-катализатора, на котором выход  $C_{4+}$ -изомеров из н-гексана составляет 21,5% при селективности по  $C_{4+}$ -изомерам 91,4%.*

В соответствии с требованиями стандартов «Евро-4» и «Евро-5» в бензинах ограничивается содержание не только бензола (менее 1% об), но и общей ароматики (менее 35% об) [1,2]. Для выполнения этих требований риформат при получении бензина обычно разбавляют изомеризатом в соотношении 1:1. В связи с этим процесс изомеризаций в производстве бензина становится самым крупномасштабным после процесса риформинга.

Простейшей схемой изомеризации прямогонной пентан -гексановой фракции является изомеризация «за проход», однако в этом случае октановое число по исследовательскому методу (ИОЧ) изомеризата не превышает 82-83 [3]. Наибольший прирост ИОЧ в процессе изомеризации происходит при превращении н-гексана (ИОЧ=25) в 2,2-диметилбутан (ИОЧ=92) и 2,3- диметилбутан (ИОЧ=102).

Замена катализатора на более современный обеспечивает снижение температуры в реакторе изомеризации, увеличение пропускной способности сырья и повышение его конверсии в ценные высокооктановые компоненты даже при однократном прохождении через реактор.

Целью наших исследований является разработка оптимального состава никелевого катализатора, нанесенного на пилларированный титаном монтмориллонит в Са-форме, в реакции изомеризации н-гексана.

### Экспериментальная часть

Исследована серия Ni-катализаторов в реакции гидроконверсии н-гексана. Катализаторы готовили методом пропитки матрицы раствором нитрата никеля по влагеомкости, матрицу готовили из активированного Са-монтмориллонита путем пилларирования тремя концентрациями титана.

Использовали Са-монтмориллонит (СаММ) Таганского природного месторождения, а также  $PW_{12}$ -гетерополикислоту (ГПК). Содержание ГПК составляло 15 масс.%, никеля – 5% концентрация титана – 2,5; 5,0; 7,5 ммоль/г.глины.

Катализаторы формовали, сушили на воздухе и в сушильном шкафу при температуре 150<sup>0</sup>С, после чего ступенчато прокачивали в трубчатой печи в токе воздуха и восстанавливали в водороде при температуре 200 и 450<sup>0</sup>С непосредственно перед опытом.

Испытания проводили в проточном реакторе на 5 см<sup>3</sup> катализатора при атмосферном давлении, в интервале температур 250-400<sup>0</sup>С, мольном соотношении  $H_2: C_6H_{14}=3,5$ , объемной скорости подачи н-гексана 0,82час<sup>-1</sup> [4]. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «модель 3700» с капиллярной колонкой, заполненной скваланом. Помимо каталитической активности образцов было определено суммарное количество кислотных центров (КЦ) и их распределение по силе методом термодесорбции аммиака (ТПД  $NH_3$ ), а также удельная поверхность и распределение пор по размерам методом БЭТ.

### Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано, что при пилларировании алюминием активированного СаНММ меняются структурные и кислотные свойства монтмориллонита: наблюдается рост содержания мезопор и количества кислотных центров средней силы, что способствует протеканию реакции изомеризации легких н-алканов [5]. Модифицирование ГПК (15%) Ni, Pd и Pt-катализаторов, нанесен-

ных на пилларированный AlCaHMM, приводит к существенному росту содержания кислотных центров средней силы. Так, общее содержание кислотных центров Pd- и Pt/(7,5) AlCaHMM+PW<sub>12</sub>-катализаторов в 2-2,5 раза выше, чем у катализаторов без ГПК [6]. В продолжение исследований были проведены испытания Ni-катализаторов, нанесенных на пилларированный Ti монтмориллонит в активированной Ca-форме (CaHMM), с целью подбора оптимальных составов и условий проведения реакции изомеризации n-гексана (табл. 1)

Таблица 1. Изомеризация n-гексана на Ni/TiCaHMM-катализаторах с различным содержанием Ti при 250-400<sup>0</sup>С

Содержание Ti, ммоль/г	T, <sup>0</sup> С	α, %	S <sub>c4+</sub>	S <sub>c6</sub>
2,5	250	7,3	100	60,8
	300	9,8	94,6	67,1
	350	10,1	73,1	42,8
	400	21,5	91,4	77,6
5,0	250	8,4	63,3	45,0
	300	9,9	75,3	46,6
	350	20,3	45,8	28,1
	400	15,7	73,6	52,1
7,5	250	8,1	100	63,4
	300	10,5	83,8	58,4
	350	12,0	64,7	37,9
	400	11,0	72,5	49,1

В опытах по тестированию никелевых катализаторов варьировались содержание Ti и температура опыта. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что с повышением температуры с 250 до 400<sup>0</sup>С конверсия n-гексана растет. На 5% Ni/Ti(2,5)CaHMM-катализаторе в этих условиях конверсия n-гексана растет с 7,3% при 250<sup>0</sup>С до 21,5% при 400<sup>0</sup>С. Селективность по всем изомерам снижается с повышением температуры со 100% до 73,1% при 350<sup>0</sup>С. В продуктах реакции, наряду с изогексанами, обнаружены небольшое количество газообразных C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов (табл.2).

Таблица 2. Продукты реакции изомеризации n-гексана на NiTiCaHMM-катализаторах с различным содержанием Ti при 250-400<sup>0</sup>С

Содержание Ti, ммоль/г	T, <sup>0</sup> С	Выход C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> , %	2,2 ДМБ	2-МП	3-МП	C <sub>4</sub>		C <sub>5</sub>		C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>
						Норм	Изо	Норм	Изо	
2,5	250	0	-	1,1	3,3	-	-	-	-	2,9
	300	0,5	-	3,8	2,8	-	-	-	-	2,7
	350	1,5	-	1,5	3,0	0,6	0,1	0,6	0,5	2,4
	400	1,0	0,5	2,3	14	0,4	-	0,4	0,3	2,6
5,0	250	0,3	-	4,5	3,6	-	-	-	-	1,5
	300	1,1	-	2,0	1,8	0,5	-	0,8	0,2	2,6
	350	9,1	0,1	1,1	3,4	1,0	0,3	0,9	0,6	2,7
	400	2,5	1	2,2	5,1	0,9	0,3	0,7	0,6	2,5
7,5	250	0	-	1,3	3,8	-	-	-	-	3,0
	300	0,6	-	3,0	3,2	-	-	1,1	-	2,7
	350	2,5	-	1,5	3	0,8	0,2	1	0,7	2,4
	400	1,9	0,3	2,3	2,8	0,6	0,1	0,5	0,4	2,0

С увеличением содержания Ti в пилларированном носителе до 5 ммоль/г наблюдается рост конверсии n-гексана при температурах 250-350<sup>0</sup>С (рис.1).

Конверсия n-гексана на Ni/Ti(5,0) CaHMM-катализаторе достигает 20,3% при 350<sup>0</sup>С по сравнению с 10,1% на Ni/Ti(2,5) CaHMM. Дальнейшее увеличение содержания Ti до 7,5 ммоль/г снижает активность Ni катализатора, особенно при 350, 400<sup>0</sup>С, в основном за счет уменьшения количества газообразных C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-углеводородов, образующихся в процессе гидрокрекинга n-гексана.

Селективность по изомерам уменьшается с ростом содержания титана во всем интервале температур, причем самая низкая селективность по изомерам наблюдалась на Ni-катализаторе с со-



держанием Ti 5,0 ммоль/г (рис.1). Для всех изученных катализаторов наблюдался минимум при 350<sup>0</sup> С на кривых зависимости селективности по C<sub>4+</sub>-изомерам от температуры независимо от содержания титана в носителе.

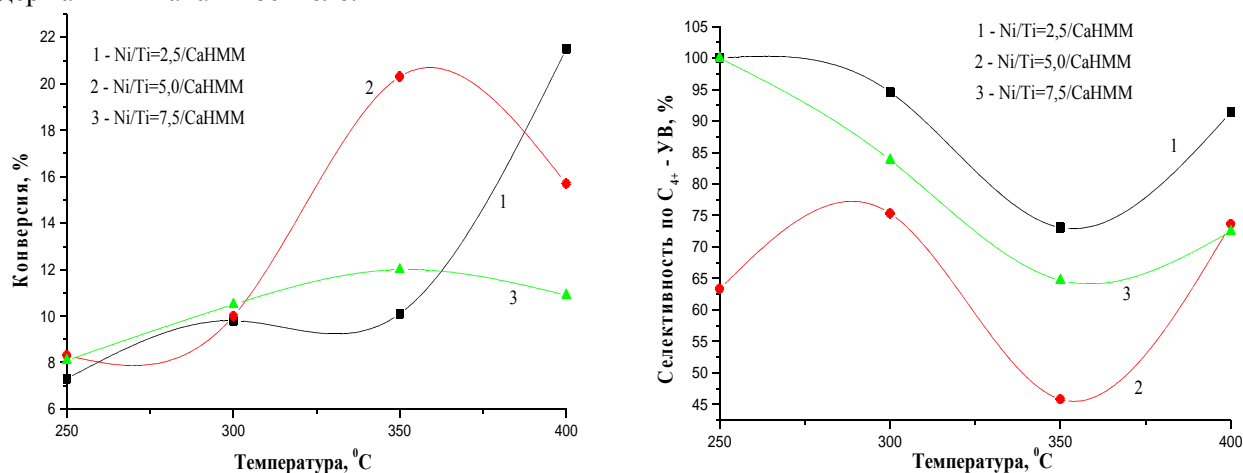


Рис. 1. Конверсия и селективность по C<sub>4+</sub>- изомерам в изомеризации н-гексана на Ni/TiCaHMM-катализаторах с различным содержанием Ti в интервале температур 250-400<sup>0</sup>С

Таблица 3. Влияние концентрации титана на распределение КЦ на Ti CaHMM и Ni/Ti CaHMM-катализаторах

Концентрация титана, моль/г	T <sub>дес</sub> <sup>0</sup> С	Количество К.Ц, мкмоль NH <sub>3</sub> /г	Относительное кол-во К.Ц, %	Σ кол-ва КЦ мкмоль NH <sub>3</sub> /г
CaHMM	215	285,2	100	285,5
Ti(2,5)CaHMM	207	130,0	100	130,0
Ti(5,0) CaHMM	144	57,3	34,5	166,1
Ti(7,5) CaHMM	297	108,8	65,5	
	224	160,0	100	160,0
Ni/Ti(2,5)CaHMM	206	120	100	120
Ni/Ti(5,0)CaHMM	213	100,5	100	100,5
Ni/Ti(7,5)CaHMM	158	48,7	58,1	83,9
	312	35,2	41,9	

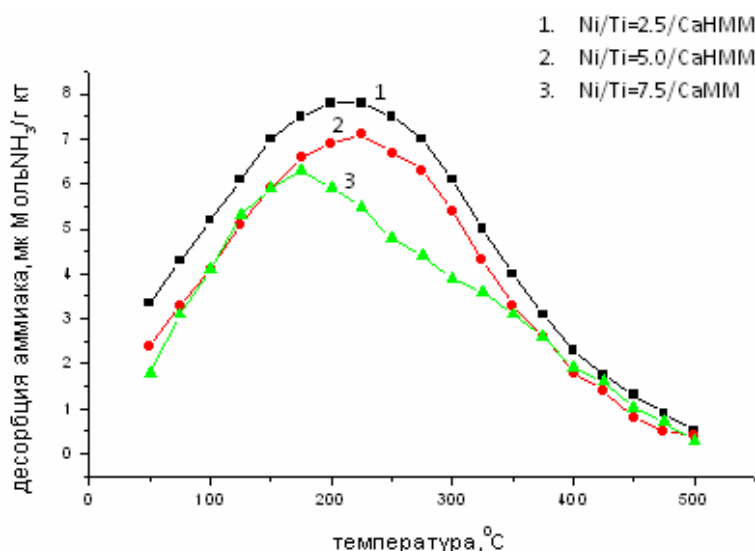


Рис. 2. Влияние концентрации титана на распределение КЦ на Ni/TiCaHMM – катализаторах

Изомеризирующие свойства Ni-катализаторов, нанесенных на пилларированный TiCaHMM, можно объяснить исходя из их кислотных свойств, определенных по термодесорбции аммиака (таблица 3).

Из данных таблиц 3 видно, что при нанесении Ni на пилларированный TiCaHMM, количество кислотных центров (к.ц) существенно уменьшается, причем с ростом концентрации Ti количество к.ц. становится меньше. Так, количество к.ц. на Ni/Ti(2,5)CaHMM составляет 120 мкмоль/г NH<sub>3</sub>/г по сравнению со 130 мкмоль NH<sub>3</sub>/г на Ti(2,5)CaHMM, а на Ni/Ti(5,0)CaHMM и Ni/Ti(7,5)CaHMM количество к.ц. составляет 100,5 и 83,9 мкмоль NH<sub>3</sub>/г по сравнению со 166,1 и 160 мкмоль NH<sub>3</sub>/г на соответствующих глинах.

Снижение изомеризирующей активности Ni-катализаторов связано с уменьшением количества к.ц. с ростом содержания Ti в пилларированном TiCaHMM (рис.2) Кроме того, следует обратить внимание на то, что Ni/Ti(7,5)CaHMM-катализатор характеризуется двумя видами к.ц: слабосвязанные с максимумом десорбции NH<sub>3</sub> при 158<sup>0</sup> и прочносвязанные с максимумом десорбции NH<sub>3</sub> при 312<sup>0</sup> (табл.3, рис 2).

Одним из важных факторов, определяющих активность катализаторов, является величина удельной поверхности, а также наличие пор различного размера. Методом низкотемпературной адсорбции азота было показано, что при пилларировании титаном наблюдается развитие удельной поверхности, которая растет с увеличением содержания Ti в CaHMM (таблица 4).

Поверхность TiCaHMM растет с 74,7 до 170,7 м<sup>2</sup>/г с ростом концентрации Ti с 2,5 до 5,0 ммоль/г. При этом объём пор увеличивается с 0,315 до 0,436 см<sup>3</sup>/г (таблица 4).

Таблица 4. Распределение пор по размерам для TiCaHMM-катализаторов с различными концентрациями Ti, модифицированных PW<sub>12</sub>-ГПК (15%)

Содержание Ti в CaHMM, моль/г	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Суммарный истинный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Относительное количество, %	
			Микропоры 0-20 Å	Мезопоры 20-80 Å
Ti=2,5	74.7	0,315	7,7	92,3
Ti=5,0	170.7	0,436	6,8	93,2
Ti=7,5	151.9	0,398	7,2	92,8
Ti=2,5 + PW <sub>12</sub>	113.6	0,202	9,0	91
Ti=5,0 + PW <sub>12</sub>	115.7	0,234	5,4	94,5
Ti=7,5 + PW <sub>12</sub>	121.0	0,245	7,8	92,2

Из распределения пор по размерам для образцов CaHMM, пилларированных различными концентрациями Ti<sup>4+</sup>, можно видеть, что с введением Ti<sup>4+</sup> в межслоевое пространство MM происходит существенное снижение содержания микропор и рост количества мезопор (рис.3).

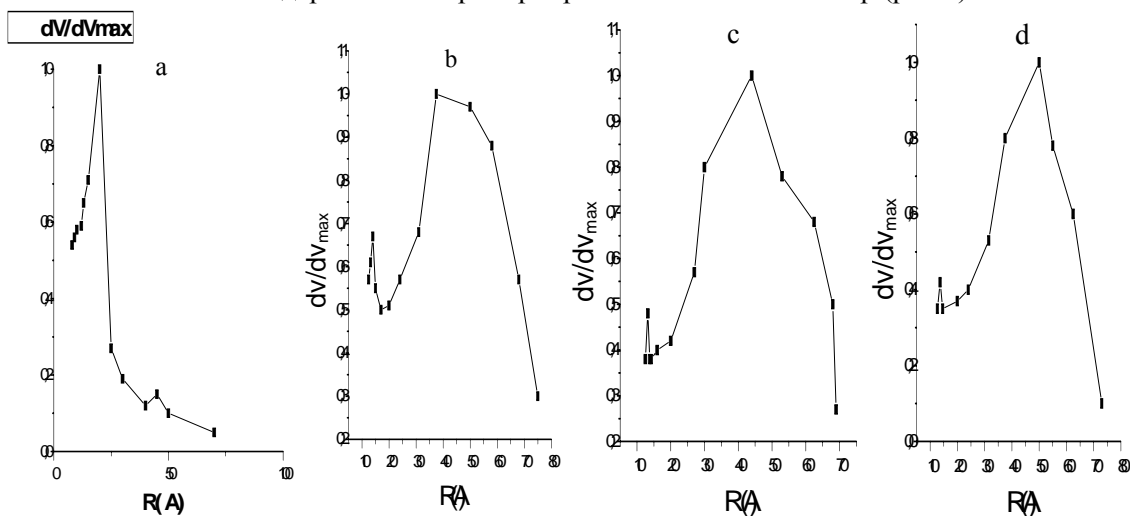


Рис. 3. Распределение пор размерам на монтмориллоните в Ca-форме: а) CaHMM; б) Ti(2,5)CaHMM; в) Ti(5,0) CaHMM; г) Ti(7,5) CaHMM

Образцы с тремя концентрациями титана были модифицированы 15%  $PW_{12}$ -гетерополикислоты (ГПК). На рисунке 4 показано распределение пор по размерам на изученных образцах. Сопоставление рис.3 и 4 показывает, что при введении ГПК в  $Ti(2,5)CaHMM$  приводит к небольшому росту количества микропор и более значительному увеличению удельной поверхности. С увеличением содержания  $Ti$  в носителе удельная поверхность незначительно растёт, оставаясь значительно ниже, чем для  $TiCaHMM$  без ГПК. При этом модифицирование  $PW_{12}$  мало влияет на распределение пор по размерам.

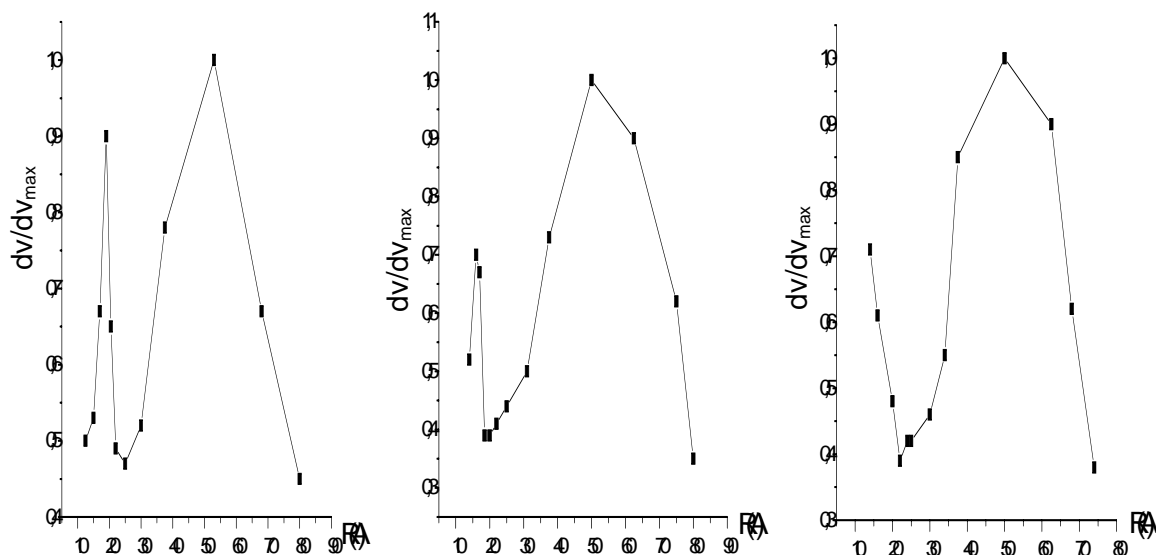


Рис. 4. Распределение пор размерам на  $CaHMM$ , пилларированном титаном и модифицированном  $PW_{12}$  ГПК 15%: а)  $Ti(2,5)CaHMM+PW_{12}$ ; б)  $CaHMM+PW_{12}$ ; в)  $Ti(7,5)CaHMM+PW_{12}$

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о значительном влиянии пилларирующего  $Ti$  на текстурные, каталитические и кислотные свойства монтмориллонита в  $Ca$ -форме.  $Ni/TiCaHMM$ -катализаторы отличаются невысокой изомеризирующей активностью. Подобран оптимальный состав  $Ni$ - катализатора и условия его работы в процессе изомеризации  $n$ -гексана в высокооктановые изогеоксаны. На оптимальном  $Ni/Ti(2,5)CaHMM$  катализаторе выход изомеров составляет 20,5% при селективности по  $C_{4+}$ -изомерам 91,4%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нгун Ван Ты. Химия и технология топлив и масел. **2008**, №4, С.5-8
2. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник/Под ред. М.Ю. Долматова и Э.Г. Теляшева.-М.: Химия, **2002**, С. 608.
3. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты. Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», **2003**, С. 871
4. Закарина Н.А, Малимбаева М.М, Акулова Г.В. Pd-катализатор на Al-Zr-столбчатой глине в реакции изомеризации  $n$ -гексана //III Росс.конф. «Актуальные проблемы нефтехимии», посвященная 75-летию со дня рождения академика Н.А.Платэ. Звенигород, **2009**, Т.2-С. 171-172.
5. Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Шаповалов А. А. Бесцеолитные  $Ni$ -катализаторы на основе Таганского монтмориллонита в реакции гидроизомеризации.//Известия НАН РК, сер.хим.-**2009**.- №2.- С. 24-29.
6. Корнаухова Н.А., Закарина Н.А. Влияние ГПК на свойства  $Ni$ -, Pd,-Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный Al монтмориллонит. // Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, **2010**, С. 210-211.

#### REFERENCES

1. Ngun Van Ty. *Himija i tehnologija topliv i masel*.-**2008**.-№4.-S.5-8 (in Russ).
2. Abrosimov A.A. *Jekologija pererabotki uglevodородnyh sistem*: Uchebnik. Pod red. M.Ju. Dolomatova i Je.G. Teljasheva.-M.: Himija, **2002**.-S. 608. (in Russ).
3. Pokonova Ju.V. *Neft' i nefteproduktu* - Sankt-Peterburg: NPO «Professional», **2003**.-S. 871. (in Russ).
4. Zakarina N.A, Malimbaeva M.M, Akulova G.V. *III Ross.konf. «Aktual'nye problemy neftehimii», posvjashhennaja 75-letiju so dnja rozhenija akademika N.A.Platje*:- Zvenigorod, **2009**.-T.2-S. 171-172. (in Russ).

5. Kornauhova N.A., Zakarina N.A., Shapovalov A. A. *Izvestija NAN RK, ser.him.*-2009.-№2.- S. 24-29. (in Russ).

6. Kornauhova N.A., Zakarina N.A. *Azerbajdzhan-Rossijskij simpozium s mezhdunarodnyh uchastiem «kataliz v reshenii problem neftehimii i neftepererabotki» Baku.* 2010.- S. 210-211. (in Russ).

*Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Жұмадуллаев Д.А., Шаповалов А.А.*

ТИТАНМЕН ПИЛЛАРИРУМЕН МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН  
Ni-КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ Н-ГЕКСАННЫҢ ГИДРОКОНВЕРСИЯСЫНДА  
КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Са-формадағы белсенді монтмориллонитті титанмен пилларилеу топырақтың меншікті бетінің өсуіне, аз мөлшерде микрокеуектер бар мезокеуекті құрылымдардың пайда болуына әкеліп соқтыратыны көрсетілді. Ni/TiCaHMM-катализаторының қолайлы құрамы алынды, ондағы н-гексаннан C<sub>4+</sub>-изомер шығымы – 21,5%, C<sub>4+</sub>-изомерлері бойынша талғамдылық – 91,4%-ды құрайды.

*Zakarina N.A., Kornaukhova N.A., Jumadullaev D.A., Shapovalov A. A.*

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND CATALYTIC ACTIVITY  
OF Ni-CATALYSTS SUPPORTED ON THE Ti-PILLARED –MONTMORILLONIT  
IN THE n-HEXANE HYDROCONVERSI

It was shown that pillaring by Ti of activated montmorillonite in Ca-form (CaHMM) lead to considerable increasing of specific surface of clays, formation of mesoporous structure with small amount of micropores. It was selected the optimal composition of Ni/TiCaHMM- catalyst, which provided with the yield of C<sub>4+</sub>-isomers from n-hexane equal to 21,5% at the selectivity to C<sub>4+</sub>-isomers-91,4%.

Л.Б. ШАПОВАЛОВА

## БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Rh-M /SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРЫ (M= Mo и Co) В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO<sub>2</sub> И ПРОПИЛЕНА

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г.Алматы

*Исследовано взаимодействие диоксида углерода с пропиленом на Rh-M /SiO<sub>2</sub> катализаторах кластерного типа (M= Mo и Co). Установлено, что реакция CO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> протекает с образованием сложной смеси C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-углеводородов и органических соединений, содержащих в своем составе кислород (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-альдегиды, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-кислоты; ацетон, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-спирты нормального строения). С применением экспериментальных и физико-химических методов рассмотрен механизм адсорбции и взаимодействия CO<sub>2</sub> и пропилена*

В настоящее время использование диоксида углерода в промышленном органическом синтезе ограничено вследствие инертности молекулы CO<sub>2</sub>. Промышленные традиционные синтезы на основе CO<sub>2</sub> немногочисленны и по существу ограничиваются получением салициловой кислоты, мочевины и их производных.

Перспективными являются катализируемые соединениями переходных металлов процессы карбоксилирования ненасыщенных углеводородов [1, 2]. В работе [3] карбоксилированием этилена диоксидом углерода получены пропионовая кислота и ее этиловый эфир. Эти результаты подтверждены при карбоксилировании этилена диоксидом углерода на биметаллическом Pt-Sn катализаторе, где основным продуктом также является пропионовая кислота [4]. В [5] показано, что на Ru-содержащем катализаторе при взаимодействии CO<sub>2</sub> с гексен-1 образуются соединения, содержащие лактонные группировки. При взаимодействии гексина-1 с CO<sub>2</sub> образуется 4,6-дибутил-2-пирон (выход 50%). Аналогично реагируют 1-бутин, 3-гексин и 4-октин. Однако фенил- и дифенилацетилены не взаимодействуют с CO<sub>2</sub>, вероятно, вследствие сферических затруднений [6]. В качестве эффективных катализаторов предложены Ni-системы, стабилизированные двухвалентными фосфиновыми лигандами, используются и родиевые комплексы [7].

В данной работе рассмотрено взаимодействие CO<sub>2</sub> с пропиленом на гетерогенных Rh-Co (5:5)/SiO<sub>2</sub> и Rh-Mo (5:5)/SiO<sub>2</sub> катализаторах кластерного типа,

### Экспериментальная часть

Исследовано взаимодействие CO<sub>2</sub> с пропиленом на Rh-Co (5:5)/SiO<sub>2</sub> и Rh-Mo (5:5)/SiO<sub>2</sub> катализаторах кластерного типа, приготовленного пропитыванием носителя (SiO<sub>2</sub>) смесью растворов RhCl<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MoO<sub>4</sub>.

Процесс проводили в проточной установке при варьировании температуры от 423 до 623K и давления от 0,1 до 2,0 МПа. В работе использовали смесь CO<sub>2</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 4 : 1 с небольшой примесью пропана (<1,5%). Скорость подачи реактантов 150-200 ч<sup>-1</sup>.

Для изучения структуры и состояния поверхности биметаллических 5%Rh-M/SiO<sub>2</sub> катализаторов были использованы методы дифракции электронов, электронная микроскопия и ИК-спектроскопия [8-12].

Диоксид углерода и образующиеся во время реакции неорганические соединения (CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) анализировали хроматографически на приборе «Газохром – 3101» на колонке из фторопласта 4Д (2,5×0,005м), заполненной молекулярными ситами СаХ. Анализ образующихся органических продуктов проводили на хроматографах ЛХМ-8МД и Цвет-500 с пламенно-ионизационными детекторами. Углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub> анализировали на колонках 3,5·0,005м, заполненных «SEPARON-BD» и модифицированным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фирмы SUPELCO. Кислородсодержащие соединения определяли, используя колонки 3,5·0,005м, заполненные «Полисорбом-1, обработанный 15% ПЭГ-20000 и «SEPARON-BD».

### Результаты и обсуждение

Степень конверсии пропилена, качественный и количественный состав образующихся соединений определяются природой компонентов биметаллических Rh-M /SiO<sub>2</sub>- катализаторов и технологическими условиями процесса взаимодействия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub>.

Взаимодействие C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> на Rh-Co/SiO<sub>2</sub>-катализаторе в мягких условиях (T<sub>он</sub>=473К, P=0,3 МПа) идет со степенью превращения пропилена, равной 36,0% (таблица 1). Увеличение давления смеси C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> от 0,3 до 2,0МПа (T=473К) сопровождается ростом конверсии C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> до 50,7%.

Анализ продуктов реакции показал, что при взаимодействии CO<sub>2</sub> с пропиленом образуется сложная смесь органических веществ, содержащих в своем составе кислород: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-альдегиды (формальдегид, пропионовый и масляный), C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-кислоты (уксусная, пропионовая и масляная), ацетон, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирты нормального и изо-строения. Кроме того, в газовой фазе обнаружены незначительные количества водорода, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-углеводородов, оксида углерода, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

При P=0,3 МПа и T=473 К в продуктах реакции присутствуют метанол (5,4%), этанол (1,6%), C<sub>4</sub>-спирты (41,5%), пропионовая кислота (46,0%), масляная кислота (5,5%), следовые количества C<sub>3</sub>-спиртов, уксусной кислоты и формальдегида (таблица 1).

При варьировании давления от 0,3 до 2,0 МПа (473К) выход C<sub>4</sub>-спиртов и пропионовой кислоты изменяется экстремально: максимальный выход C<sub>4</sub>-спиртов (45,2%) наблюдается при 1,8МПа, пропионовой кислоты (52,6%) при

1,2МПа. Выход масляной кислоты в интервале 0,3-2,0МПа (473К) составляет 3,9-7,9%, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-оксигенаты почти не образуются.

Изучено влияние температуры на степень превращения пропилена и состав соединений, образующихся при его взаимодействии CO<sub>2</sub>. С ростом температуры процесса от 473 до 623К (P=1,8МПа) конверсия пропилена снижается от 55,2% до 26,2%. В этих условиях существенно меняется направление процессов, происходящих на поверхности Rh-Co/SiO<sub>2</sub> – катализатора. В интервале 473-623К в продуктах реакции практически полностью исчезают C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-спирты, пропионовая кислота и формальдегид. Снижается от 6,7 до 2,3% выход масляной кислоты. Появляются уксусная кислота и масляный альдегид, выходы которых колеблются от 16,3 до 26,8% и 5,6 до 8,0% соответственно. Одновременно растет количество C<sub>4</sub>-спиртов: от 45,2 до 62,9%, т.е. преобладающим направлением становится образование бутиловых спиртов.

Замена кобальта на молибден в составе биметаллического Rh-M /SiO<sub>2</sub>- катализатора заметно влияет не только на степень конверсии пропилена, но и на качественный, количественный состав образующихся оксигенатов.

Анализ результатов, приведенных в таблице 1 показывает, что в одинаковых условиях степень конверсии пропилена на Rh-Mo/SiO<sub>2</sub>-катализаторе ниже, чем на Rh-Co/SiO<sub>2</sub>, например, при P=0,3МПа и T=473 К конверсия C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> соответственно равна 25,2% и 36,3%. Повышение давления рабочей смеси от 0,3 до 1,6МПа (T=473К) мало отражается на степени превращения пропилена на Rh-Mo/SiO<sub>2</sub> катализаторе. Она колеблется в пределах 23,4-25,8%. Однако рост давления до 1,8 МПа приводит к увеличению конверсии C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> до 37,8%.

Более существенно влияет давление на состав и выход образующихся продуктов реакции. Так, при изменении давления от 0,3 до 1,8МПа выход C<sub>4</sub>-спиртов снижается от 55,1 до 44,8%. Количества уксусной и масляной кислот снижаются от 15,4 до 13,0% и от 13,3 до 1,5%, соответственно, при переходе от 0,3 к 1,2МПа, а затем вновь возрастают до 22,5 и 13,0% соответственно при P=1,8МПа. Заметные количества метанола (7,4%) и этанола (10,6%) образуются при P=1,2МПа. Следует отметить, что пропионовая кислота образуется лишь при низких давлениях: 0,3МПа – 11,4% и 0,5МПа – 5,1%. Выход муравьиной кислоты не превышает 5,7% (P=1,2МПа, 473К). Кроме того, при взаимодействии диоксида углерода с пропиленом на Rh-Mo/SiO<sub>2</sub> катализаторе появляются сложные C<sub>5+</sub>-оксигенаты – кислородсодержащие соединения с большим молекулярным весом (до C<sub>8</sub>). Максимальное их количество образуется при 1,6 МПа и 473К – 24,6%.

Обращает внимание высокий выход C<sub>4</sub>-спиртов. Можно предположить, что в этом случае преобладает процесс карбонилирования пропилена оксидом углерода, образующимся при деструктивном распаде CO<sub>2</sub>.

Наблюдаемые различия в поведении катализаторов Rh-M/SiO<sub>2</sub> связаны с изменением дисперсности, структуры и состояния их активных центров.

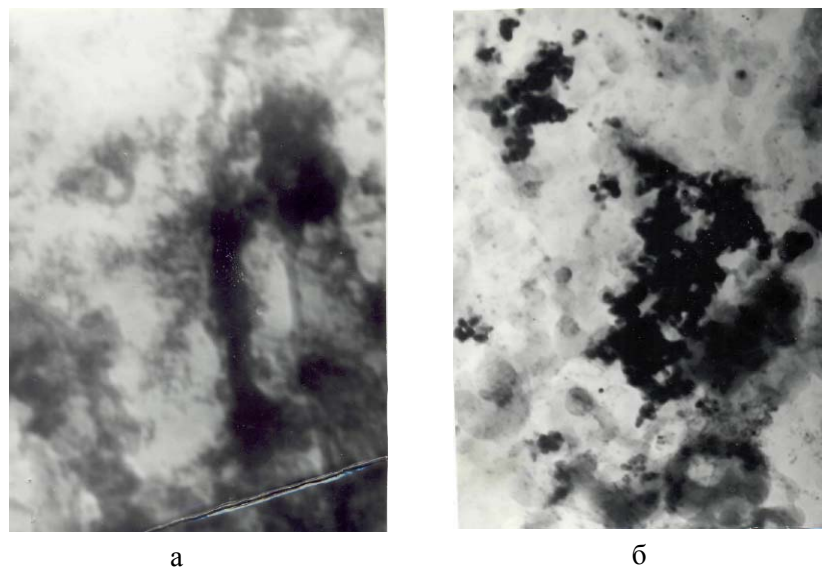


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок катализаторов Rh-Co/SiO<sub>2</sub> (а) и Rh-Mo/SiO<sub>2</sub> (б). Увеличение 160000

Согласно данным электронной микроскопии в сочетании с дифракцией электронов, на поверхности Rh-Co/SiO<sub>2</sub> имеются преимущественно небольшие скопления и отдельные разрозненные частицы Rh<sup>0</sup>. Их размеры варьируются в широких пределах от 3,0-4,0 нм до 10,0-20,0 нм (Рисунок 1, а). Имеются полупрозрачные скопления в виде капель, составленные уплотнениями размером до 4,0 нм. Эти скопления рентгеноаморфны. Следует обратить внимание, что электронная микроскопия не обнаруживает как Co<sup>0</sup>-, так и Co<sup>n+</sup> – состояний. Вероятно, это связано с образованием высокодисперсных рентгеноаморфных Rh-Co-кластерных структур, причем практически весь кобальт оказывается связанным в кластеры.

Поверхность Rh-Mo/SiO<sub>2</sub> катализатора также весьма неоднородна. Размеры частиц Rh<sup>0</sup> изменяются в широких пределах от 4,0-3,0 до ≥ 10,0 нм. Обнаружены сложные структуры, в состав которых входят MoRh<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с вкраплениями Rh<sup>0</sup>. Встречаются обширные скопления (до ~5,0 нм) высокодисперсных образований с уплотнениями, в состав которых входит Mo<sup>2+</sup>. Более точно идентифицировать состав не удастся вследствие их рентгеноаморфности. Прослеживается склонность высокодисперсных частиц ( $d \leq 1,0$  нм) коагулировать в небольшие скопления, состоящие из нескольких частиц (Рисунок 1б).

Данные электронной микроскопии согласуются с результатами, полученными при ИК-спектроскопических исследованиях адсорбции молекулы-зонда СО на поверхности Rh-Co и Rh-Mo-катализаторов, нанесенных на SiO<sub>2</sub>.

В ИК-спектрах исходного Rh-Co/SiO<sub>2</sub> образца, восстановленного при 673К и хранившегося на воздухе, обнаружены п.п. с максимумами у 1920, 1850, 1600см<sup>-1</sup>, соответствующие мостиковым формам адсорбированного СО на М<sup>0</sup>-центрах.

При адсорбции СО на образце, обработанном в Н<sub>2</sub> при 473К в ИК-спектре присутствуют п.п. 3600-3000см<sup>-1</sup> (ОН-группы), п.п. 1980см<sup>-1</sup> и 1850см<sup>-1</sup> характерные для мостиковых структур Rh<sub>2</sub><sup>0</sup>СО и Rh<sub>3</sub><sup>0</sup>СО. Интенсивность п.п. 1980см<sup>-1</sup> ниже, чем у 1850см<sup>-1</sup>. В области карбониллов появляются новые п.п. 2150, 2140, 2100 и 2095см<sup>-1</sup>, соответствующие линейным формам СО, хемосорбированным на М<sup>n+</sup> и М<sup>0</sup>-центрах [13 – 15].

При повышении температуры адсорбции СО на Rh-Co/SiO<sub>2</sub>-катализаторе от 473 до 573К практически не изменяется интенсивность п.п. в ИК-спектре СО<sub>адс</sub>. Однако наблюдается их смещение п.п. 1600, 2150 и 2100см<sup>-1</sup> до 1610, 2175 и 2110см<sup>-1</sup> соответственно, п.п. 1980 и 1850 сохраняют свое положение. Мостиковые структуры СО<sub>адс</sub> (п.п. 1980, 1850см<sup>-1</sup>) прочно связаны с поверхностью катализатора и не исчезают при вакуумировании.

На поверхности Rh-Mo/SiO<sub>2</sub> катализатора, восстановленного в водороде при 673К и хранившегося на воздухе, присутствуют Rh<sup>0</sup>-центры, на которых оксид углерода хемосорбируется в мости-

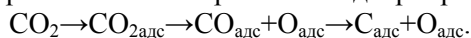
ковий форме: в ИК-спектре присутствуют слабая п.п.  $1950\text{см}^{-1}$  ( $\text{Rh}_2\text{CO}$ ) и п.п.  $1850\text{см}^{-1}$  ( $\text{Rh}_3\text{CO}$ ), доминирующая в спектре. Это согласуется с данными электронной микроскопии, показывающей присутствие достаточно крупных частиц  $\text{Rh}^0$  (до  $10,0\text{ нм}$ ), на которых возможно образование мостиковых структур  $\text{CO}_{\text{адс}}$ . Восстановление катализатора при  $473\text{К}$  несколько снижает интенсивность п.п.  $1850\text{см}^{-1}$  хемосорбированного  $\text{CO}$  и увеличивает интенсивность п.п.  $1980\text{см}^{-1}$ . Появляется п.п.  $1950\text{см}^{-1}$ . Хемосорбированный  $\text{CO}$  достаточно прочно связан с поверхностью  $\text{Rh-Mo/SiO}_2$ -катализатора: после вакуумирования в ИК-спектре остаются п.п.  $2000, 1850\text{ см}^{-1}$ . Обработка  $\text{Rh-Mo/SiO}_2$ -катализатора водородом при  $573\text{К}$  сопровождается диспергацией частиц: появляются более высокодисперсные  $\text{Rh}^0\text{-Mn}^+$  структуры, на которых  $\text{CO}$  хемосорбируется в линейной форме с п.п.  $2080$  и  $2000\text{см}^{-1}$  ( $\text{M}^0\text{CO}$ ) и  $2145\text{см}^{-1}$  ( $\text{M}^{n+}\text{CO}$ ). Но сохраняются и достаточно крупные  $\text{M}^0$ -частицы, связывающие  $\text{CO}$  в мостиковой форме с п.п.  $1850, 1950\text{см}^{-1}$ .

Для определения механизма процессов, происходящих при взаимодействии  $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_6$ , методом ИК-спектроскопии была изучена их адсорбция на поверхности  $\text{Rh-Co/SiO}_2$ -катализатора.

Установлено, что в ИК – спектрах  $\text{CO}_2$  и пропилена, хемосорбированных на  $5\%\text{Rh-Co/SiO}_2$ -катализаторе при  $473\text{К}$ , имеются п.п.  $3600\text{-}3000\text{см}^{-1}$ , интенсивные п.п.  $2355, 2320, 1980, 1850$  и  $1600\text{см}^{-1}$ . Согласно [14] п.п.  $3600\text{-}3000\text{см}^{-1}$  можно отнести к концевым  $\text{OH}$ -группам, п.п.  $1600\text{ см}^{-1}$ - относится к формиатным структурам. Доминирующие полосы поглощения  $2355$  и  $2320\text{см}^{-1}$  соответствуют центрам адсорбции молекул  $\text{CO}_2$ , а п.п.  $1980\text{-}1850\text{см}^{-1}$ - мостиковым структурам  $\text{CO}_{\text{адс}}$ . Кроме того, в спектре присутствуют п.п. в области  $2900\text{-}2800\text{см}^{-1}$ , соответствующие  $\text{C}_x\text{H}_y$ -структурам, образовавшимся при адсорбции пропилена. После вакуумирования на поверхности  $\text{Rh-Co/SiO}_2$ - катализатора остаются наиболее прочносвязанные структуры, проявляющиеся в виде п.п.  $3600\text{-}3000\text{см}^{-1}, 1980, 1850, 1600\text{см}^{-1}$  и слабые п.п.  $2900\text{-}2800\text{см}^{-1}$ . При повышении температуры адсорбции  $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_6$  до  $573\text{К}$  в ИК-спектре сохраняются п.п.  $3600\text{-}3000\text{см}^{-1}, 1600\text{см}^{-1}$ , однако вид остальной части спектра несколько меняется: в области, характеризующей  $\text{CO}_{2\text{адс}}$  имеется п.п.  $2360, 2305, 2295\text{см}^{-1}$ . Их интенсивность почти в  $1,5\text{-}2$  раза ниже, чем при  $473\text{К}$ , т.е. при повышении температуры усиливается диссоциативная хемосорбция диоксида углерода. Повышается интенсивность п.п.  $1980, 1850\text{см}^{-1}$ , характерных для  $\text{CO}_{\text{адс}}$ .

В ИК-спектре  $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_6$ , хемосорбированных на  $\text{Rh-Mo/SiO}_2$  катализаторе при  $473\text{К}$ , присутствуют хорошо выраженные п.п.  $3700\text{-}3200\text{см}^{-1}$  (концевые  $\text{OH}$ -группы), п.п. адсорбированного  $\text{CO}_2$  –  $2365$  и  $2340\text{см}^{-1}$ , п.п.  $\text{CO}_{\text{адс}}$  –  $1960$  и  $1850\text{см}^{-1}$ , слабая п.п.  $2285$ . Имеются п.п.  $1660, 1600$  и  $1420\text{см}^{-1}$ , относящиеся к формиатным структурам, образующимся на льюисовских кислотных центрах [14]. После вакуумирования исчезают п.п.  $\text{CO}_{2\text{адс}}$ , но сохраняются интенсивные п.п.  $\text{CO}_{\text{адс}}$  –  $1960$  и  $1850\text{см}^{-1}$ , проявляются слабые п.п.  $\text{C}_x\text{H}_y$ - структур  $2920$  и  $2850\text{см}^{-1}$ . Аналогичная картина наблюдается и при температуре  $573\text{К}$ .

ИК-спектроскопические исследования показывают, что на  $\text{Rh-M/SiO}_2$ -катализаторах ( $\text{M} = \text{Co}$  и  $\text{Mo}$ ) диоксид углерода адсорбируется как по ассоциативному, так и диссоциативному механизмам: с образованием поверхностно-адсорбированных активных форм по схеме:



Пропилен, в свою очередь, хемосорбируется как по диссоциативному, так и по ассоциативному механизмам с образованием различных  $\text{C}_x\text{H}_y$  и  $\text{H}_{\text{адс}}$ -структур [15,16].

Следует отметить, что высокий выход  $\text{C}_4$ -спиртов при взаимодействии  $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_6$  на  $\text{Rh-Mo/SiO}_2$ -катализаторе свидетельствует о преимущественном карбонилировании ассоциативно хемосорбированной молекулы пропилена оксидом углерода, образовавшимся при диссоциации молекулы диоксида углерода. На  $\text{Rh-Co/Al}_2\text{O}_3$  сочетаются ассоциативный и диссоциативный механизмы адсорбции и взаимодействия  $\text{CO}_2$  и пропилена, что подтверждается высоким выходом  $\text{C}_4$  – спиртов и пропионовой кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aresta M., Dibenedetto A., Tommasi I. Direct synthesis of organic catalyzed by oxidative carbonation of olefins catalyzed by metal oxides developing green chemistry based on carbon dioxide // Appl. Organometal. Chem. –2000. –Vol.14, №12. –P.799-802.
2. Six Y. Titanium-mediated carboxylation of alkynes with carbon dioxide // Eur. J. Org. Chem. –2003. –№7. –P.1157-1171.
3. Лапидус А.А., Савельев М.М. Интенсификация промышленных процессов на основе оксида углерода // Хим. пром. –1985. –№5. –С.267-272.



4. Llorca J., Ramirez de la Piscina P., Sales J., Homs N. Catalytic reaction of CO<sub>2</sub> with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on supported Pt-Sn bimetallic catalysts // Stud. Surf. Sci. and Catal. –1998. –Vol.114. –P.153-158.
5. Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B. Interaction of CO<sub>2</sub> with olefins // ICCDU-II. –Bari (Italy), 1993.–P.362.
6. Inoue Y., Itoh Y., Kazama H., Hashimoto H. Reaction of dialkyl-substituted alkynes with carbon dioxide of dialkyl-substituted alkynes with carbon dioxide catalyzed by nickel (o) complexes. Incorporation of carbon dioxide in alkynes // Bull. Chem. Soc. Japan. –1980. –Vol.53, №11. –P.3329-3333.
7. Hoberg H., Schaefer D., Burhart G., Kruger C., Romao M.J. Nickel (o)-induzierte C-C-verknupfung zwischen Kohlendioxid und Alkinen sowie Alkenen // J. Organometal. Chem. –1984. –Vol.266, №2. –P.203-224.
8. Кох И.Г., Воздвиженский В.Ф., Бабенкова Л.В. ИК- спектроскопические и термодесорбционные исследования состояния водорода на образцах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал физической химии. –1989. –№4. –С.978-9894
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. –М.: Наука, 1976. – 326с.
10. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. –М.: Наука, 1960. –290с.
11. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. –М.: Мир, 1972. –229с.
12. Пилянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия.–Киев.: Наука. 1975. –326с.
13. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // Кинетика и катализ. –1980. –Т.21, №6. –С.1523-1529.
14. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. –Наука СО РАН, 1992. –253с.
15. Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D., Gabdrakipov A.V., Shlygina I.A., Zhurtbaeva A.A. Interaction between CO<sub>2</sub> and propylene over Rh-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Appl. Organometal. Chem. –2000. –Vol.14, №10. –P.853-856.
16. Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D., Gabdrakipov A.V., Shlygina I.A., Zhurtbaeva A.A. Quantum-chemical and experimental study of an interaction between CO<sub>2</sub> and propylene over Rh-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Stud. Surf. Sci. and Catal. – Granada (Spain), 2000.–Vol.130, –P.1193-1197.

*Шапвалова Л.Б.*

#### ПРОПИЛЕН МЕН КӨМІРТЕК ҚОСТОТЫҒЫНЫҢ ӘРЕКЕТТЕСУ РЕАКЦИЯСЫНДАҒЫ БИМЕТАЛДЫҚ Rh-M/SiO<sub>2</sub> (M=Mo және Co) КАТАЛИЗАТОРЛАР

Кластерлі Rh-M/SiO<sub>2</sub> (M=Mo және Co) катализаторында көміртеқ қостотығы мен пропиленнің әрекеттесуі зерттелді. CO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> реакция жүру барысында құрамында оттегі бар (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> альдегидтер, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> қышқылдар, ацетон, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> құрылысы қалыпты спирттер) күрделі коспалы C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> көмірсутектер және органикалық байланыстар түзіледі. Экспериментальды және физика-химиялық әдістерді қолдана отырып адсорбция механизмі және пропилен мен CO<sub>2</sub> әрекеттесуі қарастырылды.

*Shapovalova L.B.*

#### THE INTERACTION BETWEEN PROPYLENE AND CARBON DIOXIDE ON BIMETALLIC Rh-M /SiO<sub>2</sub> CATALYSTS (M= Mo и Co)

In this work the interaction between CO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on Ru-Co (1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – catalysts of clusters type has been studied. The complex mixture of oxygen containing organic compounds and C<sub>1</sub>- C<sub>6</sub> hydrocarbons was formed. Oxygen containing products consist of C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub> aldehydes (formaldehyde, propionic aldehyde, butiraldehyde),

C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub> acids (acetic, propionic, butyric), acetone, ethanol and the traces of C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> alcohols of normal structure. On a base of experimental and physics-chemical data, the mechanism of CO<sub>2</sub> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> activation and interaction has been suggested.

П.Б. ВОРОБЬЕВ, А.П. СЕРЕБРЯНСКАЯ, Т.П. МИХАЙЛОВСКАЯ

## ОКИСЛЕНИЕ 4-МЕТИЛПИРИДИНА НА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ХРОМА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV)

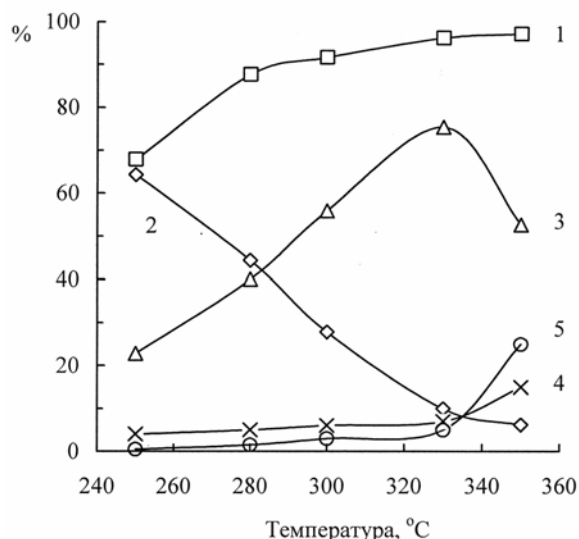
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы

*Изучено окисление 4-метилпиридина на ванадийоксидных катализаторах, модифицированном добавками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ . Установлен характер влияния условий реакции и природы катализатора на селективность образования целевых продуктов.*

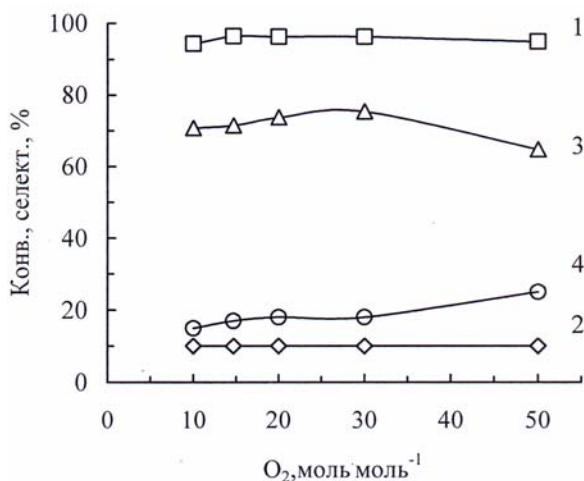
Процессы окислительной переработки 4-метилпиридина лежат в основе получения важных противотуберкулезных препаратов. Промышленное их производство было связано с выделением 4-метилпиридина из легких пиридиновых оснований в виде смеси «метилольных производных» и жидкофазным окислением ее азотной кислотой до изоникотиновой кислоты. Изоникотиновую кислоту в дальнейшем конденсировали с гидразином (до «тубазида»), а затем еще и с ванилином (до «фтивазида») [1, 2]. Разработка одностадийного гетерогенно-каталитического процесса окисления 4-метилпиридина в изоникотиновую кислоту позволит создать новые, более эффективные, экологически чистые и безопасные методы получения вышеупомянутых противотуберкулезных препаратов.

Парофазному каталитическому окислению метилпиридинов посвящено немало публикаций. Их краткий обзор приведен в статьях [3, 4].

Цель данной работы заключается в установлении влияния условий реакции и природы катализатора на избирательность окисления 4-метилпиридина на ванадийоксидных катализаторах, модифицированных оксидами хрома (III) и циркония (IV).



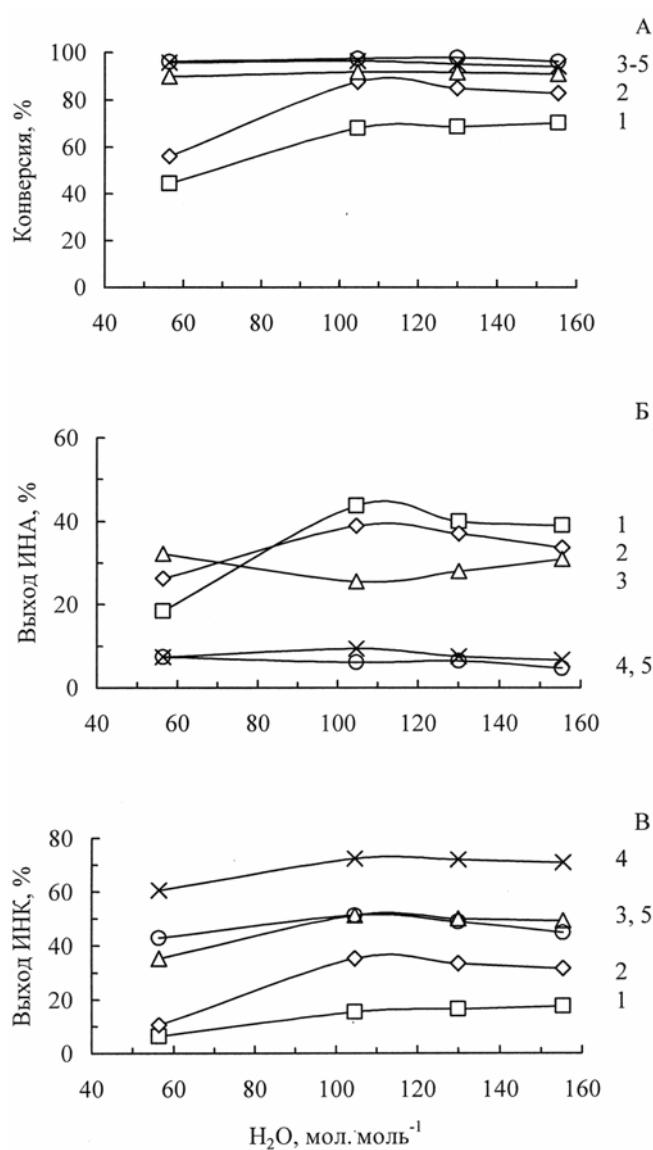
**Рис. 1.** Зависимость конверсии 4-метилпиридина (1), селективности образования пиридин-4-альдегида (2), изоникотиновой кислоты (3), пиридина (4) и  $\text{CO}_2$  (5) от температуры в условиях окисления на катализаторе состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
Подача 4-метилпиридина 36,8 г на 1 л катализатора в час.  
Мольное отношение исходное вещество:  $\text{O}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1:30:104,7



**Рис. 2.** Зависимость конверсии 4-метилпиридина (1), селективности образования пиридин-4-альдегида (2), изоникотиновой кислоты (3) и  $\text{CO}_2$  (4) от количества подаваемого кислорода в условиях окисления на катализаторе состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
Температура 330 °C. Подача 4-метилпиридина 36,8 г на 1 л катализатора в час.  
Мольное отношение исходное вещество:  $\text{H}_2\text{O}$  = 1:104,7

На рис.1 приведены данные по влиянию температуры на конверсию исходного вещества и селективность образования продуктов реакции окисления 4-метилпиридина на V-Cr-оксидном катализаторе. Из рисунка видно, что при температуре 250 °С основными продуктами являются пиридин-4-альдегид и изоникотиновая кислота, образующиеся с селективностью 64,3 и 22,6 % соответственно. При повышении температуры реакции с 250 до 330 °С избирательность по альдегиду уменьшается до 10 %, поскольку он превращается в изоникотиновую кислоту, селективность образования которой достигает 75,5 %. При более высокой температуре увеличивается доля процессов деметилирования и деструктивного окисления, в результате чего селективность образования пиридинкарбоновой кислоты снижается, а в катализаторах опытов увеличивается содержание пиридина и CO<sub>2</sub>.

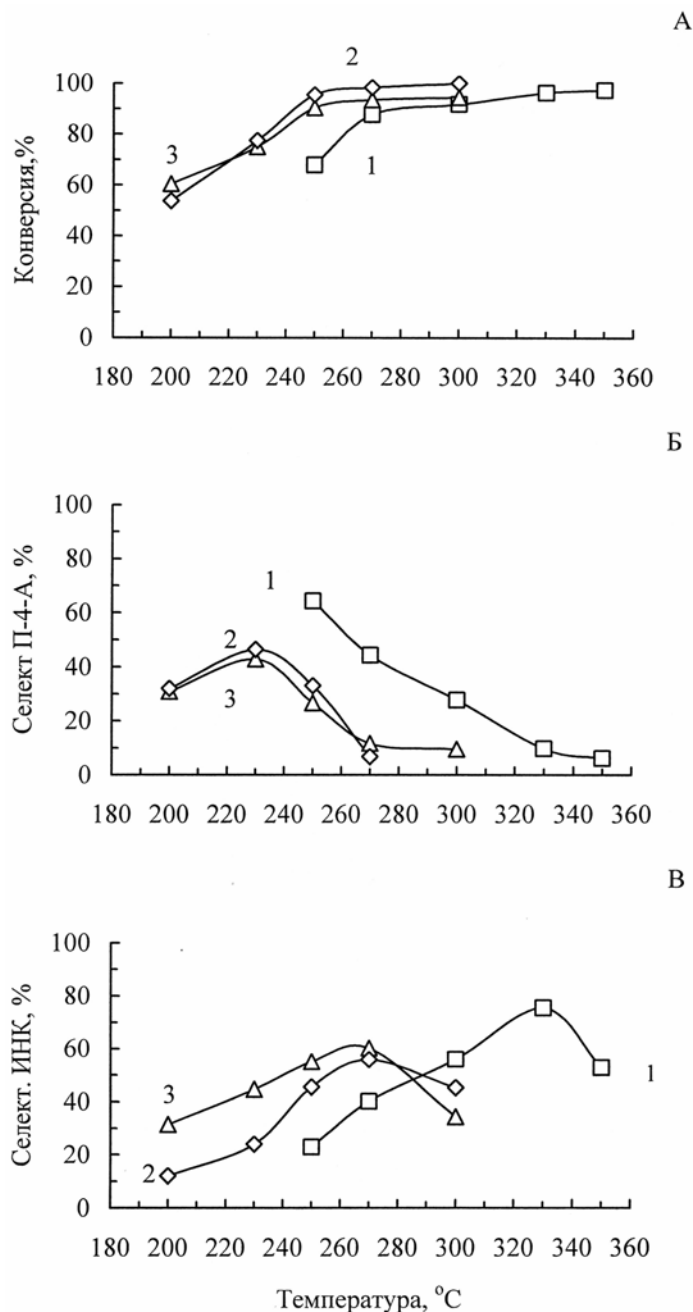
Согласно результатам опытов, приведенным на рис. 2, при фиксированной температуре реактора (330 °С) в широком диапазоне концентраций кислорода в реакционной смеси наблюдается постоянство конверсии 4-метилпиридина и избирательности по всем продуктам реакции. Это свидетельствует о высокой степени заполнения поверхности катализатора кислородом, адсорбированным из газовой фазы.



**Рис. 3.** Зависимость конверсии 4-метилпиридина (А), выхода пиридин-4-альдегида (Б) и изоникотиновой кислоты (В) от количества подаваемой воды в условиях окисления на катализаторе состава V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различной температуре. Подача 4-метилпиридина 36,8 г на 1 л катализатора в час. Мольное отношение исходное вещество:O<sub>2</sub>=1:30. Температура, °С: 1 – 250, 2 – 280, 3 – 300, 4 – 330, 5 – 350

Рис. 3 отражает характер влияния количества подаваемых в зону реакции паров воды на пара-

метры окисления 4-метилпиридина на V-Cr-оксидном катализаторе при различной температуре. Согласно экспериментальным данным, увеличение мольного отношения воды:4-метилпиридин с 56,4 до 104,7 вызывает заметное увеличение конверсии исходного вещества и выхода пиридин-4-альдегида лишь при температуре 250-280 °С. Выход изоникотиновой кислоты при указанном повышении подачи воды растет во всем температурном интервале (250-350 °С). При подаче выше 104,7 молей на 1 моль 4-метилпиридина вода не влияет на конверсию исходного вещества и выход продуктов парциального окисления во всем изученном интервале температур.



**Рис. 4.** Зависимость конверсии исходных веществ (А), селективности образования пиридин-4-альдегида (Б) и изоникотиновой кислоты (В) от температуры в условиях парциального окисления 4-метилпиридина на различных катализаторах.

Объем катализатора 100 мл. Подача 4-пиколина 36,8 г на 1 л катализатора в ч.

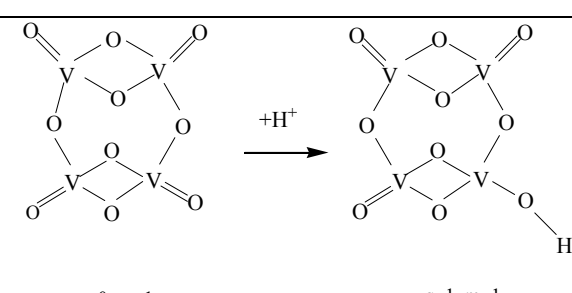
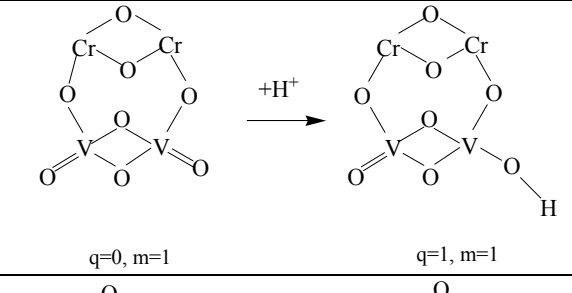
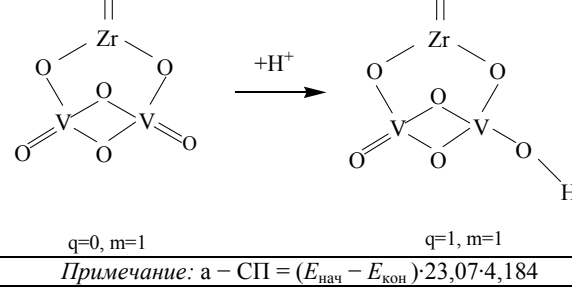
Мольное отношение исходное вещество:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:30:104,7

Катализаторы: 1 – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4ZrO<sub>2</sub>, 3 – 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4ZrO<sub>2</sub>

На рисунке 4 сопоставлены каталитические свойства бинарных V-Cr- и V-Zr-оксидных контак-

тов и тройной системы, содержащей все три оксида, в реакции окисления 4-метилпиридина. Согласно полученным экспериментальным значениям конверсии исходного вещества, V-Cr-оксидный катализатор отличается наименьшей активностью. Однако по избирательности в отношении пиридин-4-альдегида (64,3 %) и изоникотиновой кислоты (75,5 %) этот катализатор превосходит два других. Максимумы выходов продуктов частичного окисления на этом катализаторе смещены в высокотемпературную область. Двойной V-Zr- и тройной V-Cr-Zr-оксидные контакты более активны, но по селективности образования названных продуктов значительно уступают V-Cr-оксидному катализатору. Полученные экспериментальные результаты по каталитической активности изученных композиций согласуются с результатами наших квантово-химических расчетов с использованием кластерного подхода [5] (см. таблицу).

Таблица. Полные энергии ванадийсодержащих кластеров и их протонированных форм ( $E_{\text{полн}}$ ), сродство к протону ванадильного кислорода (СП), рассчитанные расширенным методом Хюккеля, дополненным потенциалом отталкивания по Андерсону

Реакция	$-E_{\text{полн}}$ , э.в.·моль <sup>-1</sup>		СП <sup>a</sup> , кДж·моль <sup>-1</sup>
	начальное состояние	конечное состояние	
 <p style="text-align: center;"><math>q=0, m=1 \quad \xrightarrow{+H^+} \quad q=1, m=1</math></p>	1578,056478	1580,544012	240,1
 <p style="text-align: center;"><math>q=0, m=1 \quad \xrightarrow{+H^+} \quad q=1, m=1</math></p>	1330,839615	1333,272658	234,8
 <p style="text-align: center;"><math>q=0, m=1 \quad \xrightarrow{+H^+} \quad q=1, m=1</math></p>	1105,525449	1108,062561	244,9
<i>Примечание: a – СП = <math>(E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}) \cdot 23,07 \cdot 4,184</math></i>			

Согласно расчетам, добавление оксида хрома (III) к пентоксиду ванадия вызывает снижение сродства к протону (нуклеофильности) ванадильного кислорода (V=O), участвующего в депротонировании окисляющейся метильной группы и, соответственно, уменьшение каталитической активности. В соответствии с этим при использовании V-Cr-оксидного катализатора максимальная селективность по пиридин-4-альдегиду и изоникотиновой кислоте достигается при относительно высокой температуре (250 и 330 °С, соответственно).

Добавление ZrO<sub>2</sub> к V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, наоборот, способствует увеличению нуклеофильности ванадильного кислорода (см. таблицу) и росту каталитической активности. При этом максимум на кривых зависимости «селективность по продуктам частичного окисления – температура» смещены в низко-

температурную область (рис. 4).

По конверсии 4-пиколина и селективности образования пиридин-4-альдегида бинарный V-Zr-оксидный катализатор не отличается от тройного V-Cr-Zr-оксидного, что свидетельствует о доминирующем влиянии диоксида циркония, по сравнению с оксидом хрома (Ш), на нуклеофильные свойства ванадийного кислорода. Однако по селективности образования изоникотиновой кислоты в низкотемпературных опытах V-Zr-оксидный катализатор уступает V-Cr-Zr-оксидному. Очевидно, что одновременное использование в качестве модификаторов оксидов хрома (Ш) и циркония (IV) не обеспечивает высокой селективности ванадийоксидного катализатора по продуктам парциального окисления 4-метилпиридина при высокой степени превращения исходного вещества.

Расчеты кластеров, моделирующих активные центры поверхности модифицированных катализаторов, проводили расширенным методом Хюккеля, дополненным потенциалом отталкивания по Андерсону, с помощью программы, разработанной в лаборатории квантовой химии Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) Зильбербергом И.Л. и Филатовым М.Ю. Методика расчетов приведена в работе [6].

Таким образом, в результате проведенного исследования установлен характер влияния условий реакции и состава ванадийоксидных катализаторов, модифицированных добавками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , на селективность процесса окисления 4-метилпиридина.

### Экспериментальная часть

Исходный 4-метилпиридин марки «ч.» после сушки и перегонки имел характеристики, отвечающие индивидуальному веществу: т. кип. 141 °/695 мм,  $d_4^{20}=0,9548$ ,  $n_D^{20}=1,5058$  [7].

Катализаторы из смесей  $\text{V}_2\text{O}_5$  с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и/или  $\text{ZrO}_2$  марки «ч.д.а.» с заданным мольным отношением оксидов получали таблетированием шихты и ее прокаливанием при температуре 650 °С. Рентгенофазовый анализ оксидов и химических соединений проводили на приборе Дрон-3 с использованием  $\text{Co K}_\alpha$ -излучения.

Исследование парофазного окисления 4-метилпиридина проводили на лабораторной проточной установке, конструкция которой приведена в работе [8]. В реакционную трубку из нержавеющей стали марки 1Х18Н10Т с внутренним диаметром 20 мм и длиной 1000 мм загружали 100 мл катализатора в виде гранул размером 3–5 мм. Опыты проводили при подаче в реактор исходного вещества со скоростью 36,8 г и мольном отношении 4-метилпиридин:кислород (воздуха):вода, равном 1:(10-50):(56,4-155,4).

Продукты реакции улавливали в скрубберах типа эрлифта, орошаемых водой. Условия хроматографического анализа метилпиридинов описаны в статье [9]. Изоникотиновую кислоты определяли титрованием раствором щелочи с известным титром. Продукты глубокого окисления анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали имели длину 3,5 м и внутренний диаметр 3 мм. Адсорбентом для определения СО служил активированный уголь марки АГ-5 (0,25–0,50 мм), для  $\text{CO}_2$  – полисорб-1 (0,16–0,20 мм). Температура термостата колонок 40 °С.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Преображенский Н.А., Генкин Э.И. Химия органических лекарственных веществ. Гетероциклические соединения и их аналоги. М.–Л.: Госхимиздат. 1953. 592 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2-х томах. Т. 2. Харьков: Торсинг. 1997. 592 с.
3. Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Никитина А.И., Сембаев Д.Х. Окисление 3-метилпиридина на V-Cr-оксидных катализаторах // Химический журнал Казахстана. 2007. № 1. С. 127–136.
4. Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Никитина А.И., Сембаев Д.Х. Окисление 4-метилпиридина на V-Cr-оксидных катализаторах // Химический журнал Казахстана. 2008. № 1. С. 105–111.
5. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники. Сер.: Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 9. 162 с.
6. Yefremenko I.G., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M., Pak A.M. Hydrogen activation on copper catalytic sites in stereoselective alkyne hydrogenation // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 56. No 1. P. 77–86.
7. Справочник химика. Т. II. Л.-М.: Химия. 1964. 1168 с.
8. Кагарлицкий А.Д., Кудинова В.С., Рафиков С.Р., Сембаев Д.Х., Суворов Б.В. О роли доноров водорода в реакциях каталитического парофазного окисления органических соединений // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1966. № 2. С. 23–29.
9. Суворов Б.В., Промоненков В.К., Афанасьева Т.А., Кан И.И., Толмачева Т.П., Серазетдинова В.А., Бакирова С.Б.

Синтез и гидролитическая переработка смесей 2- и 4-цианпиридинов // Вестник АН КазССР. 1984. № 3. С. 30–33.

#### LITERATURA

1. Preobrazhenskii N.A., Genkin E.I. *Khimiia organicheskikh lekarstvennykh veshchestv. Geterotsiklicheskie soedineniia i ikh analogi*. M.-L.: Goskhimizdat. **1953**. 592 s. (in Russ.)
2. Mashkovskii M.D. *Lekarstvennye sredstva*. V 2-kh tomakh. T. 2. Khar'kov: Torsing. **1997**. 592 s. (in Russ.)
3. Vorob'ev P.B., Kurmakyzy R., Nikitina A.I., Sembaev D.Kh. *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana*. **2007**. № 1. S. 127–136. (in Russ.)
4. Vorob'ev P.B., Kurmakyzy R., Nikitina A.I., Sembaev D.Kh. *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana*. **2008**. № 1. S. 105–111. (in Russ.)
5. Zhidomirov G.M., Mikheikin I.D. *Itogi nauki i tekhniki*. Ser.: Stroenie molekul i khimicheskaiia sviaz'. M.: VINITI, **1984**. T. 9. 162 s. (in Russ.)
6. Yefremenko I.G., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M., Pak A.M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**. Vol. 56. No 1. P. 77–86.
7. *Spravochnik khimika*. T. II. L.-M.: Khimiia. **1964**. 1168 s. (in Russ.)
8. Kagarlitskii A.D., Kudinova V.S., Rafikov S.R., Sembaev D.Kh., Suvorov B.V. *Izv. AN KazSSR. Ser. khim.* **1966**. № 2. S. 23-29. (in Russ.)
9. Suvorov B.V., Promonenkov V.K., Afanas'eva T.A., Kan I.I., Tolmacheva T.P., Serazetdinova V.A., Bakirova S.B. *Vestnik AN KazSSR*. **1984**. № 3. S. 30-33. (in Russ.)

*Vorobyev P.B., Serebryanskaya A.P., Mikhailovskaya T.P.*

#### ХРОМ ТОТЫҒЫ (III) МЕН ЦИРКОНИЙМЕН (IV) ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ВАНАДИЙТОТЫҒЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДАҒЫ 4-МЕТИЛПИРИДИННІҢ ТОТЫҒУЫ

«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  және  $\text{ZrO}_2$  қоспаларымен түрлендірілген ванадийтотықты катализаторлардағы 4-метилпиридиннің тотығуы зерттелді. Соңғы өнімдердің құрылу селективтілігіне реакция жағдайлары әсерінің және катализатордың сипаты анықталды.

*Vorobyev P.B., Serebryanskaya A.P., Mikhailovskaya T.P.*

#### OXIDATION OF 4-METHYLPYRIDINE ON VANADIUMOXIDE CATALYSTS MODIFIED BY CHROME OXIDE (III) AND ZIRCONIUM (IV)

Joint-stock Company «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Kazakstan, Almaty

Oxidation of 4-methylpyridine on vanadiumoxide catalysts modified by additions of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  are studied. Character of influence of reaction conditions and nature of catalyst on selectivity of formation of end products are established.

Д. Ш. ҚАСЕНОВА, А.Т. МАСЕНОВА, Б.Т. ДОСУМОВА

## ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЫНДА МЕТА-ДИНИТРОБЕНЗОЛДЫ ТАЛҒАМДЫ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУ АРҚЫЛЫ МЕТА-НИТРОАНИЛИН АЛУ

«Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

*Мета-динитробензолды 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында селективті сутектендіру зерттелді. Нәтижелер негізінде мета-динитробензолды тотықсыздандырудың ең қолайлы жағдайлары 92% селективтілікпен, 88% шығыммен м- нитроанилиннің синтезделуі анықталды.*

Өнеркәсіпте синтетикалық бояғыштар, дәрі-дәрмек, фото-киноматериалдар, фунгицидтер, гербицидтер және жағармайларға присадкалар өндіруде, пластикалық массалар сияқты бүгінгі және келешектің аса қажетті тұтыну тауарларын жасау үшін қолданылатын өнімдер қазіргі таңда моно-, ди- және полинитроқосылыстарды гидрлеу арқылы алынады. Аминдер негізінде өндірілген өнімдер сапасына әсіресе оның тазалығына сұраныс әр уақытта да жоғары. ТМД-да және шетелдерде кейінгі кезде үдерісті жүргізу сұйық фазада, төмен температура мен қысымда өткізу арқылы жүзеге асырылуда. Алайда бұл әдіс сапалы жұпарлы моно-, ди- және полиаминдер алуды қамтамасыз ететін тек селективтігі жоғары және тұрақты катализаторларды талап етеді. Аминдерді сұйық фазада алудың бірнеше технологиялық сызбасы белгілі. Соның ішінде динитроқосылыстарды нитроаминдерге дейін тотықсыздандыруды қамтамасыз ететін каталитикалық жүйелер дайындау аса өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Динитроқосылыстарды сәйкестік аминнитроқосылыстарға (нитроаминдер) дейін селективті гидрлеу үшін қазір жұпарлы аминдерді жұпарлы динитрохлор немесе нитрохлорсульфотуындылармен әрекеттестіру арқылы алады. Реакция сулы ортада 343–423К, HCl байланыстырғыш заттар (CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MoO және т.б.) қатысында жүргізілетіндіктен нитроаминдермен қатар көптеген қатты және сұйық қалдықтар түзіледі. Қолайлы жағдайдың өзінде аталмыш әдіс бойынша нитроаминдер шығымы теориялық есептеудің 70-80%-нан аспайды. Сондықтан да сапалы және шығымы жоғары аминдер мен нитроаминдер алуды қамтамасыз ететін белсенді және селективті, әрі тұрақты катализаторлар жүйесін дайындау, үдерісті жүргізудің тиімді жолын табу практикалық маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Жұмыстың негізгі мақсаты – сұйық фазада, жұмсақ жағдайда мета-динитробензолды мета-нитроанилинге дейін 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында селективті тотықсыздандыру және гидрлеудің тиімді параметрлерін (катализатор мөлшері, қысымы, температурасы) анықтау.

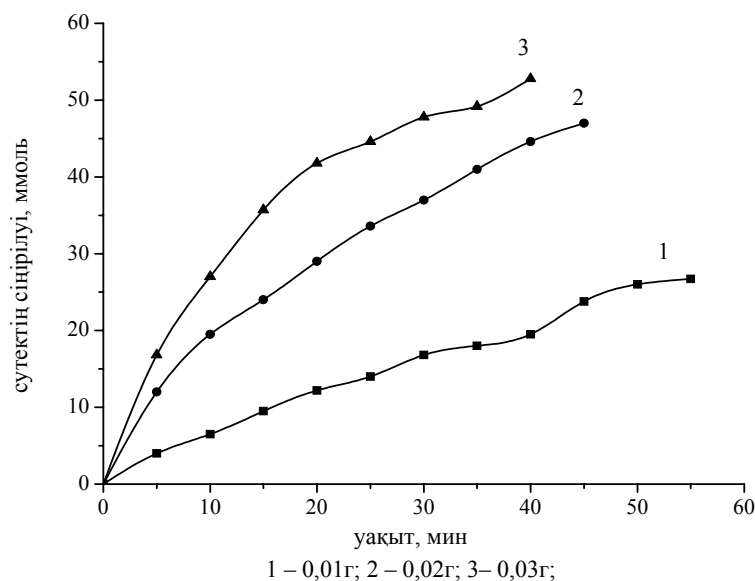
Әдебиеттік ақпарат бойынша моно-, динитроқосылыстарды тотықсыздандыруда әртүрлі тасымалдағыштарға қондырылған VIII топ металдары ішінен палладий катализаторы жоғары белсенділік көрсететіні белгілі [1-5]. Осы мақсатта 0,5- 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторлары дайындалып, зерттелінген еді. Зерттелген 0,5-5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторларының ішінен мета-динитробензолды (м-ДНБ) негізгі аралық өнім мета-нитроанилинге (м-НА) дейін талғамды гидрлеуде ең жоғарғы талғамдықпен белсенділік көрсеткен 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жүйе таңдалып алынып, гидрлеудің тиімді параметрлері анықталды.

М-ДНБ-дың катализдік тотықсыздануы жоғары қысымда, сұйық ортада, қарқынды араластырғышы бар жоғары қысымды кинетикалық қондырғыда жүргізілді. Катализатор адсорбциондық әдіспен [6] дайындалды. М-ДНБ суда өте нашар еритін болғандықтан ол катализатор бетінде толық сіңбейді, сондықтан реакция кинетикалық аумақтан алыстатылған қалыпта жүреді. Қолайлы ерітінді ретінде—этанол-су= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН:H<sub>2</sub>O (1:1) алынды.

Катализатордың тиімді мөлшерін және үдерістің жүру аймағын анықтау мақсатымен үдерістің талғамдығы мен жылдамдығына 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> өлшендісінің әсері зерттелді. Зат салмағынан катализатор мөлшерін 0,6-дан 2,0%-ға дейін жоғарылату кинетикалық сызықтар түрін өзгертпейді, ал нитротоптың тотықсыздану жылдамдығы 5,2-тен 28,4-ге ммоль/мин дейін жоғарылайды (1-сурет).



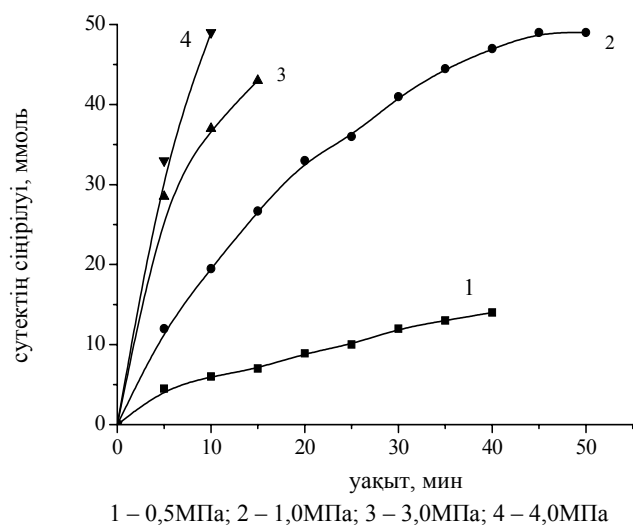
Катализатор өлшендісінің өсуімен реакция жылдамдығының жоғарылауы үдерістің ішкі кинетикалық аймақта өтетінін дәлелдейді, яғни жүйе мөлшері мен реакция кинетикасы арасында тура сызқтық байланыс байқалады.



1-сурет. Мөлшері әртүрлі 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторындағы м-ДНБ гидрленуі

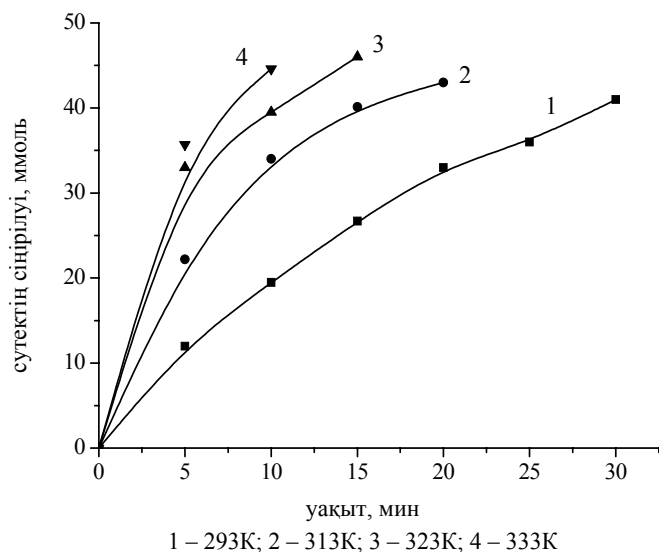
1 моль сутек жұтылғанда 32%-ға дейін м-нитроанилин мен м-нитрофенилгидроксиламин іздері, ал 3 моль сутек жұтылғанда 86-88% м-НА түзіледі және м-ДНБ толығымен реакцияға түсіп, 8-10% м-фенилендиамин түзіледі. Үдерістің қанағаттанарлық жоғары жылдамдығы мен талғамдығын қамтамасыз ететін катализатордың тиімді мөлшері – 1,33% екендігі байқалды. Оның мөлшерін ары қарай көбейту үдерістің селективтілігін төмендетеді.

4%Pd /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор белсенділігіне сутек қысымының әсері 0,5 – 4,0 МПа аралығында, 293К, спиртті-сулы (1:1) ортада зерттелді (2-сурет). Қысым 0,5-тен 4,0 МПа дейін жоғарылағанда реакция жылдамдығы 1МН<sub>2</sub> жұтылған кезде 4,5-ден 33,2 ммоль/мин. дейін өседі. Кинетикалық қисықтар түрі өзгермейді. Катализатты хроматографиялық әдіспен талдау қысымның жоғарылауымен оның құрамындағы м-НА түзілуі максимум (1,0МПа) арқылы өтіп, аралық қосылыстар мөлшері азаятынын көрсетті. Газдық фазадан 3,5 МН<sub>2</sub> сутек жұтылғанда катализаттағы м-ДНБ толығымен жойылады. Реакция жүруіне қолайлы қысым 1,0-1,5 МПа екені айқындалды. Реакция жылдамдығының қысымнан билогарифмдік тәуелділігі арқылы есептелген реакцияның реті бірге тең.



2-сурет. 4%Pd /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында м-ДНБ-ң тотықсыздануына сутек қысымының әсері

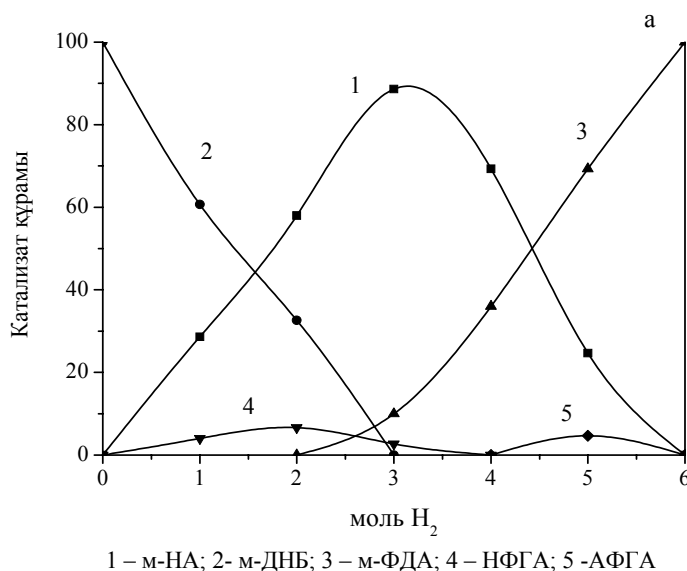
М-ДНБ-дың тотықсыздану жылдамдығына температураның әсері 293-333К аралығында, 1,0МПа зерттелінді (3-сурет).



3-сурет. 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында м-ДНБ-ң тотықсыздануына температураның әсері

Температураны көтеру кинетикалық қисықтар формасын өзгертпейді. Максималды – 88% м-НА шығымы 293К айқындалды. Температуралық тәуелділік бойынша саналған энергия белсенділігі Аррениус тендеуімен сипатталады. Зерттелген температура аралығында саналған белсендену энергиясы 22 КДж/моль тең.

Зерттеулер нәтижесінде алынған катализат құрамының диаграммасын талдасақ 1,0-3,0МН<sub>2</sub> жұтылған кезде м-ДНБ толығымен м-НА айналатынын (4-сурет) байқауға болады, м-НА мөлшері – 88% дейін көтеріледі, яғни бірінші нитротоп түгелдей амин тобына ауысады.



4-сурет. 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатордағы м-ДНБ гидрлеуде сіңірілген сутек мөлшеріне байланысты катализат құрамының өзгеру диаграммасы

Гидрлеудегі аралық өнім м-нитрофенилгидроксиламин мөлшері зат өлшендісі көбейген сайын өсіп 4-10%-ға дейін жетеді. М-динитробензолдың концентрациясы жоғарылаған сайын екінші аралық өнім шықпайды, себебі катализатор бетіндегі сутегінің мөлшері азаяды, тек бірінші (1МН<sub>2</sub> – 4МН<sub>2</sub>) аралық өнім ғана көбейеді.

Физика-химиялық зерттеулер нәтижесінде м-динитробензол молекуласы жазық түрде адсорбциялана алмайтындықтан нитротоптар бір мезгілде емес, сатылы адсорбцияланатындығы анықталып, сондықтан үдеріс аралық зат м-НА түзілуі арқылы жүретіні дәлелденіп, үдерісті жүргізудің ең қолайлы жағдайларында 92% селективтілікпен, 88% шығыммен м- нитроанилин синтезделді.

#### ӘДЕБИЕТТЕР

1. Джолдасова Ш.А., Соколова Л.А., Бижанов Ф.Б. Восстановление 2',4',4 – тринитробензанилида на палладиевом катализаторе // Изв. АН Каз ССР. 1984. № 5. С.26 – 28.
2. Динасьлова Ш.Д., Джолдасова Ш.А., Бижанов Ф.Б. Восстановление нитробензола под давлением водорода на нанесенных катализаторах // Изв. АН КазССР, Сер.хим. 1988. № 1. С. 40 – 43.
3. Cordier G., Gosselin J.M., Bailliard R.M. High Selectivities in Hydrogenation of Halogenonitrobenzenes on Pd, Pt or Raney Nickel as Catalysis //Catalysis of Organic Reaction. Chem.Ind. (M.Dekker), N-Y. 1997. Vol. 53. P.103-109.
4. Насибуллин А.А. Кочетова Л.Б. Особенности жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений на палладиевых катализаторах // Нефтехимия. 2001.Т.41. №3. С. 213-217.
5. Kratky V., Kralik M., Mecerova M., Zalibera L., Hronec M. Selektive Hydrogenation of Chloronitrobenzenes over Palladium Supported Catalysts. //EuroCat – V, Ireland, Zimerich, September, 2001, Book of Abstracts -13. P.14.
6. Стендер К.И., Сокольский Д.В. К вопросу о роли носителя в гетерогенном катализе // Ж. физ. хим. 1951. Т. 25, № 3. С. 369 – 374.

*Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Досумова Б.Т.*

#### СИНТЕЗ МЕТА-НИТРОАНИЛИНА ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТА-ДИНИТРОБЕНЗОЛА НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

АО “Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского”

Изучено восстановление мета-динитробензола на палладиевом катализаторе, определены эффективные параметры процесса; подобраны оптимальные условия – температура 293К и давление 1,0МПа, при которых наблюдается максимальный выход м-НА 88%. По результатам анализа продуктов реакции установлено, что нитрогруппы гидрируются последовательно и к моменту поглощения 3,0-3,5МН<sub>2</sub> м – ДНБ полностью исчезают и образуются в основном м – НА.

*Kassenova Sh.D., Massenova A.T., Dossumova B.T.*

#### SYNTHESIS OF META-NITROANILINE BY SELECTIVE REDUCTION OF META-DINITROBENZENE ON PALLADIUM CATALYST

IC “D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry”

Reduction of m-dinitrobenzene on the palladium catalyst was studied, the effective parameters of process were found; the optimal conditions – temperature 293K and pressure 1,0 MPa at which the maximal yield of m-NA 88% were selected. It was found by the results of analysis of the reaction products that the nitrogroups were hydrogenated consecutively and to the moment of absorbtion of 3.0-3.5 MN<sub>2</sub> m-DNB was totally disappeared and basically m-NA was formed.

Л.Р. САСЫКОВА, М.М. ТЕЛЬБАЕВА, Л.В. КОМАШКО, В.П. ГРИГОРЬЕВА

## АВТОКӨЛІКТЕРДІҢ УЛЫ ШЫҒАРЫНДЫЛАРЫН БЕЙТАРАПТАУҒА АРНАЛҒАН ПАЛЛАДИЙ ЖӘНЕ ПЛАТИНА ҚОСЫНДЫЛАРЫНЫҢ МЕТАЛОРГАНИКАЛЫҚ НЕГІЗІНДЕГІ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ БЛОКТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

*Платина және палладий қосындыларының металорганикалық негізіндегі блокты катализаторлар өңделді – CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-ді тотықтыру реакциясы кезіндегі әсері және NOx-тің түрлі температурада қайта қалпына келу үрдістері зерттелді.*

Автокөліктердің зиянды шығарындыларын халықаралық нормаға сай төмендетуді қазіргі таңда тек каталитикалық әдіспен жүзеге асыруға болады. Өндіріс орындары мен автокөліктерден шығатын зиянды шығарындыларды каталитикалық тазарту–атмосферадағы зиянды заттар көлемінің айтарлықтай азаюына септігін тигізеді және әлемнің алдыңғы қатарлы мемлекеттерінде қолданысқа ие. Тазарту катализаторларына қазіргі таңда талап қатаң: катализаторлар белсенділігі жоғары, көлемі мен бағасы төмен болуы керек. Негізгі металл тотықтары кобальт тотығы, мыс хромиті мен хром тотығы сияқты СО және көмірсутектерді белсенді тотықтыру катализаторы болғанымен, асыл металдар өзінің жоғары каталитикалық белсенділігіне ие және іштей жану двигателінің шығаратын шығарынды газдарын тазалауға сай келеді. Платина тобының металдары қаныққан көмірсутектерді тотықтыру кезінде жоғары белсенділікке ие, күкірттің әсерінен аз залалсыздандырылады және құрамы негізгі металл тотықтарының катализаторларымен салыстырғанда термотұрақты. Негізі платина металды катализаторлар төмен температурада жоғары белсенділігімен, ұзақ қолданылуымен және көлемді жоғарғы температурада тұрақты жұмыс істеу қасиеттеріне ие. Қазіргі уақытта Pt-металдарының бағасының жоғарылауы мен катализаторлардың өте көп пайдаланылуына байланысты бірқатар ғылыми орталықтардың жұмысы келесі мақсаттарға бағытталған: өңдеу әдістерін жақсартып отырып шығынды азайту немесе белсенді асыл металдарды жартылай қарапайым металдармен алмастыру. Белсенді фазаны тасымалдаушыға енгізу дәстүрлі әдістермен дайындалған катализаторлар полидисперсті болып келеді және бөлшектердің тең мөлшерде жайылу қасиетіне ие. Алғаш қолданылған катализаторлар ретінде платина металдарының коллоидтық ерітінділері мен металорганикалық қосындыларды пайдалану – бұл салада болашағы зор бағыт болып табылады. Металорганикалық қосындылардан синтезделген катализаторлар сіңіру әдісімен алынған. Енгізілген металды катализаторлар бөлшектерінің көлемі бойынша жіңішке болып таралуымен ерекшеленеді. Іштей жану двигателінің шығарынды газдарындағы азот тотықтарын қайта қалпына келтіру және көмірсутектермен СО-ны толығымен тотықтырудағы пәрменді катализатордың құрамындағы платина тобының металдарының мөлшерін төмендету – үлкен практикалық мәселе. Бөлшектердің көлемі реттелетін, біртекті негізі коллоидты металдардан тұратын төмен процентті енгізілген катализаторларды синтездеу – осындай катализаторды өңдеуге мүмкіншілік береді.

### Сынақ бөлімі

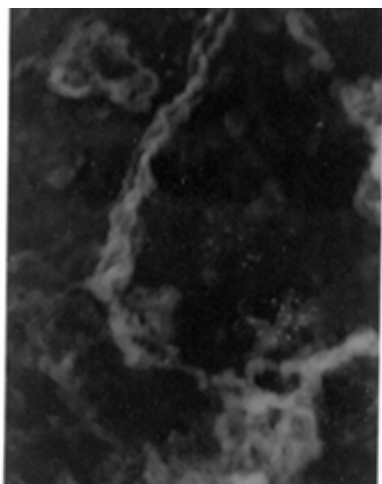
Жұмыстың мақсаты – көмірсутектерді тотықтыру және азот тотықтарын қалпына келтіру реакцияларын зерттеу. Зерттеліп отырған үдеріс үшін платина және палладийдің металорганикалық қосылыстарының негізінде блокты тасымалдағыш катализаторлары өңделген.

Шығарынды газдарды тазалауға арналған металл блокты катализаторларды сынау үшін интегралды типті тұрба тәрізді реакторы бар ағынды қондырғы қолданылды. Көмірсутектер және көміртекті тотықтары реакторға дейінгі және кейінгі талдауы 373 К температурада алаулы-ионды детекторлы 3700 хроматографында жүргізілді. Азот тотығының талдауы «ОПТОГАЗ – 500.3» газанализаторында жүргізілді. Құрылғылар таза газдар көмегімен реттелді. Катализаторда зерттеу температурасы 423 К-нен 773 К аралығында 50 К интервалымен өзгерту арқылы жүргізілді. Газ қо-

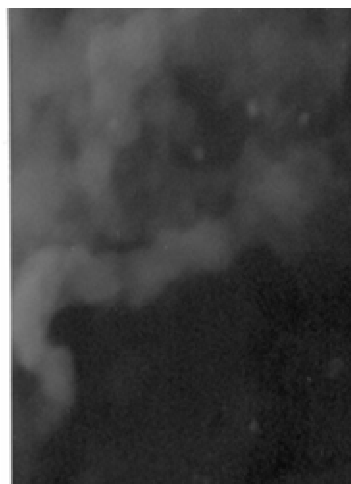
сындыларының көлемді жылдамдығы  $24000 \text{ сағ}^{-1}$ -тан  $100000 \text{ сағ}^{-1}$  аралығында өзгертіліп отырды. Зерттеліп отырған газ құрамына көмірсутектер (пропилен, пропан – бутан, метан) көміртек тотығы, азот тотығы, ауадағы оттегі, азот енді. Блокты тасымалдағышты дайындау үшін ені мен ұзындығы өлшенген, қалыңдығы 50 мкм болатын, ыстыққа төзімді фольга кесіп алынады. Кейіннен фольга гофрленіп, жұмсақ фольгаға гофрленген лентаны қойып, цилиндр тәріздес блок жасап орайды. Каналдары ұялы құрылымды металл блокты тасымалдағышқа екінші реттік тасымалдағыш жағылады. Азот тотықтарын ыдырату және көмірсутектер мен СО-ны тотықтыру реакциясында платиналы катализатордың белсенділігін арттыру мақсатында платиналы металдар коллоидты жағдайға келтірілді. Бұл беттігі дамыған, кеуектілігі реттелетін, жоғары белсенді және термотұрақты катализаторлар жасауға мүмкіншілік берді.

Катализаторлардың белсенді құрамбөліктері ретінде Pt мен Pd ацетаттары және олардың  $\pi$ -кешендері қолданылды. Алдын ала өлшелінген блоктар Pt мен Pd ацетаттарының ерітіндісіне салынып, блоктың каналдарының арасында қалған артық ерітіндіден тазарту үшін аздап сілкіп, сосын 423 К-да 4 сағат бойы кептірілген, одан кейін тұрба тәрізді электр пешінде қыздырылды, онда 773 К-де 2 сағат бойы алдымен аргон, кейіннен сутегі жіберіліп отырды. Осы кезде тасымалдағыштың беттігінде платина мен палладийдің ұсақдисперсті бөліктері пайда бола отырып, металдар тұзы ыдырай бастады. Блоктарды қайтадан өлшеп, жағылғанға дейінгі және кейінгі массасына қарап жағылған металдың концентрациясы анықталды. Палладий ацетаты ерітіндісін 3%-ті  $\text{HNO}_3$  құрамды сірке қышқылында Pd-ді еріту жолымен дайындады. Азот қышқылы азот тотығы толығымен бөлініп шыққанша булау үдерісі кезінде жойылды. Pt мен Pd-дің  $\pi$ -кешендері аллилді спирт пен осы металдардың тұздарының байланыс әсерінен алынды, кейіннен катализаторлар 2 сағат көлемінде 773 К температурада қыздырылды және 423 К-де кептірілді. Pt мен Pd-дің белсенді құрамбөліктері күні бұрын әзірленген ерітінділері алдын ала өлшелінген блокты тасымалдағыштарға ылғал сіңіргіштігіне байланысты жағылды, кейіннен 2 сағат көлемінде 773 К температурада блоктар қыздырылды.

Катализаторлардың үлгілері бірсатылы реплика әдісімен ЭМ-125К электронды микроскоп көмегімен зерттелді. Pt үлгісінде аздаған тығыз бөлшектердің жинақталғаны байқалады, олар агрегатқа бірікпейді және тасымалдағыштың беттігінде шашырап орналасқан. Бөліктердің мөлшері айрықша 10 нм-ді құрайды, сиректері 5 нм және 9 нм болады (1-сурет). Pd үлгісінде жеке шашыраңқы мөлшері 12 нм және 15 нм болатын тығыз бөліктер көрінеді (2-сурет). Pt мен Pd құрамды катализаторларды РФА әдісімен зерттегенде рентген сәулелерінің таралғанын көрсетті, ол дегеніміз металорганикалық кешендерді термиялық ыдырату жолы арқылы алынған катализаторлардың жоғары дисперсті болуын дәлелдейді. Осылайша электрономикроскопиялық және РФА зерттеулерінің нәтижесі бойынша зерттелген катализаторлар жоғары дисперстілігімен (10-12 нм) тасымалдағыш беттігіндегі металдың біркелкі жайылуымен ерекшеленеді.



1-сурет. Тасымалдағыштағы Pt-ның электронды микроскопиялық таралуы



2-сурет. Тасымалдағыштағы Pd-дің электронды микроскопиялық таралуы

NO<sub>x</sub>-ті қалпына келтіру және CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотығу реакциясы кезінде π-аллельді кешендердегі Pt мен Pd-дің концентрациясы блокты катализаторлардың белсенділігіне әсері 1-ші кестеде көрсетілген.

1-кесте. π-аллельді кешендердегі Pt мен Pd-дің концентрациясының CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>x</sub> айналу дәрежесіне әсері (газдардың көлемдік жылдамдығының ағыны – 35000 см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>)

Катализатор	Белсенді металл концентрациясы, %	Айналу дәрежесі, %											
		Катализаторларды зерттеу температурасы, К											
		CO				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>				NO <sub>x</sub>			
		773	623	523	473	773	623	523	473	773	623	523	473
1 π-аллил Pt	0,01	100	100	89	16	95	85	50	0	20	20,7	13,9	0
2 π-аллил Pt	0,05	100	100	92	50	98	94	73	0	20,7	21,1	14,4	0
3 π-аллил Pt	0,1	100	100	100	87	100	99	73	17	34,2	36,7	17,7	1,2
4 π-аллил Pt	0,1	100	100	100	83	53	22	5,0	0	18,4	16,8	8,0	0
5 π-аллил Pt	0,15	100	100	100	90	59	32	18	0	24	26,6	16	0,5
6 π-аллил Pt	0,2	100	100	100	93	95	78	30	5	25	24,8	14,7	3,3

CO-ны тотықтыру реакциясы кезіндегі палладиялы катализатордың белсенділігі металдың концентрациясына байланысты емес екенін және қарастырылған температуралар аралығында шамамен 90-100%-ды құрайтынын 1-кестеден көруге болады. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-дың толығымен тотығу реакциясы кезіндегі Pd катализаторының пәрменділігі төмен температураларда (623-473 К) Pt катализаторына қарағанда айтарлықтай төмен және 78-90 %-ды құрайды. NO-н қалпына келтіру реакциясы кезінде Pt катализаторының белсенділігі Pd катализаторымен салыстырғанда өте жоғары белсенділік көрсетті, құрамында Pt 0,1%-ға және T=773 К-ге тең.

Pd және Pt ацетаттар негізінде дайындалған металл блокты катализаторларды сынау қорытындылары 2-кестеде көрсетілген.

2-кесте. CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> тотықтыру және NO<sub>x</sub> қайта қалпына келтіру реакцияларында Pd және Pt ацетаттары негізіндегі катализаторларды сынау

Катализатор	Белсенді металл концентрациясы, %	Айналу дәрежесі, %											
		Катализаторларды зерттеу температурасы, К											
		CO				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>				NO <sub>x</sub>			
		773	623	523	473	773	623	523	473	773	623	523	473
1 π-аллил Pt	0,01	100	100	100	64	94	82	43	0	43	39	20	1,2
2 π-аллил Pt	0,05	100	100	100	87	97	89	47	4	43,3	43	21,2	9,0
3 π-аллил Pt	0,1	100	100	100	89	99	94	49	16	68	54	27	18
4 π-аллил Pt	0,1	100	100	100	70	87	79	12	0	53	30	22	20,1
5 π-аллил Pt	0,15	100	100	100	81,6	96	82	35	6	41	33	19	13,2
6 π-аллил Pt	0,2	100	100	100	93,2	100	90	54	21	47	43	22,6	14,5

Берілген катализаторлар тобының ішінен жоғары белсенділікті Pt ацетаты көрсетті. Температураны 773 К-нен 473 К-ге дейін азайтқанда оның белсенділігі аздап төмендейді және 100 % дәрежесінде қалады, CO-ны T=523-773 К-де тотықтырғанда 99-16 %, T=473-773 К-де 54-68% ал, NO<sub>x</sub> қалпына келтіруде T=623-773 К.

Сасыкова Л.Р., Тельбаева М. М., Комашко Л.В., Григорьева В.П.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ  
ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА

Разработаны блочные катализаторы на основе металлоорганических соединений платины и палладия и изучены в реакции окисления CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и восстановления NO<sub>x</sub> в широком температурном интервале.

*Sassykova L.R., Tel'baeva M.M., Komashko L.V., Gregor'eva V.P.*

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED BLOCK CATALYSTS ON THE BASIS  
OF THE METAL ORGANIC COMPOUNDS OF PLATINUM AND PALLADIUM FOR NEUTRALIZATION  
OF TOXIC WASTE OF AUTOTRANSPORT

The block catalysts on the basis of the metal organic compounds of platinum and palladium are developed and investigated in the reactions of CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation and NO<sub>x</sub> reduction in a wide temperature interval.

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методом классической полярографии исследованы процессы ионизации ртутного капающего электрода на фонах 0,1 М NaNO<sub>3</sub> и 0,1 М NaF в присутствии 2,2'-дипиридила. Показано, что в интервале концентраций 2,2'-дипиридила от  $1,45 \cdot 10^{-3}$  М до  $1,00 \cdot 10^{-2}$  М процесс ионизации ртути протекает обратимо с образованием трисдипиридилных комплексов ртути (II). Константа устойчивости этого комплекса  $\lg \beta_3 = 19,1$ .

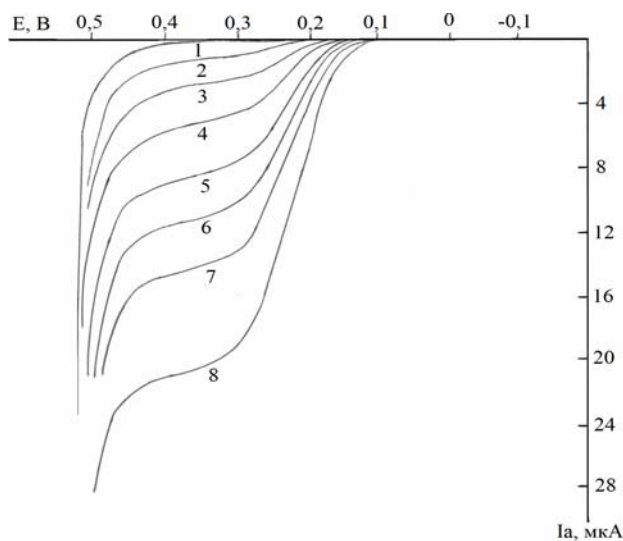
Наряду с катодными процессами электровосстановления дипиридилных комплексов ионов металлов, протекающих на ртутном капающем электроде, определенный интерес представляют анодные процессы ионизации материала электрода в присутствии 2,2'-дипиридила. В настоящем сообщении рассматриваются процессы ионизации ртутного капающего электрода в присутствии 2,2'-дипиридила.

Анодные полярограммы ионизации ртутного капающего электрода регистрировали полярографом ПУ-1 в термостатированной трёхэлектродной ячейке с ртутным дном, в качестве вспомогательного электрода, при 20<sup>0</sup> С. Индикаторным электродом служил ртутный капающий электрод (р.к.э.). Период капания регулировали с помощью электромагнитного реле при постоянной скорости истечения ртути. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида натрия.

Ионизацию ртутного капающего электрода исследовали на фонах 0,1 М NaNO<sub>3</sub> и 0,1 М NaF, в которых образуются практически только ионы Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, т.к. в таких растворах в присутствии металлической ртути выполняется соотношение [1]:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] : [\text{Hg}^{2+}] = 120:1 \quad (1)$$

В этом случае в отсутствии 2,2'-дипиридила при потенциалах более положительных, чем +0,4 В наблюдается экспоненциальное увеличение анодного тока, соответствующее анодному растворению ртути с образованием ионов Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. На рис. 1 представлены классические полярограммы анодного растворения ртути в присутствии изменяющейся концентрации 2,2'-дипиридила на фоне 0,1 М NaNO<sub>3</sub>.



**Рис. 1.** Классические полярограммы анодного растворения ртути на фоне 0,1 М NaNO<sub>3</sub> при разных концентрациях 2,2'-дипиридила (М): 1-0; 2- $4,7 \cdot 10^{-4}$ ; 3-  $1,3 \cdot 10^{-3}$ ; 4-  $2,6 \cdot 10^{-3}$ ; 5- $3,7 \cdot 10^{-3}$ ; 6- $5,7 \cdot 10^{-3}$ ; 7- $7,0 \cdot 10^{-3}$ ; 8- $1 \cdot 10^{-2}$



При введении в раствор рассматриваемых фоновых электролитов уже небольших концентраций 2,2'-дипиридила на классических полярограммах появляются анодные волны при менее положительных потенциалах (рис.1, кривые 2-6). Наличие в растворе 2,2'-дипиридила приводит к тому, что реакция:



сдвигается вправо вследствие образования более устойчивых комплексов двухвалентной ртути по сравнению с ионами одновалентной ртути. Согласно рис. 1 величина предельного тока анодной волны пропорциональна содержанию 2,2'-дипиридила в объеме раствора. Такая же зависимость величины предельного тока от концентрации 2,2'-дипиридила характерна и для фонового электролита 0,1 М NaF. Для всех исследуемых растворов зависимости  $\lg I_{\text{пр}}$  от  $\lg t$  (рис.2), где  $t$  – период капания, регулируемый с помощью электромагнитного реле с точностью до 0,1 с., в интервале 1,1 ÷ 5,5 с, соответствует диффузионному процессу ( $\Delta \lg I_{\text{пр}} / \Delta \lg t = 1/6$ ).

Потенциал полуволны для всех исследуемых концентраций 2,2'-дипиридила не зависит от периода капания. Отсюда следует, что окисление ртути в присутствии 2,2'-дипиридила протекает обратимо.

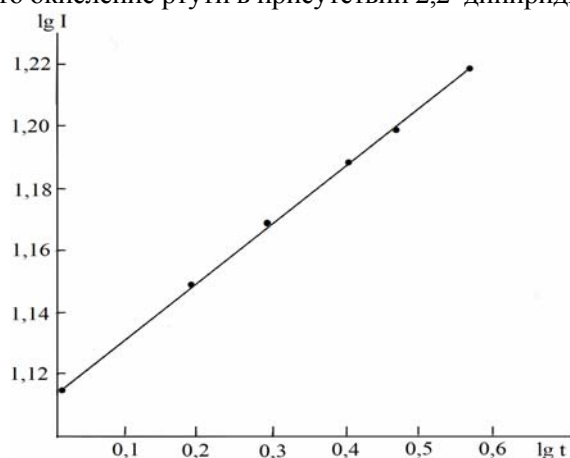


Рис.2. Зависимость величины логарифма предельного тока ионизации ртути от логарифма периода капания р.к.э. в растворе 0,1 М NaNO<sub>3</sub> + 10<sup>-2</sup> М дипу

Смещение потенциала начала ионизации ртути в присутствии 2,2'-дипиридила в область менее положительных потенциалов связано с тем, что у поверхности ртутного капаящего электрода образуются дипиридилные комплексы ртути. Координационная сфера по 2,2'-дипиридилу (р) вокруг иона Hg<sup>2+</sup> – комплексообразователя в общем может быть различной:



В этом случае суммарная константа устойчивости р – комплекса определяется уравнением:

$$\beta_p = \frac{[\text{Hg}(\text{dipy})_p^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{dipy}]^p} \quad (4)$$

Концентрация ионов Hg<sup>2+</sup> на поверхности электрода определяется уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg [\text{Hg}^{2+}] \quad (5)$$

Подставив в уравнение (3) выражение для концентрации [Hg<sup>2+</sup>] из уравнения (2) получим:

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{[\text{Hg}(\text{dipy})_p^{2+}]_0}{\beta_p \cdot [\text{dipy}]_0^p} \quad (6)$$

Индекс «0» означает приэлектродную концентрацию. Величина полярографического тока при окислении ртути в присутствии 2,2'-дипиридила определяется диффузией 2,2'-дипиридила к поверхности электрода:

$$-I_d = 607 \frac{n}{p} D_{\text{dipy}}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} ([\text{dipy}] - [\text{dipy}]_0) = -I_d - 607 \frac{n}{p} D_{\text{dipy}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [\text{dipy}]_0 \quad (7)$$

и диффузией дипиридилных комплексов от электрода:

$$-I = 607nD_{Hg(dipy)_p^{2+}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [Hg(dipy)_p^{2+}] \quad (8)$$

Подставив в уравнение (6) концентрации  $[dipy]$  и  $[Hg(dipy)_p^{2+}]_0$  из уравнений (7) и (8) получим:

$$E = E_{Hg^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{[(607 \frac{n}{p}) D_{dipy}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}]^p}{(607nD_{Hg(dipy)_p^{2+}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6})} \cdot \frac{-I}{(I_d - I)\beta_2} \quad (9)$$

при  $I=1/2$  потенциал полуволны диффузионного тока  $I_d - E_{1/2}$  равен

$$E_{1/2} = E_{Hg^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{[(607 \frac{n}{p}) D_{dipy}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}]^p}{607nD_{Hg(dipy)_p^{2+}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}} \cdot \frac{-1}{(-I_d/2)(-I_d/2)\beta_2} \quad (10)$$

Подставим в уравнение (10) значение для величины предельного тока

$$-I_d = (607 \frac{n}{p}) D_{dipy}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [dipy] \quad (11)$$

и получим уравнение:

$$E_{1/2} = E_{Hg^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{D_{dipy}^{1/2}}{D_{Hg(dipy)_p^{2+}}^{1/2}} \cdot \frac{2^{(p-1)}}{\beta_2 dipy^{p-1}} \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что при наличии комплексообразования между образующимися в анодном процессе ионами ртути и 2,2'-дипиридилем потенциал полуволны будет сдвигаться в область менее положительных потенциалов, если  $p \geq 2$ . Исходя из уравнения (9) по зависимости  $E$  от  $\lg \frac{I}{(I_d - I)^2}$  можно установить состав комплексных частиц. Если принять, что образуются комплексы  $Hg(dipy)_2^{2+}$ , то отношение  $\frac{dE}{d \lg \frac{I}{(I_d - I)^2}}$  должно быть равно 29 мВ. Однако, полученные нами

данные не удовлетворяют условию обратимости:

$$\frac{dE}{d \lg \frac{I}{(I_d - I)^2}} = 44 \text{ мВ (} p=2 \text{)} \quad (13)$$

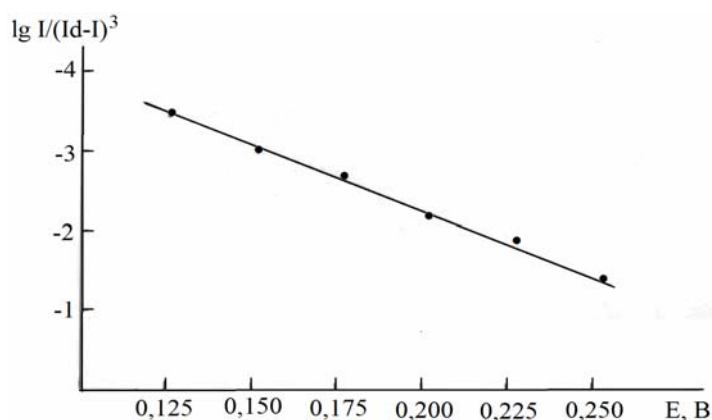


Рис. 3. Зависимость  $\frac{dE}{d \lg \frac{I}{(I_d - I)^3}}$  от потенциала (E) для анодного растворения ртути на фоне 0,1 М NaF

Следует отметить, что подобные зависимости с наклоном, превышающим теоретический, характерны для всех концентраций 2,2'-дипиридила на фоновых электролитах 0,1 М NaNO<sub>3</sub>, 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Однако наиболее подходящим фоновым электролитом для изучения внутрисферных дипиридилных комплексов является 0,1 М NaF. Остаётся предположить, что комплекс ионов ртути с молекулами 2,2'-дипиридила имеет состав  $Hg(dipy)_3^{2+}$ , т.е.  $p = 3$ . В этом случае экспериментальная зависимость  $E - \lg \frac{i}{(i_d - i)^2}$  имеет наклон 30 мВ (рис.3), что удовлетворяет условию обратимости процесса ионизации ртути с образованием трисдипиридилных комплексов ртути (II).

Используя значение  $E_{Hg^{2+}}^0 = 0,642$  В (относительно нас. электрода AgCl) [2] и определив из экспериментальных классических полярограмм коэффициенты диффузии  $D_{dipy}^{1/2} = 2,84 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> и  $D_{Hg(dipy)_3^{2+}}^{1/2} = 4,0 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> по уравнению (12) находим значение для константы  $\lg \beta_3 = 19,1$ . Полученные константы согласуются с данными, представленными в работе [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир. 1965. 560 с.
2. Козлов Ю.М., Бабич В.А. Синтез и комплексобразующие свойства комплексонов, производных диаминовых кислот // Ж. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1116-1121.
3. Anderegg G. Pyridinderivate als komplexbildner V. Die metallkomplexe von 1,10-phenanthroline und 2, 2'-dipyridil // Helv. Chem. Acta. 1963. V. 46, № 236. P. 2397-2401.

*Стацюк В.Н., Фогель Л.А.*

## ПОЛЯРОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ 2,2'- ДИПИРИДИЛМЕН СЫНАП (II) ИОНДАРЫНЫҢ КЕШЕН ТҮЗІЛУІН ЗЕРТТЕУ

2,2'- дипиридил қатысында 0,1 М NaNO<sub>3</sub> және 0,1 М NaF фоньнда сынап тамшылы электродының иондану үдерісі классикалық полярография әдісімен зерттелді. 2,2'- дипиридил концентрациясы 1,45·10<sup>-3</sup> М бастап 1,00·10<sup>-2</sup> М дейінгі аралықта сынап (II) үшдипирильді кешен түзілуіне байланысты сынаптың иондану үдерісі қайтымды болатыны анықталды. Бұл кешеннің тұрақтылық константасы –  $\lg \beta_3 = 19,1$ .

*Statsjuk V. N, Fogel L.A.*

## RESEARCH OF MERCURY (II) IONS COMPLEXATION WITH 2,2'-DIPYRIDIL BY THE METHOD OF POLAROGRAPHY

The mercury electrode ionisation in 0,1 М NaNO<sub>3</sub> and 0,1 М NaF supporting electrolytes at presence of 2,2'-dipyridil by the method of classical polarography was investigated. It is shown, that in the range of 2,2'-dipyridil concentration from 1,45 М to 1,00 М the process of mercury ionisation are reversible with formation of mercury (II) trisdipyridil complexes. The stability constant of this complex  $\lg \beta_3 = 19,1$ .

Б.Т. АЛДИБАЕВА, В.И. КАПРАЛОВА, Ш.Н. КУБЕКОВА

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ С РЕГУЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ ВОДО- И УСВОЯЕМЫХ ФОРМ $P_2O_5$

КазНТУ им.К.И.Сатпаева, г.Алматы

*На основе оксида кальция, ортофосфорной кислоты и высокомолекулярного силиката натрия синтезирован ряд фосфатов и силикофосфатов кальция в области составов  $R = 0,7 \div 1,2$ . Установлено, что в процессе синтеза происходят потери  $P_2O_5$  в газовую фазу, количество которых снижается с ростом содержания оксида кальция в фосфате. Изучена растворимость полученных образцов и показано, что зависимость как водной, так и лимонной растворимости бескремниевых фосфатов от состава носит экстремальный характер с минимумом при  $R = 1$ . Введение высокомолекулярного силиката натрия в состав фосфатов кальция в количестве не более 2 мол.% снижает водную растворимость продуктов ультрафосфатного состава. Тогда как наличие в фосфате кремнийсодержащего компонента в количестве 10 мол.% ее увеличивает, при этом в отличие от бескремниевых фосфатов водорастворимая форма представлена не свободной ортофосфорной кислотой, а монофосфатами.*

Глава нашего государства Н.А. Назарбаев, выступая на XII съезде партии «Нур Отан» 15 мая 2009 года, в число приоритетных направлений посткризисного развития экономики выделил и развитие сельского хозяйства, которое в значительной мере определяется развитием промышленности минеральных удобрений, являющейся важнейшей подотраслью химической промышленности Казахстана. Характерной особенностью развития этой подотрасли в республике является ее ярко выраженная ориентация на производство фосфорных удобрений.

Следует отметить, что существующие технологии получения как однокомпонентных фосфорных, так и комплексных NP-удобрений способствуют образованию огромного количества отходов (фосфогипса, забалансовых руд, отвальных пород), засолению почвы в регионах расположения фосфатных заводов, что приводит не только к потере большого количества ценных компонентов, остающихся в отходах, но и ухудшает экологическую обстановку этих районов.

Кроме того, выпускаемые в настоящее время одно- и двухкомпонентные минеральные удобрения, имеют относительно низкий коэффициент использования питательных элементов растениями. Так, авторами [1, 2] было показано, что коэффициент использования азота однокомпонентных удобрений не превышает 40 %, пентаоксида фосфора – 20 %, а диоксида калия – 50-60 %. Следовательно, из 1000 килограмм вносимых питательных элементов от 400 до 850 килограмм загрязняют почву, водоемы и атмосферу.

Кроме того, существенными недостатками многих минеральных удобрений являются:

- наличие остаточной кислоты (свободная кислотность) вследствие технологии их производства;
- физиологическая кислотность и щелочность, образующаяся в результате преимущественного использования растениями из удобрений катионов или анионов;
- высокая растворимость туков.

Расширение производства и применение фосфорных и комплексных удобрений также ведет к загрязнению окружающей среды соединениями фтора, мышьяка. При существующих кислотных способах переработки природного фосфатного сырья степень утилизации соединений фтора в производстве суперфосфата не превышает 20-50 %, в производстве комплексных удобрений – еще меньше. Содержание фтора в суперфосфате достигает 1-1,5, в аммофосе 3-5 %. В среднем с каждой тонной необходимого растениям фосфора на поля поступает около 160 кг фтора [2]. Кроме того, в удобрениях, в отличие от природных фосфатных руд, фтор находится в виде растворимых соединений и легко поступает в растение. Повышенное накопление фтора в растениях нарушает обмен

веществ, ферментативную активность (ингибирует действие фосфатазы и др.), отрицательно действует на фото- и биосинтез белка, развитие плодов. Повышенные дозы фтора угнетают развитие животных, приводят к их отравлению; у человека при содержании в воде фтора больше 2 мг/л разрушается эмаль зубов, а при 8 мг/л развивается остеосклероз.

Известно [2], что длительное применение больших доз монофосфорных удобрений может привести к так называемому «зафосфачиванию», когда почва обогащается усвояемыми фосфатами и новые порции удобрений не оказывают эффекта. В этом случае избыток фосфора в почве может нарушить соотношение между питательными веществами и иногда снижает доступность растениям цинка и железа.

Основой выпускаемых в настоящее время туковой промышленностью фосфорных удобрений является водорастворимый дигидрофосфат кальция, который при внесении в почву может вступать во взаимодействие с почвенными минералами, образуя нерастворимые фосфаты алюминия и железа, что приводит к ретроградации удобрений (потеря, частичная или полная их удобрительных свойств).

Все вышесказанное обуславливает необходимость создания новых видов удобрений и инновационных технологий их получения. Наиболее перспективными направлениями в этом плане являются:

- комплексные удобрения пролонгированного действия на основе конденсированных фосфатов калия, кальция, аммония;
- органоминеральные удобрения;
- механоактивированные удобрения, производство которых осуществляется по бескислотной технологии.

Предпочтение, на наш взгляд, следует отдать конденсированным фосфатам, которые в качестве удобрений обладают целым рядом преимуществ перед монофосфатными формами. Наиболее существенным из них является повышенный коэффициент использования фосфора растениями. К тому же полифосфатные удобрения имеют высокую агрохимическую эффективность даже тогда, когда весь пентаоксид фосфора в них находится в цитратно-растворимом состоянии. Их действие на рост и развитие растений в этом случае равноценно растворимому в воде двойному суперфосфату.

В основе технологии получения полифосфатных удобрений лежат процессы термической дегидратации кислых монофосфатов при температурах порядка 350-500 °С, а также полимеризация фосфатов определенного состава в расплаве. Оба варианта связаны с термообработкой смеси фосфорной кислоты с соответствующим исходным сырьем – фосфоритом, аммиаком и т.д. [3]. Помимо того в процессе синтеза можно вводить различные добавки, содержащие полезные для растений элементы (калий, азот, цинк, марганец, медь, серу, бор и другие), что дает возможность получения сложных двойных и тройных комплексных удобрений с микроэлементами.

В данной работе представлены результаты исследования удобрительных свойств синтезированных конденсированных немодифицированных и модифицированных кремнийсодержащим компонентом фосфатов кальция в области составов  $R = \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,7 \div 1,2$ .

### Экспериментальная часть

Синтез исследуемых соединений проводили путем термообработки рассчитанных на определенный состав R шихт при температурах 750-900 °С. В качестве исходных материалов использовали оксид кальция, ортофосфорную кислоту и силикат натрия с силикатным модулем 4,2. Содержание оксида кремния в продуктах составляло 2 и 10 мол.%, а оксида натрия – 0,2 и 2,0 мол.% соответственно. Молекулярный и вещественный состав полученных соединений анализировали методами ИК-спектроскопии и электронно-зондового анализа. Об удобрительных свойствах синтезированных веществ судили по количеству в растворе водорастворимых и усвояемых (цитратно-растворимой, лимоннорастворимой) форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  [4].

### Результаты и их обсуждение

При синтезе конденсированных фосфатов на основе оксида кальция и ортофосфорной кислоты отмечено выделение некоторого количества оксида фосфора (V) в газовую фазу (0,5 – 0,07 отн.%),

которое уменьшается с увеличением содержания оксида кальция в фосфате, то есть с ростом R, что согласуется с известными литературными данными [5].

Исследование растворимости синтезированных продуктов по методике, принятой для определения растворимости фосфорных удобрений [4] показало, что в растворах образцов с  $R = 0,7 \div 0,9$  присутствуют только лимоннорастворимая форма  $P_2O_5$  и водорастворимая, которая представлена ортофосфорной кислотой, цитратнорастворимая форма отсутствует. В растворах образцов с  $R = 1,0 \div 1,2$  водорастворимая форма  $P_2O_5$  представлена монофосфатным анионом, цитратнорастворимая форма также отсутствует. Зависимость растворимости образцов от состава носит экстремальный характер (рисунок 1) с минимумом при  $R = 1$ . Полученные результаты находятся в полном соответствии с известными литературными данными [6], согласно которым растворение ультрафосфатов ( $R = 0,7 \div 0,9$ ) сопровождается гидролизом структуры по точкам разветвления с образованием ортофосфорной кислоты и полифосфатных анионов.

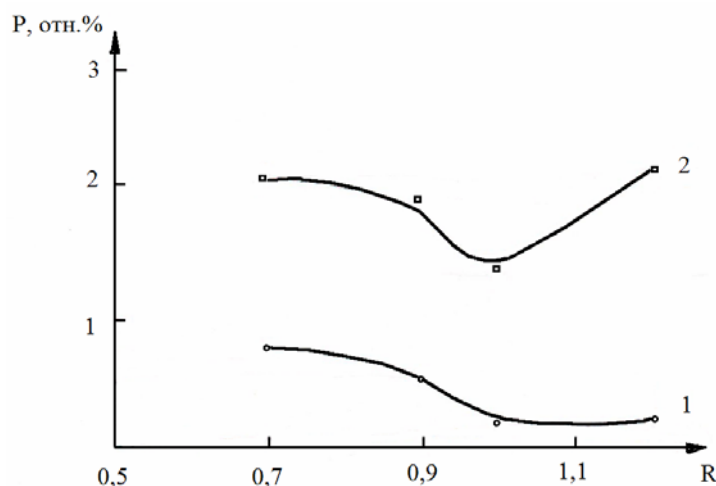


Рис. 1. Зависимость водной (1) и лимонной (2) растворимости конденсированных фосфатов кальция от состава

Снижение растворимости образцов для области составов  $R = 1$  объясняется образованием в условиях эксперимента плохо растворимого  $\beta$ -полифосфата кальция. Некоторое увеличение растворимости полифосфата кальция с  $R = 1,2$ , по-видимому, можно объяснить уменьшением длины полифосфатных цепей.

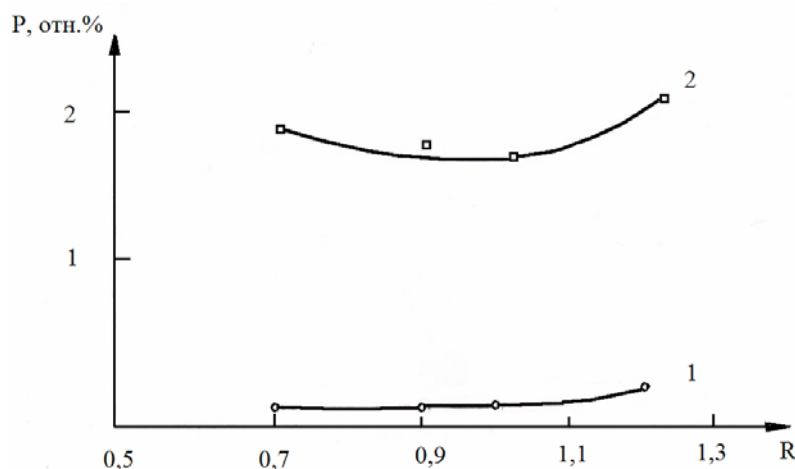


Рис.2. Зависимость водной растворимости силикофосфатов кальция от содержания  $SiO_2$  (мол.%): 1 – 2; 2 – 10

Введение в состав конденсированных фосфатов кальция высокомолекулярного силиката натрия изменяет как характер зависимости растворимости синтезированных продуктов от состава (рисунок 2), так и виды форм  $P_2O_5$  – вместо свободной ортофосфорной кислоты в растворах образцов с  $R = 0,7 \div 0,9$  присутствуют уже не свободная ортофосфорная кислота, а монофосфат-ионы и лимоннорастворимая формы  $P_2O_5$ . Растворимость образцов, как следует из рисунка 2, также зависит от количества кремнийсодержащего компонента, введенного в состав фосфата. При малом содержании  $SiO_2$  (не выше 2 мол.%) водная растворимость образцов для всех составов низкая и не превышает 0,2 отн.% (рисунок 2, кривая 1). Увеличение содержания  $SiO_2$  до 10 мол.% повышает водную растворимость силикофосфатов кальция, зависимость которой от состава приобретает экстремальный характер (рисунок 2, кривая 2).

Очевидно, что причина таких сложных изменений растворимости силикофосфатов кальция от состава кроется в структурных превращениях ультрафосфатов при введении в них оксида кремния.

**В целом, добавки оксида кремния к полифосфатам различного состава должны оказывать деполимеризующее влияние [7], что и проявляется при концентрациях модификатора 10 мол.%.**

Механизм же действия малых добавок высокомолекулярного силиката натрия должен быть, безусловно, другим и, по нашему мнению, может сводиться к следующему: модификатор, в первую очередь, взаимодействует с самыми активными структурными единицами исходных ультрафосфатов, то есть, с точками разветвления. При этом образующиеся Si-O-P связи лишают точки разветвления их структурных особенностей, и они превращаются в обычные срединные группы, которые соединяют соседние полифосфатные фрагменты. При растворении таких образцов гидролиз этой силикофосфатной структуры идет уже не по точкам разветвления с образованием фосфорной кислоты и полифосфатных анионов, а по связям Si-O-P. В результате в растворе появляются кремниевая кислота и полифосфатные цепи почти вдвое длиннее, чем в исходном ультрафосфатном стекле, что и приводит к снижению водной растворимости.

При содержании оксида кремния 10 мол.% его избыток расходуется на разрыв цепочечных фрагментов в ультрафосфатной структуре, что сопровождается снижением средней степени полимеризации в растворе, образованием обычных P-O-Si связей и увеличением водной растворимости образцов, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, меняя состав конденсированного фосфата и вводя в него различные добавки, что легко достигается в процессе синтеза, можно гибко регулировать не только растворимость фосфатов кальция, но и соотношение различных форм  $P_2O_5$  в растворе, что, несомненно, имеет большую практическую значимость в процессах получения фосфорных удобрений пролонгированного действия

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Babkin V.V., Brodsky A.A. / М.: Margus. – 1995. – 464 p.
2. Kiperman U., Ilian A., Komarov M. / Chemical industry. – 1998. – № 12. – P.752-757.
3. Bekturov A., Cerazetdinov D. – Almaty. – 1979. – 248 p.
4. SMS 20851.2-75. – 1990. – 47 p.
5. Sinyaev B., Bekturov A. / News of NAS of the RK. – 1980. – № 5. – P.1-6.
6. Shevchenko N. / Thesis of candidate of chemical sciences. – Almaty. – 1974. – 176 p.
7. Corbridg D. Phosphorus. – М., 1982. – 680 p.

*Алдибаева Б.Т., Капралова В.И., Көбекова Ш.Н.*

#### СУЛЫ ЖӘНЕ СІҢІРІМДІ $P_2O_5$ ФОРМАСЫН РЕТТЕУ АРҚЫЛЫ ПРОЛОНГИРЛЕУШІ ӘРЕКЕТТІ ФОСФОР ТЫҢАЙТҚЫШТАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ СИНТЕЗДЕУ

Кальций тотығы негізінде, ортафосфор қышқылы және жоғарымолекулярды натрий силикаты  $R = 0,7 \div 1,2$  құрамды аумақта фосфаттар және кальций силикофосфаттары қатарында синтезделінді. Синтез үдерісінде  $P_2O_5$ -тің газдық фазаға өтетіні, фосфаттағы кальций тотығы құрамының өсуінің төмендеуінен анықталды.  $R = 1$  кезіндегі сулы және сіңірімді ерігіштіктері кремнийсіз фосфаттардың құрамына тәуелді екені алынған нәтижелерден дәлелденді. Кальций фосфат құрамында жоғарымолекулярды натрий силикатының болуы ультрафосфат құрамды өнімнің сулы ерігіштігін 2 мол.% дейін төмендетеді. Онда кремний фосфат құрамды

құрамбөліктердің 10 мол.% оны өсіреді, осыдан кремнийсіз фосфаттардың сулы формасы бос ортафосфор қышқылын емес, ол монофосфаттарды көрсетеді.

*Aldibaeva B.T., Kapralova V.I., Kubekova Sh.N.*

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOSPHATE FERTILIZER OF PROLONGED ACTION  
WITH CONTROLLED WATER AND ASSIMILABLE FORMS OF  $P_2O_5$

On the basis of calcium oxide and phosphoric acid, and high modulus of sodium silicate synthesized a series of phosphate and calcium silikophosphates in the composition  $R = 0,7 \div 1,2$ . It is established that the synthesis of  $P_2O_5$  losses occur in the gas phase, the amount of which decreases with increasing content of calcium oxide phosphate. The solubility of the samples and it is shown that the dependence of both the water and citric acid solubility no silicon phosphates of the composition is an extreme character with a minimum at  $R = 1$ . The introduction of high modulus of sodium silicate in the composition of calcium phosphate in an amount not more than 2 mol.% and this reduces the water solubility of the products ultraphosphates composition. While the presence of phosphate in the silicon component in an amount of 10 mol.% of the increase, while in contrast to the soluble form of no silicon phosphates represented not free phosphoric acid, and monophosphate.



Г. Н. ИБРАГИМОВА, Г.К. МАЙЛИЕВА

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ПРИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ БИФЛАВОНОИДА

(ЮКГУ им. М.Ауезова, кафедра «Нанотехнология», г.Шымкент)

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований и математического моделирования проницаемости полимерных мембран при ультрафильтрационном концентрировании бифлавоноида на мембранном аппарате. При модернизации, разработке и проектировании мембранного оборудования для использования их в производственных процессах предложено уравнение для определения среднего радиуса пор с учетом их искривленности и проскоковой удельной пористости мембран, а также уравнения фильтрации по компонентам, которое позволяет рассчитать скорости потоков растворителя и растворенного вещества бифлавоноида. Предложено моделирование уравнения для расчета коэффициента концентрационной поляризации с учетом коэффициента массоотдачи, а также селективности ультрафильтрации по основным регулирующим параметрам процесса.

Процесс ультрафильтрационного концентрирования является завершающей технологической стадией получения физиологически активного полимерного раствора бифлавоноида – эффективно и малотоксичного противоопухолевого препарата. Использование на этой стадии мембранной технологии обеспечивает безреагентность, исключение фазовых переходов, энергосбережение и экологическую чистоту.

Принципиально новые возможности мембранного разделения могут быть достигнуты при разработке новых конструкций мембранных аппаратов, при использовании которых могут быть достигнуты высокие значения избирательности переноса по целевым компонентам при общем высоком уровне проницаемости. Для этого прежде всего требуется разработка новых подходов к конструированию мембранных модулей, формированию мембранных слоев и их модификаций, моделированию процесса переноса через мембраны и научно-обоснованной методики расчета аппаратов.

В общем случае поток растворенного вещества через мембрану  $J_c$  складывается из суммы двух потоков: первого – обусловленного увеличением молекул растворенного вещества потоком растворителя  $J_v$ , и собственно диффузионного потока  $J_D$  концентрируемого компонента через мембрану.

$$J_c = J_v + J_D \quad (1)$$

Первую составляющую этого потока можно представить в виде:

$$J_v = \chi \bar{C}_s J \quad (2)$$

где  $J$  – полный поток раствора через мембрану;  $\bar{C}_s$  – средняя концентрация молекул растворенного вещества в растворе;  $\chi$  – коэффициент, который можно назвать коэффициентом просачивания.

В дифференциальной форме последнее соотношение выглядит в виде:

$$\frac{dJ_v}{dt} = \chi \left( C_s \frac{dJ}{dt} + J \frac{dC_s}{dt} \right) + C_s J \frac{d\chi}{dt} \quad (3)$$

Коэффициент просачивания в сущности и является характеристикой мембранной проницаемости и связан с используемым при расчете мембран понятием коэффициента отражения мембраны  $S$  соотношением:

$$\chi = 1 - \sigma \quad (4)$$

Диффузионный поток растворенного вещества через мембрану определяется следующим образом:

$$J_D = -w \Delta \Pi \quad (5)$$

где  $w$  – коэффициент подвижности молекул растворенного вещества;  $\Delta\Pi$  – перепад осмотического давления.

Поток растворенного вещества относительно растворителя  $J_r$  при ультрафильтрационном концентрировании является очень важной характеристикой, фактически определяющей эффективность процесса концентрирования. Из (1), (2) и (4) следует:

$$J_r = -\sigma J_V + \frac{J_D}{c_S} \quad (6)$$

Качество мембраны можно оценить с помощью коэффициента диффузионной проницаемости, в отсутствие общего объемного потока:

$$\chi_D = -\frac{J_D H}{\Delta c_S} \quad (7)$$

где  $H$  – толщина мембраны;  $\Delta c_S$  – перепад концентраций растворенного вещества до и после мембраны.

Используя понятие подвижности, соотношение (7) перепишем в виде:

$$\chi_D = w \Delta\Pi / q \text{grad} c_S \approx w H \Delta\Pi / \Delta c_S = w H R T, \quad (8)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура процесса.

Из (7) следует выражение для потока растворенного вещества через мембрану в зависимости от ее полной и диффузионной проницаемостей:

$$J_c = \chi \bar{c}_S J + \chi_D q \text{grad} c_S \quad (9)$$

Используя формулу (8), получаем:

$$J_p = \chi \bar{c}_S J + \chi_D \frac{\Delta\Pi}{H R T}, \quad (10)$$

Коэффициент проницаемости  $\chi$  макромолекул растворенного вещества через поры мембраны зависит от конфигурации макромолекул, искривленности пор, а также деформируемости макромолекул.

Макромолекула деформируется тем сильнее, чем больше поперечный градиент скорости потока на входе в пору мембраны. Произведем оценку этого градиента из следующих соображений.

Скорость раствора в порах мембраны определяется соотношением:

$$u^* = \frac{r^2 \Delta P}{8 q L \mu} \quad (11)$$

где  $r$  – радиус поры;  $\Delta P$  – перепад давления по толщине мембраны;  $L$  – толщина мембраны;  $\mu$  – динамическая вязкость растворителя.

Здесь  $q$  – коэффициент искривленности пор, связанный с константой Козина – Кармана  $k$  выражением:

$$k = C q^2 \quad (12)$$

где  $C$  – эмпирический коэффициент, определяемый структурой мембраны (обычно  $C \approx 2-2,5$ ).

В то же время, средняя скорость потока на удалении от пористого слоя можно оценить через среднюю поверхностную пористость мембраны  $\epsilon_S$ :

$$\bar{u} = u \epsilon_S \quad (13)$$

Вводя также радиус возмущенного сольватированной частицы  $R_p$ , который полностью определяется физико – химическими характеристиками рассматриваемой системы, получаем искомую оценку градиента скорости на характерном масштабе деформации макромолекулы:

$$\frac{du}{dr} \sim \frac{r^2 \Delta P (1 - \epsilon_S)}{8 q L \mu (R_p - r)} \quad (14)$$

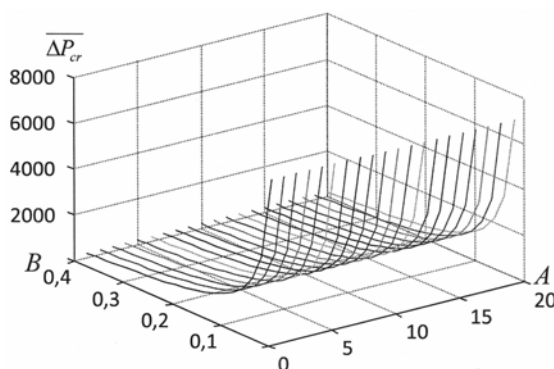
Перепад давления, при котором полученная оценка градиента скорости (14) будет того же порядка, что обратное время релаксации макромолекулы (т.е. реализуется критическое значения градиента), будет практически наибольшей проницаемости мембраны по улавливаемому компоненту:

$$\Delta P \approx \frac{8qL\mu(R_f - r)}{r^2(1 - \varepsilon_s)\tau}, \quad (15)$$

Можно дать следующую оценку коэффициента проницаемости мембраны:

$$\chi = 1 - \exp(-Ar/R_f), \quad (16)$$

где  $A$  – эмпирической коэффициент



Зависимость безразмерного критического перепада давлений  $\overline{\Delta P_{cr}}$  от геометрических параметров мембраны

$$\overline{\Delta P_{cr}} = \frac{\Delta P_{cr} \tau}{8\mu}; \quad A = \frac{L}{R_f}; \quad B = \frac{r}{R_f} \quad (17)$$

Предложенная математическая модель хорошо описывает экспериментальные данные и может быть рекомендована в качестве составной части методики расчета мембранного аппарата в процессе ультрафильтрационного концентрирования бифлавоноида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И. *Баромембранные процессы. Теория и расчет*. М.: Химия, 1986.
2. Худяков С.В., Кирш А.А., Стечкина И.Б. *Расчет сопротивления гофрированных фильтров в условиях нестационарной фильтрации. Теоретические основы химической технологии*. 1994. Т. 28, №3. С. 281

#### REFERENCES

1. Dytnerskii Yu.I. *Baromembrannye protsessy. Teoriya i raschet*. M.: Himiya, 1986.
2. Hudyakov S.V., Kirsh A.A., Stechkina I.B. *Raschet soprotivleniya gofirovannyh filtrov v usloviyah nestatsionarnoi filtratsii. Teoreticheskie osnovy himicheskoi tehnologii*. 1994. T. 28, №3. С. 281.

Ибрагимова Г.Н., Майлиева Г.К.

#### ПОЛИМЕРЛІ МЕМБРАНАНЫҢ ӨТІМДІЛІГІН БИФЛАВОНОИДТЫҢ УЛЬТРАСҮЗГІЛІК ШОҒЫРЛАНУЫНДА ҮЛГІЛЕУ

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қаласы

Бифлавоноидтың физика-химиялық қасиетін зерттеуде мембраналық қондырғының конструктивтік және (режимін) жұмыс істеу параметрлерінің тиімділігін таңдауда және практикалық ұсыныстардағы есептеулер әдістемесі өзекті болып табылады.

Мақалада бифлавоноидтарды зерттеудің жетілдірілген факторларының полимерлі мембрана көмегімен ультрафильтрация үдерісінің концентрациялық поляризация орнығуының және мембраналық құрылғы кон-

струкциясы концентрация поляризациясына тәуелділігі келтірілген. Үдерістің негізгі реттегіш селективті ультрафилтрациялеу әдісімен концентрациялық поляризация коэффициентін үлгілеу тендеулері ұсынылған.

*Ibragimova G.N., Mayliyeva G.K.*

THE MODELLING OF POLYMERIC MEMBRANS' PERMEABILITY  
UNDER ULTRAFILTRATIONAL CONCENTRATING OF BIFLAVONOID

SKSU named after M.Auezov, "Nanotechnology" department, Shymkent

The method of calculation and practical tips on how to choose the design and operational parameters of the membrane unit in the studying of the physicochemical properties of biflavonoid is relevant.

The investigations' results of biflavonoid's modernization influencing factors using polymeric membranes for ultrafiltration process and formation of concentrating polarization, and concentrating polarization dependence from structure of the membrane system. Modeling of the equation was proposed for calculation of the concentrating polarization taking into account the mass-transfer coefficient and the selectivity of ultrafiltration on the main governing parameters of process.

С. БИТҰРСЫН, Ә. БАЕШОВ, М. ЖҰРЫНОВ

## СТАЦИОНАРЛЫ ЕМЕС ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН МЫРЫШ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ НАТРИЙ СУЛЬФАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУІ

«Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

*Жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған кездегі мырыштың электрохимиялық қасиетін зерттеу нәтижелері келтірілген. Натрий сульфаты ерітіндісінде электролиз нәтижесінде мырыш гидрототығының қарқынды түзілетіндігі көрсетілді. Мырыштың өз гидрототығын түзе еруінің ток бойынша түзілу шығымына түрлі электрохимиялық параметрлердің: электролит температурасы, ток жиілігінің, катодты және анодты жартылай периодтағы ( $i_d/i_k$ ) токтар амплитуда мөлшерінің қатынасының әсерлері қарастырылды. Алынған нәтижелердің негізінде экологиялық зиянды әсері бар металл түріндегі мырыш қалдықтарын электрохимиялық жолмен өңдеу арқылы, мырыштың маңызды қосылыстарын синтездеудің қалдықсыз технологиясын жасауға болатындығы көрсетілді.*

Қазіргі кезде металл қалдықтарын электрохимиялық тәсілмен өңдеу саласындағы жетістіктердің бірі, сол металдардың бейорганикалық қосылыстарын алудың қарапайымдылығы. Мысалы электрохимиялық жолдармен, яғни айнымалы токпен поляризациялау арқылы металдардың түрлі бейорганикалық қосылыстарын алуға болатындығы [1-3] жұмыстарда көрсетілген. Сондықтан мырыштың сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттерін зерттеудің теориялық та, практикалық та маңызы зор. Біздің алдыңғы жұмысымызда [4], айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың натрий сульфаты ерітіндісінде еруіне әртүрлі параметрлердің (электродтағы ток тығыздықтары, концентрациясы, электролиз ұзақтығын) әсерлерін қарастырған болатынбыз. Бұл мақалада мырыш электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың әртүрлі қосылыстарын алу мақсатында, айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың еруінің ток бойынша шығымына: ерітінді температурасының, айнымалы ток жиілігінің, катодты және анодты жартылай периодтарындағы ( $i_k/i_a$ ) токтар амплитудасы мөлшерінің қатынастарының әсерлері қарастырылды.

Зерттеулер электрод кеңістіктері бөлінбеген электрохимиялық шыны ұяшықта жүргізілді. Электрод ретінде – мырыш пластинкасы мен титан сымы қолданылды. Мырыштың еріген массаларының мөлшері, электрод салмағының өзгеруімен және ерітіндідегі мырыш иондарының мөлшерін комплексометриялық талдау әдісі арқылы анықталды. Металдың еру қарқынын бағалау, айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелінген ток бойынша шығым (ТШ) негізінде іске асырылды.

Әдеби деректерден тұрақты токпен поляризациялаған мырыштың бейтарап ортадағы жоғары ток тығыздықтарында анодты еруі, беттік тотықтардың түзілуіне байланысты пассивтеліп қиындайтыны белгілі. Ал мырыш электродын айнымалы токпен поляризациялағанда, катодты жартылай периодта тотықты пленканың тотықсыздануы, периодты түрде іске асады да, анодтық жартылай периодта металдардың еруі белсенділінеді.

Осыған орай мырыштың электрохимиялық еру ерекшеліктері, натрий сульфаты ерітіндісінде стационарлы емес режимде поляризациялау кезінде зерттеледі.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, мырыш және титан жұбы электродтарын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда ақ түсті мырыш (II) гидрототығы түзілетіндігі көрсетілді. Ток тығыздықтарының артуымен, ерітінді температурасының жоғарылауы кезінде, түзілген мырыш гидрототықтары дегидратацияланып, аталған металл тотығына айналады.

Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш–титан жұбы электродтарында мырыш гидрототығының және тотығының түзілуін былай түсіндіруге болады: жоғары ток тығыздықтарында титан электроды айнымалы токтың анод жартылай периодында бола бастаған кезде, оның бетінде жартылай өткізгіш қасиетке ие  $Ti_2O_3$  қабықшасы түзіліп, ары қарай электрохимиялық

тізбектен ток жүрмей қалады. Бұл сәтте мырыш электроды – катод жартылай периодында болып, оның бетіндегі тотық пленкасы аздап тотықсыздана алады.

Айнымалы токтың катодты жартылай периодта титан электродында сутек газының бөлінуі байқалады:



Бұл сәтте мырыш электроды айнымалы токтың анодты жартылай периодта болғанда, онда мырыштың тотығу реакциясы жүреді.



Электролит құрамы электрод поляризациясына және металдардың ерітіндіге өту формасына әсер ететіні белгілі.

Ерітіндіде түзілген мырыш (II) иондары 1-реакция негізінде түзілген гидрототық иондарымен әрекеттесіп, нәтижесінде электролит көлемінде мырыш (II) гидрототығы түзіледі:



Айнымалы токпен поляризацияланған мырыштың еруіне, ерітінді температурасының әсері  $20^0\text{--}80^0\text{C}$  аралығында зерттелінді (1-сурет). Ерітінді температурасының артуымен мырыш (II) қосылыстарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейтінін байқадық. Біз алынған мәліметтер бойынша, ерітінді температурасы артқан сайын, мырыш электродтарының еруінің ток бойынша шығымы мәнінің төмендеуін, электродтар бетін тығыз қаптап қалатын мырыш сульфаты пленкасының түзілуімен байланысты деп жорамалдауға болады.

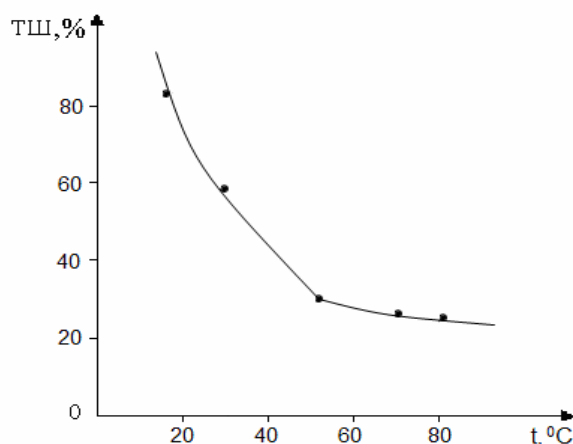
Түзілген гидрототықтар электролит температурасы  $60\text{--}70^0\text{C}$  жоғары кезде дегидратацияланып, мырыш (II) тотықтарына айналады:



Электролиз нәтижесінде түзілген тұнбаны сүзіп, кептіріп химиялық және рентгендіфазалық талдау жасалды. Зерттеу нәтижелері жоғарғы температурада мырыш тотығының түзілетінін көрсетеді.

Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродының ерітінді температурасының өсуіне байланысты еру жылдамдығының төмендеуін былай да түсіндіруге болады. Температура өскен сайын, Нернст теңдеуі бойынша мырыштың тепе-теңдік әлеуеті – оң мәнге қарай ығысады, сол себепті мырыштың катод жартылай периодында электрод бетінде түзілген мырыш тотығының қайта тотықсыздану мүмкіншілігі жоғарылайды. Нәтижесінде мырыштың еру жылдамдығы төмендейді.

Жоғары температурада мырыш еруінің өнімі – мырыш (II) тотығы болып табылады.

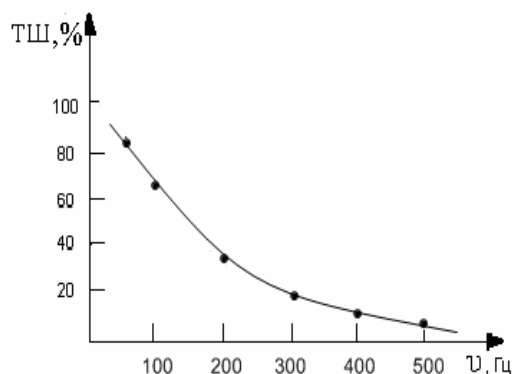


$i_{\text{Ti}} = 160 \text{ кА/м}^2$ ;  $i_{\text{Zn}} = 400 \text{ А/м}^2$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ М}$ ;  $\tau = 0,5 \text{ сағат}$

1-сурет. Мырыш еруінің ток бойынша шығымына (ТШ) электролит температурасының әсері

Тәжірибе барысында мырышты айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі еру жылдамдығына электрохимиялық тізбектен өтетін ток жиілігінің мардымды әсер ететіндігі анықталды (2-сурет). Ток жиілігінің артуымен мырыш еруінің ток бойынша шығымы төмендейді. Шамасы жоғары ток жиіліктерінде электродтың поляризациясы тез өзгертіндіктен, мырыштың ионизациясына қажетті

анодты жартылай периодтың ұзақтығы жеткіліксіз болады деп жорамалдауға болады. Ток жиілігі 500Гц-тен жоғары болғанда, мырыш электродының еруінің ТШ мәні нөлге жақындайды.



$i_{Ti}=160\text{кА/м}^2$ ;  $i_{Zn}=400\text{ А/м}^2$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0,5\text{М}$ ;  $\tau=0,5\text{ сағат}$   
**2-сурет.** Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электроды еруінің ток бойынша шығымына ток жиілігінің әсері

Мырыш электродын натрий сульфаты ерітіндісінде де асимметриялы айнымалы токпен поляризациялау арқылы металдың еру үрдісіне айнымалы токтың анодты және катодты жартылай периодтарындағы токтар амплитудасы мәндерінің әсері зерттелді. Айнымалы токтың бір жартылай периодтың токтың амплитудасының мәнін тұрақты ұстап ( $i=1000\text{ А/м}^2$ ), екіншісінің мәнін  $0-1000\text{ А/м}^2$  аралығында өзгерте отырып, мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері қарастырылды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, анодты жартылай периодтағы токтың мәні тұрақты болып, яғни тізбектен анодтық импульстік ток өткен кезде, натрий сульфаты ерітіндісінде мырыш еріп, мырыш (II) гидрототықтары (3)- реакция бойынша түзіліп, тұнбаға түсе бастайды.

Катодты жартылай периодтың токтың мәнінің өсуі ( $i=0-1000\text{ А/м}^2$ ), мырыштың еруінің ток бойынша шығымының төмендеуіне әкеледі (кесте). Натрий сульфаты ерітіндісінде мырыш еруінің ток бойынша шығымының мәнінің максимал мәні  $i_a/i_k=0,1$  ( $100/1000\text{ А/м}^2$ ) болғанда байқалады. Бұл кезде мырыш (II) гидрототығы түзілуінің ТШ – 82% құрады.

Кесте. Катодты және анодты жартылай периодтағы токтар амплитудасын қатынасының ( $i_a/i_k$ ) мырыш еруінің ток бойынша шығымына әсері ( $i_a=1000\text{ А/м}^2$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,0\text{ моль/л}$ ;  $\tau=0,5\text{ сағ.}$ )

$i_a/i_k$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
ТШ $Zn(II)$ , %	82,0	78,2	65,6	13,1	6,8	2,0

Ал катодты жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ( $i_k=1000\text{ А/м}^2$ ), анодты жартылай периодтағы токтың мәнін  $0-1000\text{ А/м}^2$  аралығында өзгерткенде мырыштың нашар еритіндігі анықталды. Тек катодты және анодты жартылай периодтарының қатынасы  $i_k/i_a$  1-ге тең болған жағдайда, яғни тізбектен симметриялы айнымалы ток өткен кезінде мырыш (II) гидрототығын түзе аздап еритіндігі байқалады.

Қорытындылай келе, зерттеу жұмысымызда натрий сульфаты ерітіндісінде мырыш электродының электрохимиялық еруіне ерітінді температурасының, айнымалы ток жиілігінің және анод, катод жартылай периодтағы ток мәндерінің ара қатынасының әсері алғаш рет зерттелінді. Айнымалы токпен поляризациялау кезінде мырыш электродының төменгі температурада мырыш гидрототығын және жоғары температурада мырыш тотығын түзе еритіндігі көрсетілді.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Бешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтез их соединений. Алматы: Наука, 1990, 107с.

2. Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током // *Материалы международной научно-практической конференции «Современные состояние и перспектива развития науки, образования в Центральном Казахстане»*. Караганда, 2008. С. 205-209.

3. Битұрсын С., Баешов А., Электрохимические поведения цинка в щелочной среде // *Материалы международной научно-практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья»*. Караганда, 2008. С. 431-433.

4. Исмаилова С.С., Жылысбаева Г.Н., Баешов Ә. Натрий сульфаты ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мырыштың еруі // *ҚР Мемлекеттік сыйлығының лауреаты. Профессор Ә.Баешовтың 60 жылдығына арналған Республикалық ғылыми-теориялық конференция*. Кентау, 2006. 156 б.

#### LITERATURE

1. Baeshov A., Science, Almaty, **1990**. 107s. (in Russ).

2. Baeshov.A. Current status and prospects of development of science and education in central Kazakhstan." Karaganda, **2008**, pp. 205-209. . (in Russ).

3. Bitursyn S., Baeshov A. "Complex. processing of mineral raw materials" Karaganda, **2008**, pp. 431-433. (in Russ).

4. Ismailova, S.S, Zhylyysbaeva G.N., Baeshov A. Kentaу, **2006**, 156 pp.(in Kaz).

*Битұрсын С., Баешов А., Журинов М.*

#### РАСТВОРЕНИЕ ЦИНКОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Исследовано электрохимическое поведение цинка в растворе сульфата натрия. Впервые показано, что при поляризации цинковых электродов в промышленном переменном токе в растворе сульфата натрия, металл растворяется с образованием оксида цинка и гидроксида цинка с высокими выходами по току. Исследовано влияние различных параметров на выход по току образования оксидов и гидроксидов цинка.

*Bitursyn S., Baeshov A., Zhurinov M.*

#### DISSOLUTION OF ZINC ELECTRODE AND THE POLARIZATION CURRENT IN THE UNSTEADY SOLUTION OF SODIUM SULPHATE

Investigated the electrochemical behavior of zinc in a solution of sodium sulfate. It was shown that the polarization of zinc electrodes in industrial alternating current in a solution of sodium sulphate, the metal dissolves obrazovaniyaem with zinc oxide and zinc hydroxide with high output current. The effect of various parameters on the current efficiency of education oxides and hydroxides of zinc.



С.Б. АЙДАРОВА<sup>1</sup>, Г.К. АЛИМБЕКОВА<sup>1,3</sup>,  
Ж.Б. ОСПАНОВА<sup>2</sup>, К.Б. МУСАБЕКОВ<sup>2</sup>, Р. МИЛЛЕР<sup>3</sup>

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ С ТРИТОНОМ X-100

<sup>1</sup>Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

<sup>3</sup>Институт Макс-Планка, Берлин, Германия

*Исследованы динамические особенности поверхностного натяжения водных растворов поливинилового спирта (ПВС) и его бинарных смесей с тритоном X-100 (TX-100) на межфазной границе жидкость-газ в широком интервале концентраций. Рассчитанные значения времен релаксации и значения констант формирования межфазного адсорбционного слоя позволили определить, что лимитирующей стадией адсорбции TX-100-ПВС является диффузия молекул к границе жидкость-газ. По изотермам поверхностного натяжения рассчитаны значения поверхностной активности композиций TX-100-ПВС.*

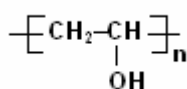
Полимерные ПАВ и их комплексы показали свою перспективность из-за уникальности их коллоидно-химических свойств [1;2]. Исследование коллоидно-химических свойств смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) с полимерами, синергизма и антагонизма их действия представляет одно из актуальных направлений коллоидной химии.

Поверхностное натяжение полимеров и поликомплексов на межфазной границе вода-воздух, позволяет получить информацию о процессе адсорбции, а также служит косвенным методом изучения структуры адсорбционных слоев.

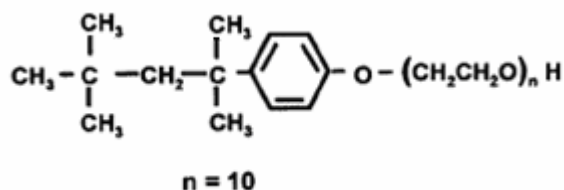
В этой связи целью настоящей работы явилось исследование динамических особенностей поверхностного натяжения водных растворов неионного полимера поливинилового спирта и его бинарных смесей с тритоном X-100.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов использованы поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой  $M_n = 1 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$  производства «Alfa Aesar» (Германия) и структурной формулой



и ПАВ – тритон X-100 (TX-100) (оксиэтилированный октилфенол, среднее число оксиэтильных групп  $n=10$ , ККМ  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л), фирмы «Sigma Chemical» (Германия), структурной формулой:



### Экспериментальная часть

Исследованию поверхностного натяжения растворов бинарных смесей ПВС с TX-100 предшествовало изучение поверхностного натяжения отдельных компонентов. Эксперименты проводились на приборе Profile Analysis Tensiometer PAT-1 (SINTERFACE Technologies, Берлин, Германия) в лаборатории «Interfaces» в Макс-Планк Институте.

### Результаты и их обсуждение

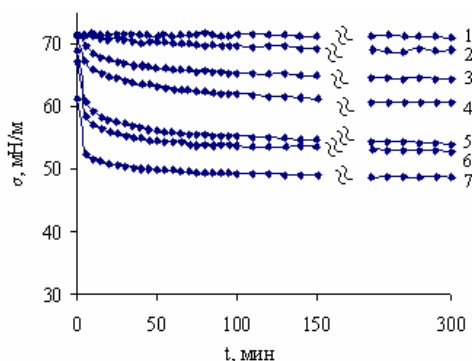
Формирование адсорбционного слоя полимеров является длительным процессом, отражающимся в медленном понижении  $\sigma$ , что может быть объяснено медленным разворачиванием макро-

молекул в адсорбционных слоях, проникновением новых макромолекул в адсорбционный слой и образованием полислоев [3].

Согласно [4], замедленная кинетика понижения  $\sigma$  растворов полимеров связана с медленной дифференциацией на границе раздела фаз различных по полярности групп макромолекулы. В самом деле, клубки дифильных макромолекул диффундируя к границе раздела фаз, вначале адсорбируются случайными сегментами. В дальнейшем адсорбированные макромолекулы вследствие дифференциации их сегментов по полярности претерпевают конформационные изменения. Такой процесс отвечает правилу уравнивания Ребиндера [5] и идет самопроизвольно. Глубина протекания этого процесса определяется изменением свободной энергии системы.

На рисунке 1 представлена кинетика понижения межфазного натяжения водных растворов ПВС. Видно, что увеличение концентрации ПВС приводит к снижению поверхностного натяжения.

В разбавленных растворах полимеров [6;7] скорость понижения  $\sigma$ , в основном, определяется скоростью диффузии макромолекул к межфазной границе, в то время как в концентрированных растворах – скоростью изменения их конформации. Кроме того, в концентрированных растворах полимеров может иметь место адсорбция не изолированных макромолекул, а их агрегатов [8]. Поэтому скорость понижения  $\sigma$  концентрированных растворов полимеров определяется как скоростью диффузии агрегатов макромолекул к границе раздела фаз, так и их конформацией на этой границе.



$1 \cdot 10^{-6}$  (1);  $1 \cdot 10^{-5}$  (2);  $5 \cdot 10^{-5}$  (3);  $1 \cdot 10^{-4}$  (4);  $5 \cdot 10^{-4}$  (5);  $1 \cdot 10^{-3}$  (6);  $5 \cdot 10^{-3}$  (7) [моль/л]

**Рис. 1.** Кинетика понижения поверхностного натяжения водных растворов поливинилового спирта (ПВС) на границе раздела фаз вода-воздух (298 К)

Вопрос о том, какая из перечисленных стадий адсорбции макромолекул является определяющей, может быть решен путем математической обработки зависимости  $\sigma$ - $f(\tau)$ .

Формирование адсорбционных слоев полимеров описывается экспоненциальным уравнением Ребиндера-Жигача [5]:

$$\sigma_{\tau} = \sigma_{\infty} + (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \cdot e^{-K\tau},$$

которое было использовано Трапезниковым [6] для расчета времени релаксации адсорбционных слоев полимеров:

$$\lg(\sigma_{\tau} - \sigma_{\infty}) = \lg(\sigma_0 - \sigma_{\infty}) - \frac{\tau}{2,3\nu},$$

где  $\sigma_{\tau}$  – поверхностное натяжение на момент времени  $\tau$ ,  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение на момент времени  $\tau=0$ ,  $\sigma_{\infty}$  – равновесное значение поверхностного натяжения,  $\nu$  – время релаксации адсорбционного слоя полимера.

Расчет  $\nu$  проводился в соответствии с [6], по наклону кривых зависимости  $\lg(\sigma_{\tau} - \sigma_{\infty}) - f(\tau)$  (таблица 1).

Результаты показали, что с увеличением концентрации растворов полимера величины  $\nu$  уменьшаются (таблица 1), что свидетельствует об ускорении релаксации поверхностного натяжения. Как известно, дифильные молекулы в растворах концентрируются на границе раздела фаз, снижая тем самым избыток свободной энергии межфазной границы. Этот самопроизвольно проте-

кающий процесс (адсорбция) продолжается до насыщения границы раздела фаз адсорбируемыми поверхностно-активными молекулами (ионами). Избыточное количество молекул в растворах мицеллообразующих ПАВ объединяется в агрегаты-мицеллы различной морфологии. Аналогичное явление имеет место в водных растворах природных и синтетических дифильных полимеров [1-4].

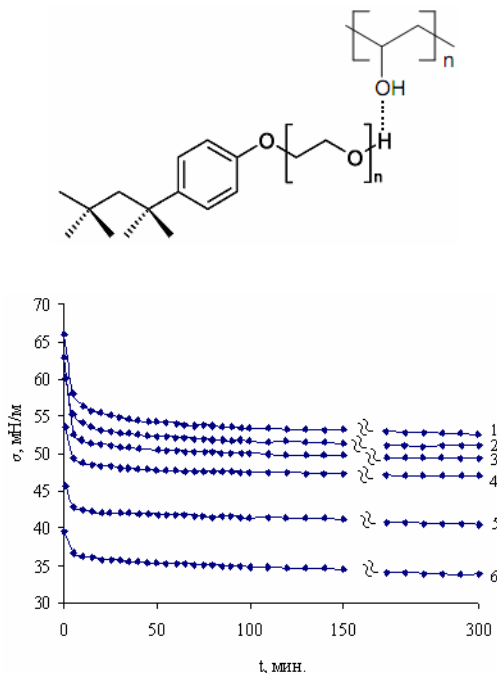
Таблица 1. Времена релаксации  $\sigma$  в водных растворах поливинилового спирта

$C_{\text{ПВС}}$ , моль/л	$\sigma$ , мин.
$1 \cdot 10^{-6}$	842
$3 \cdot 10^{-6}$	724
$1 \cdot 10^{-5}$	226
$1 \cdot 10^{-4}$	144
$5 \cdot 10^{-4}$	96
$1 \cdot 10^{-3}$	72

В настоящее время представляет несомненный интерес исследование особенностей адсорбции поликомплексов и ассоциатов полимер-ПАВ на границах раздела фаз. Наиболее изучены смеси противоположно заряженных полиэлектролитов и ПАВ [9-11]. В то же время смеси неионогенных полимеров и ПАВ практически не изучены. В этой связи в данной работе исследовано поверхностное натяжение смеси неионогенных – полимера ПВС и ПАВ – ТХ-100 на границе раздела фаз вода-воздух.

На рисунке 2 приведена кинетика снижения поверхностного натяжения бинарных смесей ПВС с ТХ-100 на границе раздела фаз жидкость-газ с относительной концентрацией компонентов  $n=1 \cdot 10^{-4} \div 1$ , где  $n=[\text{ТХ-100}]/[\text{ПВС}]$ . Концентрация ПВС оставалась постоянной и равной  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из рисунка 2 видно, что скорость кинетики снижения  $\sigma$  в основном определяется скоростью адсорбции низкомолекулярного поверхностно-активного компонента тритона X-100. Наблюдаемые особенности кинетики понижения  $\sigma$  в водных растворах смесей полимера и ПАВ можно объяснить, учитывая особенности их взаимодействия в водных растворах. Ассоциация неионных ПАВ и полимера в водных растворах, по-видимому, происходит за счет водородных связей, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями, по следующей схеме:



$1 \cdot 10^{-3}$  (1);  $5 \cdot 10^{-3}$  (2);  $1 \cdot 10^{-2}$  (3);  $2 \cdot 10^{-2}$  (4);  $5 \cdot 10^{-2}$  (5);  $1 \cdot 10^{-1}$  (6)

**Рис. 2.** Кинетика понижения поверхностного натяжения смеси ПВС с ТХ-100 на границе раздела фаз вода/воздух при разных значениях  $n$  (298 К)

В результате этого полимерные клубки могут компактизоваться, увеличивая скорость адсорбции и понижения поверхностного натяжения. Для подтверждения данного предположения для смеси ТХ-100-ПВС в соответствии с [6] также были рассчитаны времена релаксации по наклону кривых зависимости  $\lg(\sigma_\tau - \sigma_\infty) - f(\tau)$  (таблица 2).

Таблица 2. Времена релаксации  $\nu$  водных растворов бинарных композиций ТХ-100 – ПВС

$n=[\text{ТХ-100}]/[\text{ПВС}]$	$\nu$ , мин.
$1 \cdot 10^{-3}$	111
$5 \cdot 10^{-3}$	217
$1 \cdot 10^{-2}$	222
$5 \cdot 10^{-2}$	228
$1 \cdot 10^{-1}$	290

Как видно из таблицы 2, с увеличением содержания ТХ-100 в смеси происходит увеличение  $\nu$ , что может быть объяснено затруднением адсорбции макромолекул в результате конкурирующей адсорбции ПАВ и усиления меж- и внутримолекулярных взаимодействий. Основной вклад в них, вероятно, вносят гидрофобные взаимодействия и водородные связи.

Постепенное увеличение времени релаксации адсорбционных слоев смесей ТХ-100- ПВС по видимому связано с повышением концентрации ТХ-100 в растворе, и приближении её к ККМ ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и образованием смешанного адсорбционного слоя ТХ-100 и ПВС.

Для получения дополнительной информации об особенностях адсорбции ПВС и его смесей с ТХ-100 кинетические зависимости  $\sigma$  растворов смесей обработаны с помощью уравнения, предложенного в [12;13]:

$$\lg \left[ 2,3 \cdot \lg \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_\tau - \sigma_\infty} \right] = \lg k + n \lg \tau,$$

где  $\sigma_\tau$  – поверхностное натяжение раствора в момент времени  $\tau$ ;  $\sigma_\infty$  – равновесное поверхностное натяжение;  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение в момент времени  $\tau=0$ ;  $k$  – константа скорости адсорбции;  $n$  – безразмерная константа.

Константы  $k$  и  $n$  для адсорбционных слоев ПВС и его смесей с ТХ-100 были найдены путем построения зависимости  $\lg [2,3 \cdot \lg \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_\tau - \sigma_\infty}]$  от  $\lg \tau$  (таблица 3).

Таблица 3. Кинетические показатели формирования адсорбционных слоев ПВС и композиций ТХ-100-ПВС на межфазной границе вода-воздух

$C_{\text{ПВС}}$ , моль/л	$k$	$n$
$1 \cdot 10^{-6}$	0,18	0,16
$3 \cdot 10^{-6}$	0,19	0,19
$1 \cdot 10^{-5}$	0,14	0,36
$1 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,36
$5 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,44
$1 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,52
$n=[\text{ТХ-100}]/[\text{ПВС}]$		
$1 \cdot 10^{-3}$	0,17	0,66
$5 \cdot 10^{-3}$	0,21	0,45
$1 \cdot 10^{-2}$	0,24	0,28
$5 \cdot 10^{-2}$	1,07	0,12
$1 \cdot 10^{-1}$	1,15	0,11

По величинам  $n$  можно судить о лимитирующей стадии адсорбции макромолекул: при  $n \approx 0,5$ , согласно [13], кинетика понижения  $\sigma$  определяется скоростью диффузии макромолекул из объема раствора к границе раздела фаз, а при  $n \approx 1,0$  кинетика понижения  $\sigma$  контролируется конформационными перестройками макромолекул непосредственно в адсорбционном слое.

Из данных таблицы 3 можно сделать вывод, что лимитирующей стадией адсорбции ПВС и смеси ТХ-100 – ПВС является диффузия молекул из объема раствора к межфазной границе.

Особенности взаимодействия мицеллообразующих ПАВ (ТХ-100) с ПВС в водных растворах отражаются на изотермах их поверхностного натяжения (рисунок 3).

Из рисунка 3 видно, что равновесные значения поверхностного натяжения бинарных смесей ТХ-100-ПВС проходят несколько ниже аналогичных изотерм отдельных компонентов (показана изотерма поверхностного натяжения ТХ-100, приведенная в [14]) и очень близко для смеси ТХ-100-ПВС и чистого ТХ-100 в области концентраций  $n=0,01 \div 0,1$ . По всей вероятности, при этих концентрациях (близких к критической концентрации мицелообразования) ТХ-100 насыщает молекулами ПАВ границу раздела жидкость-газ и вклад ПВС нивелируется.

По изотерме поверхностного натяжения были рассчитаны согласно Ребиндеру поверхностная активность бинарных смесей ТХ-100-ПВС, что составило  $G=9,7 \cdot 10^5$  мН·м<sup>2</sup>/моль.

Таким образом, в настоящей работе было проведено исследование динамических особенностей поверхностного натяжения водных растворов неионного полимера поливинилового спирта (ПВС) и его бинарных смесей с неионогенным ПАВ – тритоном Х-100 на границе жидкость-газ в широком интервале концентраций. Рассчитанные значения времен релаксации и значения констант формирования межфазного адсорбционного слоя позволили определить, что лимитирующей стадией адсорбции ассоциатов ТХ-100-ПВС является диффузия молекул к границе жидкость-газ.

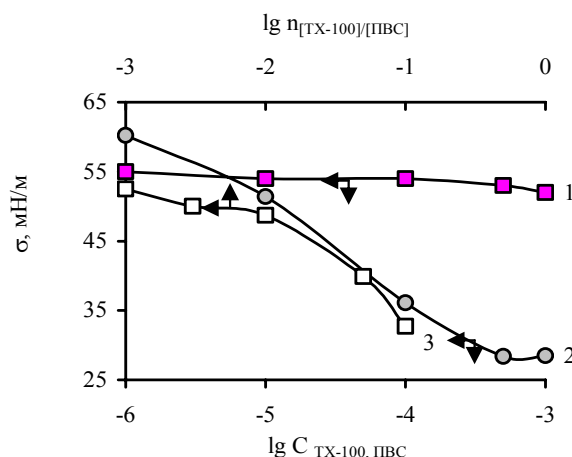


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПВС с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л (1), ТХ-100 (2) [14] и композиций ТХ-100-ПВС (3)

Установлено, что смеси ТХ-100-ПВС обладают способностью эффективно снижать поверхностное натяжение в присутствии предельно малых концентраций Тритона Х-100 в интервале  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л (рисунок 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. Dilational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol.391. P. 130-134
- 2 Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylaminehydrochloride/sodium dodecylsulphate at water/air and water/hexane interfaces // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol.391. P. 112-118
- 3 Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
- 4 Кульман Р.А. О причинах длительного изменения поверхностного натяжения белковых растворов // *Коллоидный журнал*. 1969. Т. 31. № 2. С. 306-309.
- 5 Ребиндер П.А. Избранные труды. Т.1: Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978. 368 с.
- 6 Трапезников А.А., Винс В.Г., Широкова Г.Ю. Кинетика снижения поверхностного натяжения в растворах белков // *Коллоидный журнал*. 1981. Т.41. №2. С. 323-329.
- 7 Silberberg A. The adsorption of Flexible Macromolecules. Part 1. The isolated Macromolecule at a Plane Interface // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol.66. № 6. P. 1972-1983.

- 8 Frish H.L., Simha R., Eirich F.R. The adsorption of Flexible Macromolecules // J. Phys. Chem. 1953. Vol. 57. № 5. P. 584-589.
- 9 Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. Vol.147-148. P. 170-177.
- 10 Bain C.D., Claesson P.M., Langevin D., Meszaros R., Nylander T., Stubenrauch C., Titmuss S., Klitzing R. Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. Vol.155. P. 32-49.
- 11 Taylor D.J.F., Thomas R.K., Penfold J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. // Advances in Colloid and Interface Science. 2007. Vol.132. P.69-110.
- 12 Ueberreiter K., Matsusawa S. Surface tension of tactic polyvinyl alcohols in Water – DMSO Solution // Coll. Polymer. Sci. – 1978. – V. 256, №5. – P. 490-493.
- 13 Ward A.F.H., Tordai L. Time – dependence of Boundary Tensions of solutions. 1.The role of Diffusion in Time-Effects // J. Chem.Phys. – 1946. – Vol. 14, № 7. – P. 453-461.
- 14 Fainerman V.B., Lylyk S.V., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Petkov J.T., Yorke J., Miller R. Adsorption layer characteristics of Triton surfactants . Surface tension and adsorption isotherms // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2009. -Vol. 334. – P. 1–7.

#### REFERENCES

- 1 Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. Dilational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, Vol. 391 130-134
- 2 Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylaminehydrochloride/sodium dodecylsulphate at water/air and water/hexane interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, Vol.391, 112-118
- 3 Lipatov Yu.S., Sergeeva L.M. Adsorbciya polymerov. *Kiev: Naukova dumka*, **1972**, 196 (in Russ.).
- 4 Kulman R.A. O prichinah dlitel'nogo izmeneniya poverhnostnogo natyazheniya belkovyh rastvorov. *Colloidnyi. Zhurnal*, **1969**, 31, № 2, 306-309 (in Russ.).
- 5 Rebinder P.A. Izbrannye trudy. T.1: Poverhnostnye yavleniya v dispersnyh sistemah. *M.: Nauka*, **1978**, 368 (in Russ.).
- 6 Trapeznikov A.A., Vins V.G., Shirokova G.Yu. Kinetika snizheniya poverhnostnogo natyazheniya v rastvorah belkov. *Colloidnyi zhurnal*, **1981**, T.41, №2, 323-329 (in Russ.).
- 7 Silberberg A. The adsorption of Flexible Macromolecules. Part 1. The isolated Macromolecule at a Plane Interface. *J. Phys. Chem*, **1962**, Vol. 66, № 6, 972-1983.
- 8 Frish H.L., Simha R., Eirich F.R. The adsorption of Flexible Macromolecules. *J. Phys. Chem*, **1953**, Vol. 57, № 5, 584-589.
- 9 Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2009**, Vol. 147–148, 170–177.
- 10 Bain C.D., Claesson P.M., Langevin D., Meszaros R., Nylander T., Stubenrauch C., Titmuss S., Klitzing R. Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2010**, Vol. 155, 32–49.
- 11 Taylor D.J.F., Thomas R.K., Penfold J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2007**, Vol. 132, 69–110.
- 12 Ueberreiter K., Matsusawa S. Surface tension of tactic polyvinyl alcohols in Water – DMSO Solution. *Coll. Polymer. Sci.*, 1978, V. 256, №5, 490-493.
- 13 Ward A.F.H., Tordai L. Time – dependence of Boundary Tensions of solutions. 1.The role of Diffusion in Time-Effects. *J. Chem.Phys.*, **1946**, Vol. 14, № 7, 453-461.
- 14 Fainerman V.B., Lylyk S.V., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Petkov J.T., Yorke J., Miller R. Adsorption layer characteristics of Triton surfactants . Surface tension and adsorption isotherms, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2009**, Vol. 334, 1-7.

Айдарова С.Б.<sup>1</sup>, Әлімбаева Г.Қ.<sup>1</sup>, Оспанова Ж.Б.<sup>2</sup>, Мұсабеков Қ.Б.<sup>2</sup>, Миллер Р.<sup>3</sup>

#### ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІ ЖӘНЕ ОНЫҢ Х-100 ТРИТОНМЕН БИНАРЛЫ ҚОСПАСЫНЫҢ БЕТТІК КЕРІЛУІ

<sup>1</sup>Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы

<sup>2</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

<sup>3</sup>Макс-Планк институты, Берлин, Германия

Поливинил спиртінің сулы ерітінділері және оның тритон Х-100 (ТХ-100) бинарлы қоспасының су-ауа фазааралық шекарасында әртүрлі концентрацияда беттік керілуінің динамикалық ерекшеліктері зерттелді. Босаңсу уақыты және фазааралық адсорбциялық қабаттың түзілу тұрақты шамасының есептелінген мәндері ТХ-100-ПВС ассоциаттарының адсорбциялық лимиттеуші стадиясы су-ауа шекарасында молекуланың диф-

фузиясы болатындығын анықтады. Беттік керілуі изотермалары бойынша TX-100-ПВС композицияларының беттік керілудің кемуінің синергетикалық нәтижесі және беттік белсенділік мәндері есептелінді.

*Aidarova S.B.<sup>1</sup>, Alimbekova G.K.<sup>1</sup>, Ospanova Zh.B.<sup>2</sup>, Musabekov K.B.<sup>2</sup>, Miller R.<sup>3</sup>*

SURFACE TENSION OF POLYVINYL ALCOHOL  
AND ITS BINARY MIXTURES WITH TRITON X-100

<sup>1</sup>Kazakh National Technical University after K.I.Satpaev, Almaty

<sup>2</sup>Al-Faraby Kazakh National University, Almaty

<sup>3</sup>Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Berlin

The dynamic features of the surface tension of aqueous solutions of polyvinyl alcohol (PVA) and binary mixtures with Triton X-100 (TX-100) at the liquid/gas interface over a wide concentration range were investigated. The calculated values of relaxation times and the values of the formation constants of the interfacial adsorption layer allowed to determine that the limiting stage of the associates of TX-100-PVA adsorption is the diffusion of molecules to the liquid/gas interface. On the surface tension isotherms values of the surface activity of the TX-100-PVA compositions were calculated.

А.К. МАМЫРБЕКОВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ДМСО – НИТРАТ МЕДИ(II)

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, г. Шымкент

*Изучены физико-химические свойства: плотность, динамическая вязкость и показатель преломления системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в интервале концентраций 0,01-2 М при температуре 298 К. Показатель преломления растворов нитрата меди(II) в диметилсульфоксиде (ДМСО) измерен в интервале температур 288-318 К. Аналитическим методом рассчитаны избыточные и парциальные молярные объемы растворителя и растворенного вещества для данной системы.*

ДМСО хорошо растворяет неорганические соли, в частности, нитраты [1]. Растворимость нитрата меди(II) в ДМСО не изучена. Взаимная растворимость воды и ДМСО неограничена. Избыточный отрицательный заряд кислорода молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  обуславливает образование водородной связи как с растворенными в ДМСО молекулами, содержащими атомы водорода, так и с Н-атомами метильных групп молекулы ДМСО. Поэтому жидкий ДМСО характеризуется определенной структурированностью, легко разрушаемой при температурах около 30°C. Введение в ДМСО небольших количеств воды приводит, как предполагается в [2], к разрушению непрочных гомомолекулярных ассоциатов и образованию гетеромолекулярных ассоциатов или комплексов  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , устойчивых при невысоких температурах. С ростом температуры выше 30°C силы водородной связи заметно ослабевают и ассоциаты начинают разрушаться. Молекулы ДМСО, как катиотропные, образуют довольно прочные комплексы с ионами меди(II) с координационным числом от 2 до 4. Имеются сведения об образовании в присутствии воды устойчивых ионов-комплексов  $[(\text{CH}_3)_2\text{SONO}_3]$ , в которых атом азота связан непосредственно с серой, хотя в более ранней литературе [3] возможность такой связи отрицается. В обзоре [4] указывается на существование комплексов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{ДМСО}$ , где  $m=2-4$ .

В данной работе изучены изменения плотности, вязкости и показателя преломления в зависимости от концентрации растворенного вещества при 298 К. Показатель преломления системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  измерен в широком интервале температур 288-318 К.

Предварительные наши эксперименты показали практически полную нерастворимость безводного нитрата, как и сульфата и хлорида меди, в чистом ДМСО. Присутствие же воды, входящей в состав кристаллогидрата, обуславливает хорошую растворимость в ДМСО.

Кристаллогидрат нитрата меди синтезировали по методике [5], затем перекристаллизовывали из водного раствора, ДМСО перегоняли под вакуумом ( $n_D=1,4816$ ,  $\rho_4=1,0764$  г/см<sup>3</sup>). Показатель преломления изучаемых растворов измеряли с помощью универсального лабораторного рефрактометра УРЛ модели 1, класса точности  $5 \cdot 10^{-5}$  плотность определяли пикнометрически с погрешностью  $\pm 0,5$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость – капиллярным вискозиметром  $d=0,59$  мм. Все измерения проведены при постоянных температурах, поддерживаемых с помощью термостата УТУ-4 с точностью 0,5°C.

По мере повышения концентрации соли в системе ДМСО-нитрат меди, таким образом, увеличивается содержание воды, входящей в состав кристаллогидрата, и система фактически представляет собой ДМСО –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Присутствие небольших количеств (приблизительно до 10 мол.%) воды особенно не сказывается на физико-химических параметрах диметилсульфоксидных растворов, существенно облегчая растворимость соли.

Показатель преломления и плотность раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО повышается по мере увеличения в нем содержания соли (рис. 1). Изотермы зависимости показателя преломления от концентрации раствора нитрата меди(II) в ДМСО выражаются ломаными прямыми (кривые 1-5), описываемые уравнением:

$$n = n_0 + b \cdot \lg C, \quad (1)$$



где  $n_0$  - стандартный показатель преломления раствора, полученный экстраполяцией  $n$ ,  $\lg C$  – прямой к значению  $C = 1$  М,  $b$  – наклон прямой. Значения  $n_0$  и  $b$ , внесенные в таблицу 1, получены обработкой опытных данных методом наименьших квадратов на ЭВМ. Коэффициент корреляции для найденных величин во всех случаях не ниже 0,95 и доверительные уровни – 95%.

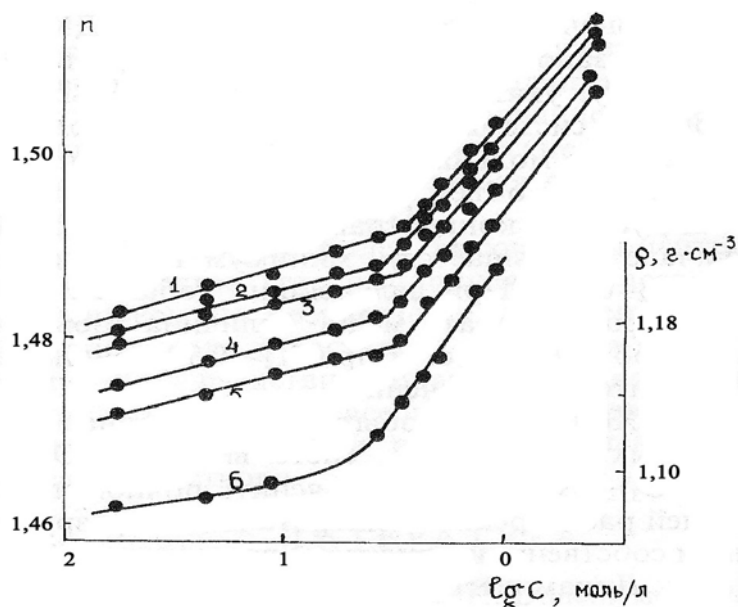


Рис. 1. Показатель преломления (1-5) и плотность (6) растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО в зависимости от концентрации соли меди при температурах К: 288 (1), 293 (2), 298 (3,6), 308 (4), 318 (5)

Таблица 1. Постоянные  $n_0$  и  $b$  уравнения (1) при различных температурах

Т, К	В интервале концентраций $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
	0,01- 4 М		0,4 -2,8 М	
	$n_0$	$b \cdot 10^3$	$n_0$	$b \cdot 10^3$
288	1,4948	7,176	1,5031	25,304
293	1,4915	6,176	1,5012	24,862
298	1,4902	6,375	1,4997	27,063
308	1,4861	6,850	1,4960	26,797
318	1,4811	5,690	1,4929	29,653

Относительный температурный коэффициент показателя преломления,

$$E_{n_0} = (\partial \lg n_0 / \partial T)_c = -2.70 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \quad (2)$$

найденный по данным таблицы, невелик в интервале температур 288-308 К и близок к  $E_n$  чистого ДМСО ( $-2,62 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ). Величина температурного коэффициента преломления растворов несколько возрастает по абсолютному значению в области более высоких температур (308-318 К) до  $-3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , что связано, очевидно, с разрушением собственной структурированности ДМСО. Ионизированное состояние нитрата меди в растворе и преобладающее влияние собственно ДМСО на оптические свойства системы обуславливают, по-видимому, и небольшой наклон  $n$ ,  $\lg C$  – изотермы ( $b=0,0068$ ) в области низких концентраций (до 0,4 М).

В более концентрированных (выше 0,4 М) растворах наклон  $n$ ,  $\lg C$  – изотерм, как видно на графике, повышается, что может быть объяснено укрупнением частиц электролита, вызванным ионной ассоциацией, усиливающейся, вероятно, с ростом температуры. В разбавленных растворах невелико и повышение плотности с ростом концентрации раствора при постоянной температуре 298 К (рис. 1, кривая 6). Переход к более концентрированным растворам (выше 0,4 М) приводит к более чем восьмикратному увеличению наклона  $\rho$ ,  $\lg C$ - прямой. Сильное повышение плотности раствора вызвано, вероятно, ионной ассоциацией электролита и образованием вышеупомянутых

гетеромолекулярных ассоциатов вследствие повышения концентрации раствора и накопления молекул воды, вводимых в составе кристаллогидрата.

Растворимость нитрата меди(II) в воде при 15 и 45°C составляет 4,4 и 5,3 М соответственно. Хорошо растворяется кристаллогидрат  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО. Мы ограничились изучением свойств диметилсульфоксидных растворов концентрацией 2,0.

Рассчитанные нами аналитическим методом избыточные и парциальные мольные объемы компонентов системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  представлены в таблице 2 и на рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, парциальный мольный объем ДМСО уменьшается по мере введения второго компонента и кривая 1 (рис. 2) имеет более крутой вид, что можно объяснить переходом от одного типа структуры растворителя к другому. Парциальный мольный объем  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (рис. 2, кривая 2) в исследуемом интервале концентраций линейно возрастает с увеличением содержания соли в растворе, что, вероятно, связано с ионизацией растворенного нитрата меди и дальнейшей ионной ассоциацией. Значения избыточного объема ДМСО, как показано на рис. 3, отрицательны, что по-видимому, указывает на сжатие системы. Отклонение системы от идеальной тем больше, чем больше мольная доля второго компонента. Избыточный объем растворенного вещества в исследуемом концентрационном интервале вначале уменьшается, минимум наблюдается при  $X_2=0,06$ .

Таблица 2. Величины избыточных объемов системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$X_2$ - мольная доля нитрата меди	$V_1^E$	$V_2^E$
0,0013	-0,1200	-0,0704
0,0163	-0,1793	-0,7681
0,0313	-0,3394	-1,2589
0,0462	-0,5955	-1,5442
0,0612	-0,9426	-1,6362
0,0762	-1,3763	-1,5356
0,0912	-1,8917	-1,2471
0,1062	-2,4839	-0,7756
0,1211	-3,1486	-0,1256
0,1361	-3,8804	0,6972
0,1511	-4,6748	1,6888

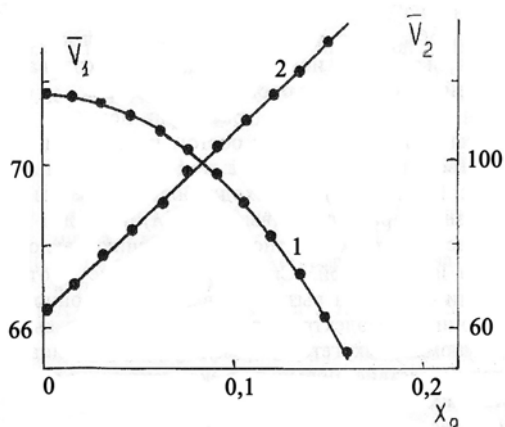


Рис. 2. Парциальные мольные объемы диметилсульфоксида (1) и тригидрата нитрата меди(II) (2) как функция состава. ( $X_2$ -мольные доли растворенного вещества) раствора при температуре 298 К

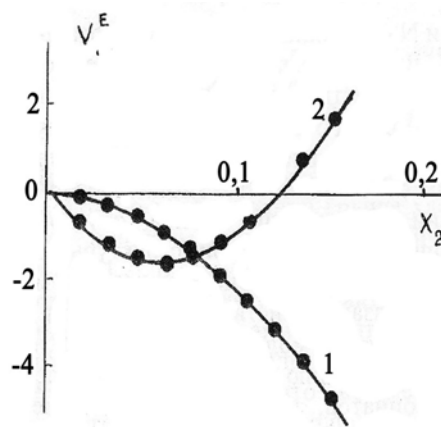


Рис. 3. Избыточные мольные объемы диметилсульфоксида (1) и тригидрата нитрата меди(II) (2) как функция состава ( $X_2$ -мольные доли растворенного вещества) раствора при температуре 298 К

При дальнейших добавках соли тригидрата нитрата меди величина избыточного объема растёт и при  $X_2 > 0,12$  принимает положительные значения. Ход кривых избыточных и парциальных мольных объемов системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можно объяснить полной ионизацией растворенного нитрата меди и разрушением собственной структуры растворителей.

Динамическая вязкость исследуемых растворов при температуре 298 К непрерывно увеличивается с ростом концентрации (рис. 4, кривая 1), особенно, когда содержание соли в растворе превышает 0,5 М. В интервале концентраций 0,01-0,75 М относительная вязкость растворов тригидрата нитрата меди в ДМСО при 298 К описывается уравнением Джонса-Дола

$$\eta_{\text{отн}} = 1 - 0.4 \cdot C^{1/2} + 2.4 \cdot C, \quad (3)$$

Положительное значение коэффициента (2,4) свидетельствует об упрочнении структуры жидкости [6]. Как следствие, с ростом концентрации раствора повышается энергия Гиббса активации вязкого течения  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  (рис. 4, кривая 2), определяемая по уравнению Эйринга [7]:

$$\eta = (h \cdot N / V_m) \cdot \exp(\Delta G_{\eta}^{\ddagger} / RT), \quad (4)$$

где  $h$  и  $N$  – постоянные Планка и Авогадро.

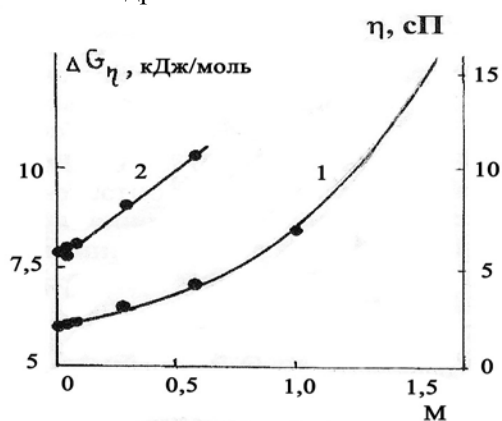


Рис. 4. Вязкость (1) и энергия Гиббса активации вязкого течения (2) растворов тригидрата нитрата меди(II) в ДМСО в зависимости от концентрации раствора при температуре 298 К

В заключение заметим, прежде всего, хорошую растворимость тригидрата нитрата меди(II) в ДМСО в интервале температур 288-318 К. В разбавленных растворах соль меди находится в полностью ионизированном состоянии. Сольватация ионов обуславливает разрушение собственной структуры ДМСО. Вводимые в составе кристаллогидрата молекулы  $H_2O$ , взаимодействуя посредством водородной связи с молекулами  $(CH_3)_2SO$ , приводят к образованию в системе гетеромолекулярных ассоциатов, количество и значение которых в перестройке структуры жидкой фазы повышаются с ростом концентрации раствора. Свойства растворов низких концентраций (менее 0,4 М) определяются в основном свойствами ДМСО. С ростом температуры выше  $35^{\circ}C$  и в разбавленных растворах разрушается структурированность органического растворителя, увеличивается подвижность ионов электролита, ослабляется влияние концентрации раствора на его оптические свойства – снижается и без того небольшая величина коэффициента  $b$  уравнения (1).

В растворах более высоких концентраций количество гетеромолекулярных ассоциатов непрерывно возрастает с увеличением содержания соли в растворе, охватывая всю систему. Как следствие, повышается вязкость, усиливается ионная ассоциация, возрастает влияние концентрации на коэффициент преломления раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: Academic-Verlag, 1971. 494 p.
2. Schlafer H.L., Schaffernicht W. Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen //Angew. Chemie. 1990. Bd. 72. S. 618.
3. Ионин М.В., Лазарева Л.Г., Шерстнева Т.В. Объемные и транспортные свойства растворов  $CuCl_2$  в смешанном бинарном растворителе ДМСО- $H_2O$ . //Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1990. Т. 33. №5. С.17.
4. Кукушкин Ю.Н. Успехи химии координационных соединений. Киев: Наукова думка, 1975. 248 с.
5. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с
6. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во Ин. лит., 1998. 583 с.

REFERENCES

1. Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: Academic-Verlag, **1971**. 494 p. (in Engl.).
2. Schlafer H.L., Schaffernicht W. *Angew. Chemie*, **1990**. Bd. 72. S. 618 (in Engl.).
3. Ionin M.V., Lazareva L.G., Sherstneva T.V. *Izv. vuzov. Himija i him. tehnologija*, **1990**. T.33. №5. S.17 (in Russ.).
4. Kukushkin Ju.N. Uspehi himii koordinacionnyh soedinenij. Kiev: Naukova dumka, **1975**. 248 s. (in Russ.).
5. Karjakin Ju.V., Angelov I.I. Chistye himicheskie vewestva. M.: Himija, **1974**. 408 s.(in Russ.).
6. Karapetjan Ju.A., Jejchis V.N. Fiziko-himicheskie svojstva jelektrolitnyh nevodnyh rastvorov. M.: Himija, **1989**. 256 s. (in Russ.).
7. Glesston S., Lejdler K., Jejrning G. Teorija absoljutnyh skorostej reakcij. M.: Izd-vo in. lit., **1998**. 583 s. (in Russ.).

*Мамырбекова А.К.*

ДМСО-МЫС(II) НИТРАТЫ ЖҮЙЕСІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ.

ДМСО –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  жүйесінің 298 К температурада концентрациялар 0,01-2 М интервалында физика-химиялық қасиеттері: тығыздығы, динамикалық тұтқырлығы және шағылысу көрсеткіші зерттелген. Шағылысу көрсеткіші мыс(II) нитратының диметилсульфоксид ерітіндісінде температура 288-318 К аралығында анықталған. Аналитикалық әдіспен бұл жүйенің еріген зат пен еріткіштің артық және парциалды мольдік көлемдері есептелген.

*Мамырбекова А.К.*

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM DMSO – COPPER(II) NITRATE

Kazakhstan state university named after M. Auezov, Shimkent

Physico-chemical properties (density, dynamic viscosity, index of refraction) of the system DMSO- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  have been studied over a concentration range from 0.01 to 2 M at 298 K. Index of refraction of copper(II) nitrate solutions in DMSO has been measured over a temperature range from 288 to 318 K. Excess, partial and molar volumes both of the solvent and the solute have been calculated by analytical methods.

УДК: 541.49/64

А.А. МЕНТБАЕВА, А.О. КОШИКОВА,  
Г.Б. БЕРДИБЕК, Г.А. СЕЙЛХАНОВА, А.К. ОСПАНОВА

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+}$ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОМ

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

*В настоящее время особый интерес представляют исследования процессов образования полимерметаллических комплексов (ПМК), результаты которых представляют не только теоретический интерес для расширения области координационной химии полимеров, но и имеют практическую направленность. В работе изучено комплексообразование ионов меди(II) и кобальта(II) с полиэтиленимином (ПЭИ) и поливинилпиридином (ПВП) потенциометрическим, кондуктометрическим, вискозиметрическим методами; установлено влияние ионной силы и температуры на химизм образования ПМК. Найдено, что в исследуемых системах  $\text{Cu}^{2+}$ :ПЭИ и  $\text{Cu}^{2+}$ :ПВП образуются комплексные соединения состава 1:6; а в системах  $\text{Co}^{2+}$ :ПЭИ и  $\text{Co}^{2+}$ :ПВП – соответственно 1:6 и 1:4. Предложена схема взаимодействия ионов металлов с полимерными лигандами. Модифицированным методом Бьеррума рассчитаны термодинамические константы устойчивости полимерметаллических комплексов, а также термодинамические параметры процессов комплексообразования в водной и спиртовой средах.*

Особый интерес в научном и практическом плане представляют исследования процессов образования полимерметаллических комплексов, обладающих определенными прикладными свойствами. Полиэтиленимин и поливинилпиридин содержат в своем составе атомы азота, с участием которых они образуют высокостабильные хелатные комплексы с ионами многих металлов, в частности, и с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  /1-3/. Так, результаты физико-химического исследования процессов взаимодействия ПЭИ и ПВП с ионами металлов широко используются при извлечении последних из промышленных и сточных вод с целью их очистки, в процессах водоподготовки. Кроме того, полимерметаллические комплексы находят применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов, лекарственных препаратов, термо- и механостойких материалов /4/. Имобилизация комплексов металлов путем ковалентного связывания к функциональным полимерам способствует многократному использованию катализатора и помогает избежать загрязнения продуктов катализа остатками катионов металлов благодаря сильной связи полимер-металл /5/.

Для прогнозирования возможности протекания реакций комплексообразования в нужном направлении необходимо знать термодинамические параметры процесса комплексообразования, их тепловых эффектов, устойчивости и структуры образующихся полимерных соединений, а также влияния на исследуемый процесс различных факторов внешней среды. При этом можно допустить, что системы, содержащие макромолекулы, подчиняются тем же законам термодинамики, что и системы, состоящие только из низкомолекулярных молекул. Такой подход применяется многими исследователями при изучении процессов с участием полимерных соединений /6/. В связи с этим в данной статье приводятся результаты физико-химического исследования двойных систем, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и ПЭИ, ПВП.

Потенциометрические исследования проведены в термостатированных условиях на иономере РХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Точность измерения рН составляла 0,02 единицы рН. Эксперимент проведен при нескольких значениях температуры (298, 308, 318 К) и ионной силы раствора.

На рисунке 1 представлены кривые потенциометрического титрования ПЭИ и ПВП хлоридами меди(II) и кобальта(II) в водной и органической средах. Смешение растворов ПЭИ и ПВП с растворами данных солей сопровождается понижением рН среды, что указывает на процесс взаимодействия ионов металлов с полимерными лигандами в результате конкуренции с ионами водорода за лигандные места у атома азота функциональных групп ПЭИ и ПВП. Это обусловлено тем, что процесс взаимодействия в данных системах идет с выделением протонов иминогрупп полимеров.

Из кривых титрования найдены оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов  $k$  ( $k=[Me^{2+}]/[L]$ ), где  $L$  – монозвена полимерного лиганда. Для всех указанных систем с медью было установлено образование комплексных частиц состава  $M:L=1:4$ , т.е. на четыре монозвена полимерного лиганда приходится один ион металла-комплексобразователя. Для системы  $Co^{2+}$ -ПЭИ и  $Co^{2+}$ -ПВП взаимодействие реагентов приводит к образованию комплексных частиц состава  $Co^{2+}:ПЭИ=1:6$  и  $Co^{2+}:ПВП=1:4$ .

Понижение pH среды при взаимодействии ионов  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  с полимерными лигандами обусловлено выделением протонов иминогрупп в результате образования донорно-акцепторной связи в полимерметаллических комплексах. Результаты кондуктометрического и вискозиметрического методов исследования систем подтверждают найденные соотношения ионов металлов в комплексах. Увеличение электропроводности при кондуктометрическом титровании растворов полиэлектролитов солями металлов, вероятно, обусловлен выделившимися ионами  $H^+$  в ходе реакций ПЭИ и ПВП с ионами указанных металлов. Известно [7], что ионы меди и кобальта в комплексах с полимерами, в том числе с ПЭИ и ПВП, могут не реализовать свое максимальное координационное число шесть. Например, с азотсодержащими полиэлектролитами они образуют комплексы с координационным числом 4-2, что объяснено стерическими затруднениями. С другой стороны, ионы указанных металлов могут координационно насыщаться за счет анионов кислот или молекул растворителя [8].

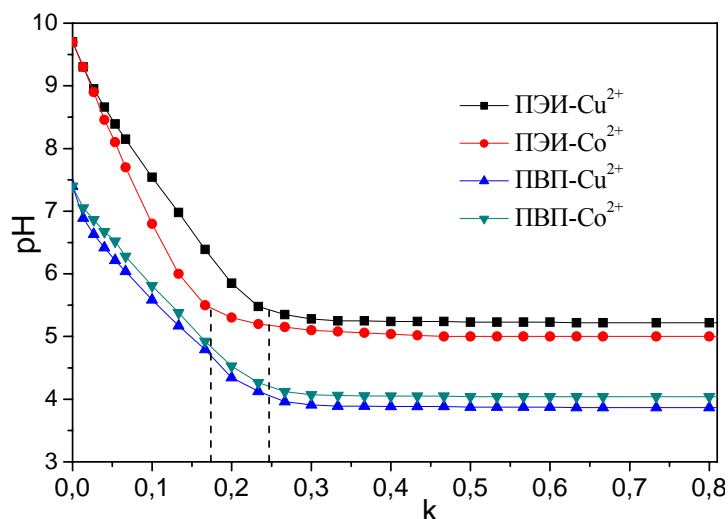
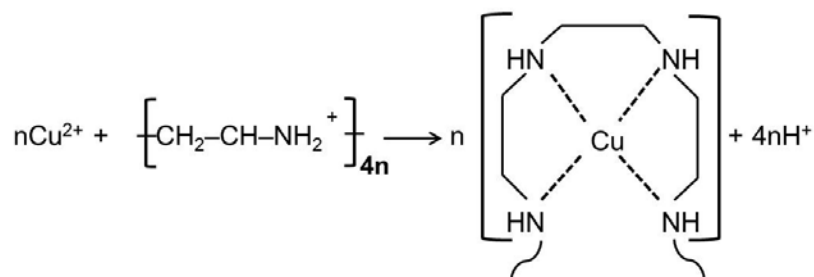


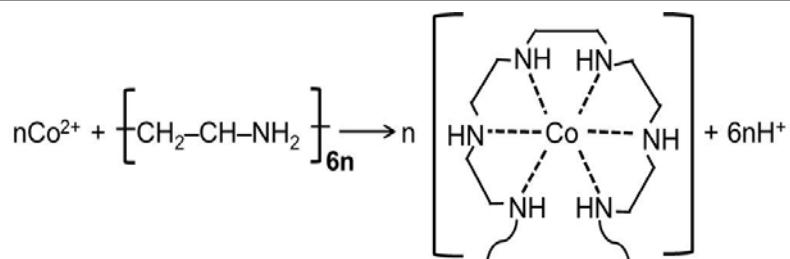
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПЭИ и ПВП солями  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2$  в водной среде

Совокупность экспериментальных и литературных данных позволила предложить общую схему взаимодействия между компонентами систем полимер- $Me^{2+}$  следующим образом:

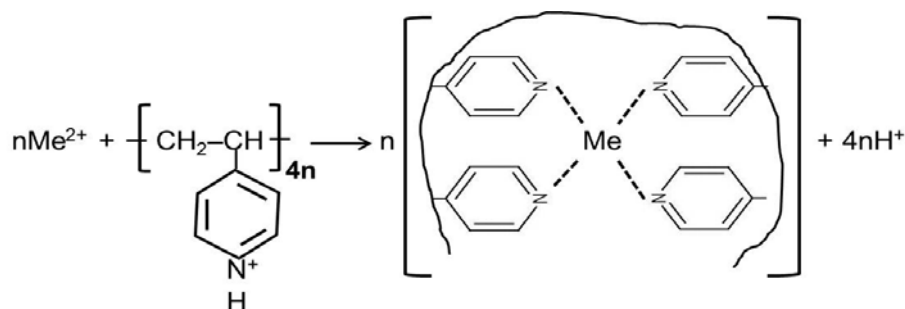
Соединение состава ПЭИ: $Cu^{2+}=4:1$ :



Соединение состава ПЭИ: $Co^{2+}=6:1$ :



Соединение состава ПВП: $\text{Me}^{2+}$ =4:1:



Для определения констант устойчивости образующихся комплексных соединений в работе был использован модифицированный метод Бьеррума /9/. С этой целью было проведено потенциометрическое титрование полимерного лиганда в отсутствие и при наличии металл-комплексобразователя кислотой. Общие константы устойчивости ( $\lg\beta$ ) полиэтилениминовых комплексов меди(II) при разных значениях ионной силы растворов и температурах, представлены в таблице 1. В других системах зависимости констант устойчивости ПМК от ионной силы растворов и температуры аналогичны. Стандартные термодинамические константы устойчивости ( $\lg\beta^0$ ) получены из графической зависимости  $\lg\beta=f(I)$  согласно уравнению Васильева /10/.

Таблица 1. Значения констант устойчивости полиэтилениминовых комплексов иона  $\text{Cu}^{2+}$

Т, К	I	$\lg\beta$	
		Водная среда	Спиртовая среда
298	0	15,00±0,26	17,35±0,28
	0,1	15,03±0,27	17,43±0,31
	0,5	15,09±0,24	17,74±0,35
	1,0	15,21±0,29	18,12±0,36
308	0	15,11±0,31	17,65±0,33
	0,1	15,14±0,29	17,69±0,34
	0,5	15,3±0,33	18,15±0,39
	1,0	15,35±0,29	18,27±0,42
318	0	15,13±0,34	18,15±0,35
	0,1	15,17±0,31	18,30±0,45
	0,5	15,33±0,28	18,49±0,42
	1,0	15,60±0,36	18,75±0,48

Результаты этих исследований показывают, что устойчивость ПМК увеличивается с ростом ионной силы раствора и температуры. Повышение устойчивости комплексов меди(II) и кобальта(II) с ростом ионной силы раствора обусловлено рядом факторов. Фоновые электролиты, как известно, существенно влияют на конформацию молекул полиэлектролитов, так как экранируют заряд цепей, что приводит к скручиванию полимерных клубков, в результате увеличивается локальная концентрация и доступность ионогенных групп макромолекулы для координации /3/.

Для более детального понимания процессов комплексообразования высокомолекулярных лигандов с ионами металлов необходимо рассмотреть наблюдаемые при этом изменения важных

термодинамических параметров: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. На основании рассчитанных констант устойчивости полимерметаллических комплексов ионов меди и кобальта с использованием уравнений Гиббса-Гельмгольца, Вант-Гоффа, изотермы химической реакции определены изменения основных термодинамических характеристик процессов их образования (таблица 2,3). Комплексы меди и кобальта с ПЭИ и ПВП характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса, что позволяет нам сделать вывод о потенциальной возможности процесса образования ПМК в указанных системах.

Таблица 2. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системах ПЭИ-ион металла и ПВП-ион металла в водной среде

Системы	$\lg\beta^0$	$-\Delta_rG$ , кДж/моль	$\Delta_rH$ , кДж/моль	$\Delta_rS$ , Дж/моль·К
$Co^{2+}$ -ПЭИ ( $k=0,17$ )	24,73±0,35	140,92±1,51	24,28±0,35	530,71±6,67
$Cu^{2+}$ - ПЭИ ( $k=0,25$ )	15,00±0,24	85,47±0,82	11,73±0,19	341,00±6,35
$Co^{2+}$ -ПВП ( $k=0,25$ )	8,59±0,22	48,95±0,47	7,02±0,08	187,05±4,79
$Cu^{2+}$ -ПВП ( $k=0,25$ )	9,80±0,14	52,31±0,39	11,64±0,22	211,00±5,90

Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энтальпийного и энтропийного факторов, причем наибольший вклад в общее изменение свободной энергии вносит энтропийный фактор при незначительном изменении энтальпийного. Положительное значение энтальпии указывает на эндотермический процесс образования ПМК, а значит, увеличение устойчивости ПМК с повышением температуры позволяет их использовать в высокотемпературных процессах. Положительное изменение энтропии систем при комплексообразовании связано с разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПЭИ, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы иона металла и образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов в уменьшение упорядоченности систем, вероятно, перекрывает уменьшение энтропии вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости полимерной цепи при внедрении функциональных групп ПЭИ в первую координационную сферу ионов меди и кобальта с образованием достаточно стабильных полихелатных структур.

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системах ПЭИ-ион металла и ПВП-ион металла в спиртовой среде

Системы	$\lg\beta^0$	$-\Delta_rG$ , кДж/моль	$\Delta_rH$ , кДж/моль	$\Delta_rS$ , Дж/моль·К
$Co^{2+}$ -ПЭИ ( $k=0,17$ )	28,01±0,32	159,55±1,67	28,06±0,33	622,60±8,13
$Cu^{2+}$ - ПЭИ ( $k=0,25$ )	17,35±0,28	98,53±3,14	59,94±0,68	547,70±7,70
$Co^{2+}$ -ПВП ( $k=0,25$ )	14,86±0,18	81,07±2,14	43,43±0,53	417,61±5,28
$Cu^{2+}$ -ПВП ( $k=0,25$ )	15,00±0,19	88,92±1,92	51,69±0,92	468,69±6,69



Сравнительный анализ энергии Гиббса реакций в системах  $\text{Cu}^{2+}$ -ПЭИ и  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП с аналогичным составом ( $k=0.25$ ) показывает, что процессы комплексообразования полиэтилениминовых соединений идут значительно предпочтительнее, чем поливинилпиридиновых. Это объясняется высокой комплексообразующей способностью полиэтиленимина по сравнению с поливинилпиридином. Закономерности протекания любой химической реакции зависят от природы реагентов, а также от их взаимодействия с молекулами растворителя. Во всех случаях образуются более устойчивые комплексы в спиртовой среде по сравнению с водной. Сравнение суммарной свободной энергии сольватации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  соответственно в воде 2445,6 и 3069,5 кДж/моль, а в этаноле 2352,7 и 2960,2 кДж/моль показывает, что в спиртовой среде энергия сольватации ионов меньше и при комплексообразовании доступность функциональных групп лигандов к ионам металлов более благоприятнее, чем в водной среде, где диполи молекул воды более сильно связаны электростатически с центральным ионом комплексообразователя и конкурируют за лигандные места у ионов металлов. Кроме того, система тратит больше энергии на разрушение связей с гидратной оболочкой у ионов металлов по сравнению с их сольватной в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  с полимерными лигандами зависят как от природы иона металла-комплексообразователя, так и температуры. Установлено, что все исследуемые процессы потенциально протекают в направлении образования полимерметаллических комплексов, состав которых зависит от рН среды, ионной силы раствора и природы как металла-комплексообразователя, так и полимерного лиганда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шупик А.Н., Калашикова И.С., Перченко В.Н. Структура и каталитические свойства комплексов полиэтиленимина и политриметиленимина с солями металлов VIII группы // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. №6. С. 1313-1319.
2. Полинский В.С., Пшежецкий А.С. Особенности комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$ -полиэтиленимин // Высокомол. соед. 1981. Т. А23. №2. С. 246-254.
3. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Алматы: Гылым, 2002. 220 с.
4. Zhang, A., Li, L., Li, G., Zhang, Y., Gao, S. Epoxidation of olefins with  $\text{O}_2$  and isobutyraldehyde catalyzed by cobalt (II)-containing zeolitic imidazolate framework material // Catalysis communication. 2011. V.12. P. 1183-1187
5. Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts // Chemical reviews. 2003. V.103. P. 3401-3429.
6. Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Корокин А.И., Рогачев В.Б. Исследование структура тройного полимерметаллического комплекса полиакриловая кислота-полиэтиленимин-медь(II) // Высокомол. Соед. 1979. Т. А21. №1. С. 209-217.
7. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенев С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алматы: Наука, 1982. 192с.
8. Ergozhin E.E., Menligaziev E.Z. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука, 1986. С. 224-230.
9. Gregor H.P., Luttinger L.B., Loebel E.M. Metal-polyelectrolyte complexes. I. The polyacrylic acid-copper complex // Journal of Physical Chemistry. 1955. V.59. P.34-39.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320с.

## REFERENCES

1. Shupick A.N., Kalashnikov I.S., Perchenko V.N. *Journ. Phys. Chem.* **1984**, 58, 1313-1319 (in Russ.).
2. Polinskii V.S., Pshhezhekii A.S. *Polymer Science U.S.S.R.* **1981**, A23, 246-254 (in Russ.).
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K. Komplekxy vodorastvorimyh polimerov I gidrogelei. Almaty: Gylym, 2002. 220 p. (in Russ.)
4. Zhang, A., Li, L., Li, G., Zhang, Y., Gao, S. *Catalysis communication* **2011**, 12, 1183-1187
5. Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. *Chemical reviews*, **2003**, 103, 3401-3429.
6. Kabanov, N.M.; Kozhevnikova, N.A.; Kokorin, A.I.; Rogacheva, V.B.; Zezin, A.B.; Kabanov, V.A. *Polymer Science U.S.S.R.* **1979**, 21, 230-240 (in Russ.).
7. Bekturov E.A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S. Polymernye komplekxy I katalizatory. Almaty: Nauka, 1982. 192p. (in Russ.)
8. Ergozhin E.E., Menligaziev E.Z. Polifunkcionalnye ionoobmenniki. Almaty: Nauka, 1986. P. 224-230. (in Russ.)
9. Gregor, H.P.; Luttinger, L.B.; Loebel, E.M. *Journal of Physical Chemistry* **1955**, 59, 34-39.
10. Vasilyev V.P. Termodinamicheskiye svoistva pastvorov elektrolitov. M.: Vysshaya shkola, 1982. 320p. (in Russ.)

Ментбаева А.А., Қошикова А.Ө., Бердібек Г.Б., Сейілханова Г.А., Оспанова Ә.Қ.

**Cu<sup>2+</sup> ЖӘНЕ Co<sup>2+</sup> ИОНДАРЫНЫҢ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНМЕН ЖӘНЕ  
ПОЛИВИНИЛПИРИДИНМЕН КЕШЕНТҮЗУ ҮДЕРІСТЕРІНІҢ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.

*Полимерметалл кешендерінің түзілу үдерістерін зерттеу қазіргі таңда үлкен қызығушылық тудыруда. Мұндай зерттеулердің нәтижелері полимердің координациялық химия саласын кеңейту үшін теориялық маңызымен қатар қолданбалы маңызы зор. Бұл жұмыста мыс(II) және кобальт(II) иондарының полиэтилениминмен (ПЭИ) және поли4-винилпиридинмен (ПВП) кешентүзу үдерісі потенциометрлік, кондуктометрлік, вискозиметрлік әдістермен зерттелді; олардың химизміне иондық күш пен температураның әсері анықталды. Cu<sup>2+</sup>:ПЭИ және Cu<sup>2+</sup>:ПВП зерттелген жүйелерде 1:6 құрамды кешенді қосылыстар түзілетіндігі; ал Co<sup>2+</sup>:ПЭИ және Co<sup>2+</sup>:ПВП құрамдары – сәйкесінше 1:6 және 1:4. Металл иондарының полимерлі лигандалармен әрекеттесу сызбалары ұсынылған. Түрлендірілген Бьеррум әдісімен сулы және спиртті ортада полимерметалл кешендерінің термодинамикалық тұрақтылық тұрақты шамалары мен кешентүзу үдерісінің термодинамикалық параметрлері есептелді.*

*Mentbayeva A.A., Koshikova A.O., Berdibek G.B., Seilkhanova G.A., Ospanova A.K.*

**LOWS OF COMPLEXFORMATION PROCESSES OF IONS Cu<sup>2+</sup>  
AND Co<sup>2+</sup> POLY(ETHYLENEIMINE) AND POLY(4-VINYLPYRIDINE)**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

*Investigation of polymer-metal complex formation processes has special emphasis. Their results do not have only theoretical for developing of polymer's coordination chemistry, but also have importance in application. In this work the complex formation of copper (II) and cobalt(II) ions with poly(ethyleneimine)(PEI) and poly(4-vinylpyridine) (PVP) was studied by potentiometric, conductometric and viscometric methods; influence of ion strength and temperature to their stability was established. It was found that the ratio of Me:L is 1:6 in the investigating systems Cu<sup>2+</sup>:PEI and Cu<sup>2+</sup>:PVP and in the systems Co<sup>2+</sup>:PEI and Co<sup>2+</sup>:PVP – 1:6 and 1:4 respectively. The scheme of the interaction between metal cations and polymeric ligands was proposed. Thermodynamic stability constants of polymer-metal complexes and thermodynamic parameters of complex forming processes in water and in alcohol were calculated by modified method of Bjerrum.*

А.Д. ҚАЛИМҰҚАШЕВА, Р. НАСИРОВ

## СТУДЕНТТЕРДЕ ҒЫЛЫМИ НЕГІЗДЕЛГЕН ХИМИЯЛЫҚ БОЛЖАМДЫ ҚАЛЫПТАСТЫРУ ЖАЙЛАРЫ

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті

Жалпы және аорганикалық химиядан оқу-ғылыми тәжірибелерді енгізуде [1] көптеген рефераттар жазу үстінде [2], студенттердің өз бетімен тапсырмалар орындау кезінде [3-5], қызықты химиялық кештер бағдарламасында [6,7], ең соңында ғылыми жобаларға қатысу [8] барысында Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті студенттерінің ішінде де ғылымға ден қоюшылар, нақтылап айтқанда, химиядан білімдерін жетілдіруде өзіндік ойлау қабілеті қалыптасатыны байқалды.

Жалпы химияның бастапқы дәрістерінде студенттерге мектептен таныс «Атомның құрылысы және химиялық элементтердің Д.И.Менделеев жасаған периодтық жүйесі» қарастырылады [9,10]. Бірақ осы тақырыптардың студенттерге белгісіз жақтарын жүйелі түсіндіру олардың өзіндік ойлау қабілеттерінің дамуына себепші болады.

Осы заманғы периодтық заңның мәнін түсіндіру мақсатында, оның орыс ғалымы Д.И. Менделеев ашқан алғашқы формасынан (1869 ж.) кейін негізгі ашылған жаңалықтар мен толықтыруларға тоқталамыз [11]:

- 1911 жылы Э.Резерфорд тәжірибемен ядроны анықтап, атомның планетарлық үлгісін ұсынды (Нобель сыйлығымен марапатталды);

- 1913 жылы атом құрылысы теориясын дат физигі Нильс Бор ұсынды және 14 лантанидтердің болатындығын айтты (атомның кванттық теориясын жасағаны үшін Нобель сыйлығын алды);

- 1926 жылы Э.Шредингер электронның атом ішіндегі қозғалысының теңдеуін алды (Нобель сыйлығымен марапатталды);

- 1932 жылы Дж.Чэдвиг нейтронды ашты (нейтронды ашқаны үшін Нобель сыйлығымен марапатталды);

- 1894 жылы Д.Рэлей У.Рамзаймен бірге тұңғыш рет аргонды алды (инертті газды және олардың элементтің периодтық жүйесіндегі орнын анықтағаны үшін Нобель сыйлығымен марапатталды), одан кейінгі жылдары қалған инертті газдар ашылды;

- 1944 жылы Г.Сиборг актинидтердің гипотезасын ұсынды және бұл топта 14 элемент болатындығын болжады (плутоний – 239 ашқаны үшін Нобель сыйлығы берілді).

Бұл алынған жаңалықтарға талдау жасау элементтердің периодтық жүйесіне терең түсінік бере отырып, оны күрделі объектіге айналдырды. Осы кезеңгі периодтық жүйені түсіндіруде студенттердің өз ойымен жұмыс жасауына сүйендік. Студенттер барлық белгілі элементтерді, олардың атомдық салмағының өсуіне қарай (Менделеевше) және оларды атом ядросының зарядының өсуіне қарай тізбекті қатарға қояды. Ең ақырында әрбір студент дәрістен алған мәліметтерді ойлау қабілетінен өткізіп, өте маңызды пікір айтады: әрбір элементтің периодтық заңдағы тәуелді орны атомдық салмағымен емес, олардың зарядымен бір мәнді анықталады.

Олай болса, элементтің атомдық салмағы оның периодтық жүйесіндегі орнын дәл анықтай алмайды. Атомның ішкі құрылысы туралы білімнің дамуы бұл ұлы заңға түзетулер енгізуге септігін тигізді.

1869 жылы Д.И.Менделеев өзіне дейінгі белгілі элементтерді (барлығы 63) сүтегімен ( $H=1$ ) салыстырылған атомдық салмақтарының өсуі бойынша орналастырып, олардың маңызды химиялық және физикалық қасиеттерін салыстырды. Мұның нәтижесінде элементтер қасиеттерінің алмасу заңын ашты. Тік қатарларға өте ұқсас қасиеттерге ие болатын элементтер орналастырылды. Өзінің бұл ашқан жаңалығын 1869 жылы наурыз айында Ресейдің химиялық қоғамының жиналысында баяндап, “Химия негіздері” атты еңбегінде төмендегі кесте түрінде бейнеледі [12].

Элементтердің Д. И. Менделеев жасаған алғашқы жүйесінің түп нұсқасына зер салсақ, онда кейбір ауыр элементтер, мысалы, U, In, La, Th, қосылыстарының қасиеттері сол кезде толық зерттелмеуі нәтижесінде орналастыруда қателіктер болғанын көруге болады. Екінші бір айтар жай: бұл кестеде инертті газдарға орын берілген жоқ, өйткені бұлардың алғашқысы аргонды 1894 жылы

Д.Рэлей және У.Рамзай ашып, бұдан кейінгі жылдарда 1898 жылы бұрын болжанбаған қалған инертті газдар ашылды.

1-кесте. Д. И. Менделеевтің 1869 жылы басылып шыққан “Химия негіздері” атты кітабының бірінші басылымынан алынған[12]

Li	Be	B	C	N	O	F	-	-	-	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	-	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	-	-	As	Se	Br
Rb	Sr	Y?	Zr	Nb	Mo	-	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te?	J
Cs	Ba	Di	Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	Er?	La?	Ta	W	-	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	-	-
-	-	-	Th	-	U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Элементтерді атомдық салмағы бойынша тік қатарларға орналастыруда байқалған жалғыз бір қайшылық: ол Менделеевтің сутегі атомы бойынша салыстырмалы атомдық салмағы 126,9-ға тең иодты (I) одан ауыр Те-дан кейін орналастыруы болды. Әрине, байқалған кемшілік сол кезде шешімін таппады, өйткені Менделеев өзінің бұл периодтық жүйесін ұсынған кезде атомның құрылысы, ядроның заряды туралы нақты деректер жоқ еді. Уақыт өте келе элементтерді атомдық салмақ бойынша орналастыру кезінде қайшылықтар болды.

Йод және теллур элементтері арасындағыдай қайшылық периодтық жүйенің жаңа түрінде үш жерде кездеседі: Ag (39,9) – К (39,1); Co (58,9) – Ni (58,7); Th (232,0) – Pa (231).

Сонымен элементтің реттік номеріне тең оның ядросының заряды осы заманғы периодтық жүйедегі элементтің орнын анықтайды. Менделеевтің жаңа тұрғыдағы периодтық жүйесі (8 қатарлы тік варианты) және 7 периодты (көлденең қатарлар) құрайды [9].

Д.И.Менделеев өзінің ашқан периодтық заңының негізінде табиғатта әлі ашылмаған элементтер барлығын айтқан болатын [12]. 2-кестеде Менделеев болжаған силицийдің қасиеттері германийдің тәжірибелік мәліметтерімен салыстырылған [13]. Германийді 1886 жылы К.Винклер ашқаннан кейін Менделеев болжамының дұрыстығы дәлелденді (2-кесте). Осыған ұқсас экаалюминийдің (галлий), экабор (скандий) және полоний қасиеттерін де Менделеев болжады және олар кейіннен толығымен дәлелденді.

2-кесте. Менделеевтің күні бұрын болжауы

Менделеевтің экасилицийді (М) болжауы (1871ж).	Германийдің бақыланған қасиеттері (1995 ж). (1886 жылы ашылған)
Атомдық салмағы 72	Атомдық салмағы 72,61
Тығыздығы (d), г·см <sup>-3</sup> 5,5	Тығыздығы (d), г·см <sup>-3</sup> 5,323
Молярлық көлемі, см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> 13,1	Молярлық көлемі, см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> 13,64
Балқу темп., Т°С жоғары	Балқу темп., Т°С 945
Жылусыйымдылығы, Дж·г <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> 0,305	Жылусыйымдылығы, Дж·г <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> 0,309
Валенттілігі 4	Валенттілігі 4
М MO <sub>2</sub> немесе K <sub>2</sub> MF <sub>6</sub> Na әсер ету арқылы алынды	Ge K <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub> пен Na-ге әсер ету арқылы алынады.
М MEt <sub>4</sub> түзеді, қайнау температурасы 160°С	GeEt <sub>4</sub> 185°С қайнайды.
М гидратталған MO <sub>2</sub> түзеді, ол қышқылда ерімтал.	Ge (OH <sub>4</sub> ) қойытылған қышқылда ерімтал және негіздер қосқан кезде тұнбаға түседі.

Өзінің болжамында Менделеев элементтің периодтық жүйедегі тұрған орнына жүгінді, оның айналасында тұрған элементтердің қасиетін есепке алды. Бұлардан басқа Tc, Re, Fr, Ra, Ac және Pa сияқты 6 элементтің болатынын болжам жасады. Ол уақытта инертті газдар мен лантаниттерді болжаудың мүмкіндігі болмады.

Неғұрлым жалпы химиядан элементтер және олардың қасиеттері бойынша білімдерді көп алған сайын студенттер тапсырмаларды орындау кезінде ғылыми негізделген болжамдар жасауды жиілетте түседі. Бұлар негізінен белгілі болғанымен, олар оны жеке ой елегінен өткізіп жазған.

*1-мысал. «Инертті газдар және олардың қасиеттері» атты рефератқа. Қазіргі кезде неге оларды элементтердің периодтық жүйесінде VIIIA топқа жатқызады?*

1869 жылдан кейін 1894 – 1898 жылдары инертті газдар ашылды. Ұзақ уақыт олардың химиялық әсерлесуге түсетін реакциясы табылған жоқ. Тек ксенонның химиялық реакциясы ашылғаннан кейін (Н. Берлетт) яғни оның жоғарғы тотығы, тотығу дәрежесі 8 белгілі болған соң инертті газды VIIIA топқа жатқызды (ал бұл оның электрондық формуласына толық сәйкес келеді). Осыдан бастап олардың электрондық формуласына негізделген нөлдік топ деген жойылды.

*2-мысал. «Сілтілік металдар және олардың қасиеттері» атты рефератқа. Табиғатта сілтілік металдар бос күйінде кездесе ме?*

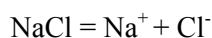
Барлық сілтілік металдардың реакциялық қабілеті өте жоғары болады. Ауасы бар кеңістікте олар жылдам тотығады, сондықтан олар зертханаларда керосин астында ыдыста сақталады. Сондықтан олар табиғатта бос күйінде кездеспейді, минералдар құрамына ғана енеді.

*3-мысал. «Вольфрам және оның қолданылуы» атты рефератқа. Өздерінің кристалл торларының ұқсастығына қарамастан, IA топ металдарына қарағанда IIB топ металы вольфрамның балқу температурасы неге жоғары болады?*

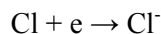
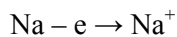
Мысалы, сілтілік металдар торлары – көлемі центрленген торлар, бұл торлардағы металдық байланыс өте әлсіз, өйткені делокалданған электрондар саны аз, сондықтан сілтілік металдардың балқу температурасы өте төмен: Na +98°C, K +63°C, Cs +28,5°C. Осындай торға ие болатын вольфрам металының балқу температурасы 3410°C. Өйткені вольфрамда  $4f^{14}5d^16s^2$  валентті электрондар саны өте көп, сондықтан мұнда металдық байланыс сілтілік металдарға қарағанда өте күшті.

*4-мысал. «Натрий металы және оның қасиеттері» атты рефератқа. Натрийді неге ион күйінде пайдалануға болады? Нақты түсіндір.*

Натрий металы және хлор газы бос күйінде өте қатерлі және улы. Ал мәселен ас тұзын NaCl суда ерітсек, ол су молекуласының әсерінен  $\text{Na}^+$  және  $\text{Cl}^-$  – иондарына ыдырайды:



Бұл ионсыз кез келген тамақтың дәмі келмейді. Сондықтан натрий атомының валентті электронның үлкен қасиетін көреміз:



Бұл иондар сулы тамақта зиянсыз және ұзақ уақыт өмір сүреді.

Студенттерге атомның құрылысы туралы және периодтық жүйені элементтермен толтырту кезіндегі дәрісті оқу барысында электрон спинінің және оның қолданылуын айтып өткен жөн.

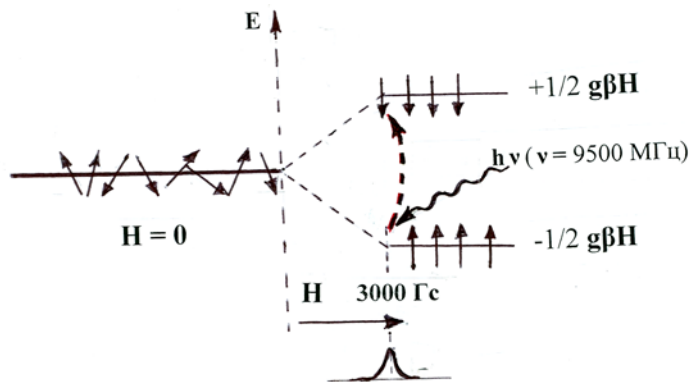
Ал егер құрамында жұптаспаған электроны бар заттарды алсақ, онда оларды құрайтын бөлшектердің магниттік моменті болады. Мұндай заттарды парамагнетиктер деп атайды. Оларға сутегі атомы, сілтілік металдар, Al және т.б элементтер, NO, O<sub>2</sub>, d-металдарының кейбір тұздары, ауыспалы металдардың кешенді қосылыстары және органикалық қосылыстардың еркін және анион-радикалдары жатады. Атап айту керек: сыртқы магнит өрісі әсер етпесе, бұл заттардың әлсіз магниттік қасиеті немесе парамагнетизмі байқалмайды. Өйткені бұл заттарды құрайтын бөлшектер ретсіз жылулық қозғалыста болғандықтан, олардың магниттік моменттері ретсіз және бір-бірінің күшін теңестіреді.

Жұптаспаған электронның магниттік қасиетіне негізделген осы құбылыстың физикалық мәнін ашайық. Сыртқы өріс болмаған жайда парамагнеттік заттар өздерінің магниттік қасиетін сипаттайтын дара электрондарының меншікті магниттік моменттері немесе оған қарсы бағытталған спиндері бойынша бейберекетсіздікте болады. Олар энергиясы бойынша да бір-бірінен ажыратылмайды. Егерде осы парамагнеттік затты кернеулігі H болатын тұрақты магнит өрісіне орналастырсақ, онда оның жұптаспаған электрондары өздерінің спині бойынша сыртқы магнит өрісінде екі бағытқа ие болып, энергиялары бойынша да ажыратылады. Ал енді сыртқы магнит өрісінде (H) тұрған парамагнеттік затқа толқын ұзындығы  $\lambda=3\text{см}$  болатын радиотолқынды резонатор арқылы жіберсек, онда бұл толқын энергиясы оған жұтылады (1-сурет):

$$h\nu = g\beta H,$$

мұндағы  $h\nu$  – радиотолқын энергиясы, ол спиндердің екі бағыты энергиясының өзгерісіне  $g\beta H$ -қа тең болады ( $g$ -электронның  $g$  факторы, ол 2-ге тең,  $\beta$ -Бор магнетоны),  $H$ -магнит өрісінің кернеулігі, шамасы 3400 эрстед. Энергияны жұту нәтижесінде электрон өзінің спині бағытын өзгертеді, ал жұтылу қисық түрінде экранда көрінеді. Бұл құбылыс халықаралық тілде электрон спин резонанс (electron spin resonance) ESR, ал Ресей мемлекетінде электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) құбылысы деп аталып кетті. Бұл құбылысты 1944 жылы Қазан университетінің доценті Е.К.Завойский ашты [14].

УК және КЖ спектроскопиясынан өзгеше, электрондық парамагниттік резонанс кезінде жұтылу қисығын жазу толқын ұзындығын өзгерту арқылы емес, өріс кернеулігі шамасын өзгерту арқылы іске асады (сурет).



Сурет. Электрондық парамагниттік резонанс құбылысының схемасы:  
а) резонанс энергиясының жұтылу қисығы

Қазіргі заманда ЭПР тек химиктердің ғана қуатты құралы емес, ол ғылымның басқа салалары: биологияда, физикада, медицинада, археологияда, палеонтологияда, ғарышта, геологияда, ауыл шаруашылығында, тамақ өндірісінде, мұнай өнеркәсібінде кеңінен қолданылып, олардың қарқынды дамуына өз септігін тигізуде.

2006 жылдың 17 ақпанында университет ректоры, профессор А.С.Иманғалиевтың бұйрығымен университет жанынан «Мұнай химиясы және экологиясы» ғылыми-зерттеу орталығы құрылды. Осы жылы ҚР Білім және ғылым министрлігінің ғылымды қолдау мақсатындағы грантын «Көмірсутектері және шөгінді жыныстардың парамагнетизмін мұнай кеніштерін іздестіру кезінде зерттеу» атты ғылыми жоба бойынша жеңіп алдық. Бұл жұмыстың ұзақтығы 3 жыл болды (2006–2008 жылдар) [15]. Одан кейін 2007 жылдан бастап, осы орталықта орындалған «Мұнайды іздестіруде, өндіруде және өндеуде маңызы зор мұнайдың құрамы мен қасиеттерін болжаудың кешенді технологиясын жасақтау» ғылыми жобасы халықаралық ғылым саласы бойынша ҚР Білім және Ғылым министрлігінің (2007–2009 жж.) арналған грантын (11 млн тенге) жеңіп алды [16]. Батыс Қазақстан, Ресей (Каспий маңы ойпаты) мұнайлары мен шөгінді жыныстарын зерттеуге арналған жұмыстарды орындау мұнайдың және шөгінді жыныстардың парамагниттік қасиеті мен мұнайдың құрамы арасындағы байланысты зерттеу және тәжірибелік деректер негізінде «барлау → өндіру → өндеу» сатыларында мұнайдың негізгі парамагниттік және геохимиялық негіздерін анықтауды іске асырды. Жер қыртысын бұрғылау кезінде алынған керндерге (тау жынысы үлгілері) парамагниттік қасиет беретін, олардың құрамында кездесетін  $Mn^{+2}$ ,  $V^{+4}$  және орнықты еркін радикалдардың аномаль мөлшері кездесетін жерлерде мұнай не газ қабаты табылады. Бұл жұмыстардың орындалуына ғылыми жұмыстарға ынтымақтасушылар мен магистранттарға қоса төмендегі студенттердің: Ещиганов Р., Шамшиденова С., Кереева Ұ., Бисенбаева А., Шотанова Р.А., Насиров А.Р., Вельк Т.В., Вельк М.В., Ажигалиев А., Габдулин Ж. тағы басқалар өздерінің үлкен көмектерін тигізді, ғылыми жұмыстарын жариялады (оның ішінде ҚР екі инновациялық патенті бар) [15,16]. «Мұнай химиясы және экологиясы» ғылыми-зерттеу орталығында осы қалыптасқан ғылыми бағыттардың негізінде 4 ғылыми кандидаттық диссертация, 9 магистрлік диссертация

ция, 25 студенттің дипломдық жұмысы қорғалды және 2 студенттің ғылыми жобасы ҚР Білім және ғылым министрінің химия саласы бойынша 2-ші және 3-ші орындарына ие болды.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Насиров Р. Құспанова Б. Шикі мұнайды зерттеуге дайындау және оның тұтқырлығын анықтау // Поиск, 2004. №4. С.217-221.
2. Насиров Р., Баймукашева Г., Матвеева Э.Ф. Изучение проблемы генетической связи на примере связи между ионами  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  и ее применение // Ғылыми-педагогикалық журнал. Білім. 2005. №5 (23). С. 63-67.
3. Насиров Р. Иондар арасындағы генетикалық байланыс // Қазақстан мектебі. 1988. №1. С.64-67.
4. Насиров Р., Құспанова Б. Региональный компонент научно-исследовательской работы студентов // Образование. 2008. № 5 (41). С.95-97.
5. Насиров Р. О значении химических экспериментов межпредметного характера // Образование. 2008. №3 (39). С.100-104.
6. Насиров Р., Мажитов С.М. Экспериментальные работы в кружке “Юный химик” // Химия в школе. 1989. №5. С.107-108.
7. Насиров Р., Баймукашева Г. К., Матвеева Э.Ф. Эксперимент межпредметного характера на занятиях кружка // Химия в школе. -2008. -№4.-С.64-70.
8. Насиров Р., Құспанова Б.К., Вельк О.Д., Те Л. А. Роль науки и образования в решении региональных и экологических проблем Каспийского региона // Доклады НАН РК. 2010. №2. С.98-101.
9. Насиров Р. Жалпы және аноорганикалық химия. Алматы: Ғылым, 2003. 360 б.
10. Насиров Р., Баймукашева Г.Қ., Құспанова Б.Қ. Жоғары оқу орындарының химия мамандықтарында қосымша топ металдары химиясын оқыту туралы // Білім. №5 (35). Алматы, 2007. 26-30-бб.
11. Храмов Ю.А. Физики (биографический справочник) М.: Наука, 1983. 400с.
12. Менделеев Д.И. Основы химии. М.: Государственное химико-техническое издательство, 1932. 488с.
13. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. I том. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2008. 607с.
14. Завойский Е.К. Электронный парамагнитный резонанс // Journal of physics. 1945. №3. С.40.
15. Насиров Р. Исследование парамагнетизма пород и углеводородов при поиске месторождений нефти и газа: заключительный отчет о НИР/ АГУ им. Х. Досмухамедова. Атырау. 2008. 42с. Инв. №0208РК01066.
16. Насиров Р., Мылтыкбаева Л.А. Создание новых комплексных технологий прогнозирования состава и свойств нефтей и газоконденсатов при разведке, добыче и переработке углеводородного сырья: заключительный отчет о НИР АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения». Алматы, 2009. Госрегистрация № 0108РК00006.

*Калимукашева А.Д., Насиров Р.*

#### СТАНОВЛЕНИЕ НАУЧНО-ОБОСНОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ У СТУДЕНТОВ

Лекционный курс «Строение атома и периодический закон элементов Д.И. Менделеева» показывает важное значение прогнозирования для химической науки. При написании рефератов студентами на эмпирическом уровне прогнозирование может осуществляться при ответе на поставленные вопросы. При выполнении научных проектов в полной мере используются собственные знания студента, а также возникает потребность в поиске новых задач.

## МАЗМҰНЫ

<i>Жексенбаева З.Т., Ұмбетқалиев А.К., Асилова Г.М., Шайзадаұлы Е.</i> Түрлендірілген ванадий катализаторларындағы оттегінің температура-бағдарламалы десорбциясы.....	3
<i>Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Жұмадуллаев Д.А., Шаповалов А.А.</i> Титанмен пилларирумен монтмориллонитке отырғызылған Ni-катализаторларының n-гексанның гидроконверсиясында каталитикалық белсенділігі және физика-химиялық сипаттамалары.....	7
<i>Шаповалова Л.Б.</i> Пропилен мен көміртек кестотығының әрекеттесу реакциясындағы биметалдық Rh-M/SiO <sub>2</sub> (M=Mo және Co) катализаторлары.....	13
<i>Воробьев П.Б., Серебрянская А.П., Михайловская Т.П.</i> Хром тотығы (III) мен циркониймен (IV) түрлендірілген ванадийтотығы катализаторларындағы 4-метилпиридиннің тотығуы.....	18
<i>Қасенова Д.Ш., Масенова А.Т., Досумова Б.Т.</i> Палладий катализаторында мета-динитробензолды талғамды тотықсыздандыру арқылы мета-нитроанилин алу.....	24
<i>Сасықова Л.Р., Тельбаева М. М., Комашко Л.В., Григорьева В.П.</i> Автокөліктердің улы шығарындыларын бейтараптауға арналған палладий және платина қосындыларының металорганикалық негізіндегі нанокұрылымды блокты катализаторларды синтездеу.....	28
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А.</i> Полярографиялық әдісі арқылы 2,2'- дипиридилмен сынап (II) иондарының кешен түзілуін зерттеу.....	32
<i>Алдибаева Б.Т., Капралова В.И., Көбекова Ш.Н.</i> Сулы және сіңірімді P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> формасын реттеу арқылы пролонгирлеуші әрекетті фосфор тыңайтқыштарының қасиеттерін зерттеу және синтездеу.....	36
<i>Ибрагимова Г.Н., Майлиева Г.К.</i> Полимерлі мембрананың өтімділігін бифлавоноидтың ультрасүзгілік шоғырлануында үлгілеу.....	41
<i>Битұрсын С., Баешов Ә.Б., Жұрынов М.Ж.</i> Стационарлы емес токпен поляризацияланған мырыш электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі еруі.....	45
<i>Айдарова С.Б., Әлімбаева Г.Қ., Оспанова Ж.Б., Мұсабеков Қ.Б., Миллер Р.</i> Поливинил спирті сулы ерітінділері және оның X-100 тритонмен бинарлы қоспасының беттік керілуі.....	49
<i>Мамырбекова А.К.</i> ДМСО-мыс(II) нитраты жүйесінің физика-химиялық қасиеттері.....	56
<i>Ментбаева А.А., Қошикова А.О., Бердібек Г.Б., Сейілханова Г.А., Оспанова Ә.Қ.</i> Cu <sup>2+</sup> және Co <sup>2+</sup> иондарының полиэтиленминмен және поливинилпиридинмен кешентузу үдерістерінің заңдылықтары.....	61
<i>Қалимұқашева А.Д., Насиров Р.</i> Студенттерде ғылыми негізделген химиялық болжамды қалыптастыру жайлары.....	67



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жексенбаева З.Т., Умбетқалиев А.К., Асилова Г.М., Шайзадаұлы Е.</i> Температурно-программированная десорбция кислорода с модифицированных ванадиевых катализаторов.....	3
<i>Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Жумадуллаев Д.А., Шаповалов А.А.</i> Физико-химические характеристики и каталитическая активность Ni-катализаторов, нанесенных на пилларированный титаном монтмориллонит, в гидроконверсии n-гексана SiO <sub>2</sub> катализаторы (M= Mo и Co) в реакции взаимодействия CO <sub>2</sub> и пропилена.....	7
<i>Шаповалова Л.Б.</i> Биметаллические Rh-M /SiO <sub>2</sub> катализаторы (M= Mo и Co) в реакции взаимодействия CO <sub>2</sub> и пропилена .....	13
<i>Воробьев П.Б., Серебрянская А.П., Михайловская Т.П.</i> Окисление 4-метилпиридина на ванадийоксидных катализаторах, модифицированных оксидами хрома (III) и циркония (IV) .....	18
<i>Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Досумова Б.Т.</i> Синтез мета-нитроанилина путем селективного восстановления мета-динитробензола на палладиевом катализаторе.....	24
<i>Сасыкова Л.Р., Тельбаева М. М., Комашко Л.В., Григорьева В.П.</i> Синтез наноструктурных блочных катализаторов на основе металлоорганических соединений платины и палладия для нейтрализации токсичных выбросов автотранспорта .....	28
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А.</i> Исследование комплексообразования ионов ртути (II) с 2,2'-дипиридилем полярно-графическим методом.....	32
<i>Алдибаева Б.Т., Капралова В.И., Кубекова Ш.Н.</i> Синтез и исследование свойств фосфорных удобрений пролонгированного действия с регулируемым соотношением водо- и усвояемых форм P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	36
<i>Ибрагимова Г. Н., Майлева Г.К.</i> Моделирование проницаемости полимерных мембран при ультрафильтрационном концентрировании бифлавоноида.....	41
<i>Битурсын С., Баешов А.Б., Журинов М.Ж.</i> Растворение цинкового электрода при поляризации нестационарным током в растворе сульфата натрия.....	45
<i>Айдарова С.Б., Алимбекова Г.К., Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Миллер Р.</i> Поверхностное натяжение водных растворов поливинилового спирта и его бинарных смесей с тритоном X-100.....	49
<i>Мамырбекова А.К.</i> Физико-химические свойства системы ДМСО - нитрат меди(II) .....	56
<i>Ментбаева А.А., Кошикова А.О., Бердибек Г.Б., Сейлханова Г.А., Оспанова А.К.</i> Закономерности процессов комплексообразования ионов Cu <sup>2+</sup> и Co <sup>2+</sup> с полиэтиленимином и поливинилпиридином.....	61
<i>Калимукашева А.Д., Насиров Р.</i> Становление научно-обоснованного химического прогнозирования у студентов.....	67

## CONTENTS

<i>Zheksenbaeva Z.T., Umbetkaliev A.K., Asilova G.M., Shayzaduly E.</i> Temperature-programmed oxygen desorption of the modified vanadic catalysts.....	3
<i>Zakarina N.A., Kornaukhova N.A., Jumadullaev D.A., Shapovalov A. A.</i> Physico-chemical characteristics and catalytic activity of Ni-catalysts supported on the Ti-pillared –montmorillonit in the n-hexane hydroconversion.....	7
<i>Shapovalova L.B.</i> The interaction beetwen propylene and carbon dioxide on bimetallyc Rh-M /SiO <sub>2</sub> catalysts (M= Mo и Co).....	13
<i>Vorobyev P.B., Serebryanskaya A.P., Mikhailovskaya T.P.</i> Oxidation of 4-methylpiridine on vanadiumoxide catalysts modified by chrome oxide (III) and zirconium (IV).....	18
<i>Kassenova D.Sh., Massenova A.T., Dossumova B.T.</i> Synthesis of meta-nitroaniline by selective reduction of meta-dinitrobenzene on palladium catalyst.....	24
<i>Sasykova L.R., Tel'baeva M.M., Komashko L.V., Gregor'eva V.P.</i> Synthesis of nanostructured block catalysts on the basis of the metal organic compounds of platinum and palladium for neutralization of toxic waste of autotransport....	28
<i>Statsjuk V. N, Fogel L.A.</i> Research of mercury (II) ions complexation with 2,2'-dipyridil by the method of polarography.....	32
<i>Aldibaeva B.T., Kapralova V.I., Kubekova Sh.N.</i> Synthesis and investigation of phosphate fertilizer of prolonged action with controlled water and assimilable forms of P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	36
<i>Ibragimova G.N., Mayliyeva G.K.</i> The modelling of polymeric membrans' permeability under ultrafiltrational concentrating of biflavonoid.....	41
<i>Bitursyn S., Baeshov A., Zhurinov M.</i> Dissolution of zinc electrode and the polarization current in the unsteady solution of sodium sulphate.....	45
<i>Aidarova S.B., Alimbekova G.K., Ospanova Zh.B., Musabekov K.B. and Miller R.</i> Surface tension of polyvinyl alcohol and its binary mixtures with triton X-100.....	49
<i>Mamyrbekova A.K.</i> Physico-chemical properties of the system DMSO - copper(II) nitrate.....	56
<i>Mentbayeva A.A., Koshikova A.O., Berdibek G.B., Seilkhanova G.A., Ospanova A.K.</i> Lows of complexformation processes of ions Cu <sup>2+</sup> and Co <sup>2+</sup> poly(ethyleneimine) and poly(4-vinylpyridine).....	61
<i>Kalimukasheva A.D., Nasirov R.</i> Becoming a science-based chemical prediction of the students.....	67

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*  
Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 23.04.2012 г.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
4,6 п. л. Тираж 300. Заказ 2.

---

*Национальная академия наук РК*  
*050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 293-95-07, 272-13-18, 272-13-19*