

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

2 (416)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2016 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2016 г.
MARCH – APRIL 2016**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK**

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 а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Бешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». 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. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 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

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

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 107 – 114

**OXYGENATION TOLUENE LIQUID PHASE OF METAL-COMPLEX
CATALYSTS OF SILVER (I) IMMOBILIZED IN POLYMER FILM****Zh. Kh. Tashmukhambetova*¹, M. A. Alikhanova¹, R. M. Iskakov²**¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,²Kazakh-British technical university, Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: zheneta@mail.ru

Key words: oxidation, catalyst, toluene, silver, polyimide.

Abstract. Metal complexes, immobilized onto polymer carries were active, selective, stability and easily separated from the reaction products. The results of numerous investigations show that such catalysts were distinguished by the possibility to carry out liquid-phase oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons at low temperatures and atmospheric pressure. Besides, the mechanism of catalytic influence was determined by the electron structure and space of the carrier. Catalysts based on complexes of metals with alternating valence are considered to be the most effective catalysts for liquid-phase oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons. In this regard, there was the possibility to prepare homogenous catalysts on the basis of metals with alternating valence immobilized on carries. For the first time the regularities of liquid-phase oxidation of toluene with oxygen in the presence of a complex based on Ag (I) immobilized on a polyimide film were studied. The optimum parameters (the temperature, concentration the catalyst and the starting material, partial pressure) of the oxidation process were defined under soft conditions (at atmospheric pressure and at the temperature range 65-75⁰C). Experiment of toluene oxidation was repeated many times. The relative deviation of work is 1-2%. According to IR spectra the main product of oxygenative of toluene was toluene peroxide.

ӘОЖ 541.127+661.8

**ТОЛУОЛДЫ ПОЛИМЕРЛІ ПЛЕНКАҒА ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАНҒАН
КҮМІС (I) МЕТАЛКОМПЛЕКСТІ КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА
СҰЙЫҚ ФАЗАДА ОКСИГЕНИРЛЕУ****Ж. Х. Ташмухамбетова¹, М. А. Әлиханова¹, Р. М. Искаков²**¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,²Қазақстан-Британдық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан**Түйін сөздер:** тотығу, катализатор, толуол, күміс, полиимид.

Аннотация. Полимерлі тасымалдағыштарға қондырылған металлокомплексер жұмыс барысында өте белсенді, талғампазды, тұрақты және реакция өнімдерінен жеңіл бөлінеді. Көптеген зерттеулер нәтижесінде көрсеткендей, мұндай катализаторлардың артықшылығы төмен температура мен атмосфералық қысымда алкилароматты көмірсутектерді сұйықфазалы оксигенирлеу процесін жүргізу мүмкіншілігі болып табылады. Сонымен қатар, каталитикалық әсердің механизмі негізінен тасымалдағыштың кеңістігі мен электрондық құрылымымен анықталады. Ауыспалы металдардың полимерге иммобилизацияланған комплексті негізіндегі катализаторлар алкилароматты көмірсутектердің сұйық фазалы тотығуының ең тиімді катализаторлары болып саналады. Осыған орай, тасымалдағыштың өз табиғатына байланысты иммобилизацияланған, ауыспалы металдар негізінде гомогенді катализаторлар жасау мүмкіндігі бар. Алғаш рет полимерлі матрицаға (полиимидті пленка) бекітілген Ag(I) комплексі қатысында толуолды оттегімен сұйық фазада тотықтырудың

зандылықтары зерттеліп, «жұмсақ» жағдайда жүргізілген (атмосфералық қысымда, 65-75°C температурада) тотығу процесінің қолайлы параметрлері анықталды (температура, катализатордың, бастапқы заттың концентрациясы, оттег (O_2) газының парциалды қысымы). Катализатордың белсенділігі анықтау мақсатында осы зерттеулер бір катализаторда бірнеше рет қайталанды. Жұмыстың салыстырмалы қателігі 1-2% құрайды. Жүргізілген тәжірибе ИҚ-спектрі анализдерінің мәліметтері бойынша толуолды оксигенирлеу реакциясының негізгі өнімі толуол асқын тотығы екені анықталды.

Кіріспе. Қазіргі кезде өндірістік синтезде негізгі өнімдер көлемінің төрттен бір бөлігін каталикалық тотықтыру процесі арқылы синтездейді. Катализде оттег құрамды қосылыстарды синтездеуде экологиялық таза тотықтырғыш – молекулалық оттекті қолдану ерекше орын алады [1]. Алкилароматты көмірсутектерді сұйық фазада тотықтыру ауыспалы валентті металл катализаторы қатысында қышқылдарды алу үшін жүргізіледі [2]. Көмірсутектерді оксигенирлеу процесі химиялық технологияда маңызды орын алады. Сұйық фазада тотықтыру арқылы алынған оттег құрамды өнімдер маңызды химиялық реагенттер өндірісінде шикізат ретінде қолданылады [3, 4].

Сұйық фазада тотықтыру процесінде бейорганикалық құрылымды металл-оксидті және оксигенирлеу реакцияларына термодинамикалық тұрақты бір орталықты катализатор басымдылық көрсетеді. Мұндай катализаторларды дайындау арнайы әдістер мен жолдарды қажет етеді. Ауыспалы металдардың иондарын молекулалық елеуіштің қаңқасына немесе кеуектеріне енгізу арқылы катализаторларды алады.

Тотықтыру катализаторлары химиялық қосылыстарды молекулалық оттегпен парциалды және терең тотықтыруда қолданылады [5]. Терең тотықтырудың катализаторлары – платина тобының металдары Pt, Pd, Rh, көбінесе Cu және Co, сонымен қатар VI-VIII топтары металдарының жай және күрделі оксидтері. Металды катализаторлар әртүрлі температурада жоғары активтілігімен ерекшеленеді [6].

Ауыспалы валентті металдар қосылыстары тотығу реакцияларының тиімді катализаторлары болып табылады. Осындай қосылыстар қатарында полимер-металдық комплекстерін қарастыруға болады (ПМК) [7].

Полимер-металдық комплекстері – сұйық фазада радикалды-тізбекті механизм бойынша жүретін тотығу реакцияларының катализаторлары. Оксигенирлеу реакцияларының басым бөлігі координацияланған металл иондарының валентті өзгеруінің сатылары болып келеді. Тотығу дәрежесі әртүрлі металл иондарынан тұратын координацияланған комплекстер құрылысы және құрамы бойынша ерекшеленеді. Осы қасиеттері арқылы жоғары активті бос радикалдарды түзу қабілеті ауыспалы валентті металдар комплексінің құрылысын және катализдік қасиетін өзгертуге мүмкіндік береді [8]. Ауыспалы металдардың оксидтері және Ag, Pt, Pd нанобөлшектері негізіндегі комплекстердің түзілуі тиімді жаңа катализаторлар синтезіне келешегі мол әдіс болып табылады [9].

Зерттеу әдістері

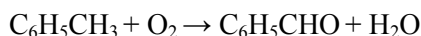
Көмірсутектерді оттегпен гомогенді катализаторлар қатысында тотықтыру потенциометрлік және оттег бар газометрлік бюреткамен жабдықталған изотермиялық қондырғыда жүргізіледі.

Кинетикалық режим реакторды интенсивті шайқалуымен (300-500 шайқау/мин) қамтамасыз етілді. Реакция жылдамдығы бюреткадағы оттег көлемінің жұтылуы бойынша қадағаланды.

Тәжірибе келесідей жүргізілді: алкилароматты көмірсутектерді және алкандарды оттегпен тотықтыру реакциясын жүргізу үшін потенциометрлік қондырғымен жабдықталған, шыны градиентсіз көлемі 150 см³ термостатты "утка" типті реакторға сұйық фазада әрекеттесуі тек тепендік процесстермен шектелетін заттардың ерітінділерін енгізеді. Содан кейін реакторға қажетті атмосферада (оттег, ауа немесе олардың белгілі құрамды қоспасы) жіберіледі. Реакторда газ фазасының көлемінің тәжірибеден ауытқу шегі тұра қалғанға дейін араластырып, шыны кран арқылы жүйенің басқа компоненттерін енгізеді. Бұл уақыт реакцияның басталуы болып саналады. Сұйықтың жалпы көлемі тәжірибелерде 10 мл, газ көлемі – 180 мл құрайды. Температура $\pm 0,5^\circ\text{C}$ дәлдікпен U-10 термостат көмегімен реттеледі. Потенциал ерітіндіге түсірілген платина сымды жартылайэлемент электроды арқылы рН-340 потенциометрмен өлшеніп, сутектік шкалаға келтіріледі. Оттектің жұтылу жылдамдығы 0,01 мл/мин төмендегенде реакция тоқтатылады.

Зерттеу нәтижелері

Жұмыста толуолды оксигенирлеу реакциясында полимерлі пленка және алынып, зерттелді. Алғаш рет толуолды $\text{MX}_n - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{ПП}$ (мұндағы, $\text{M} - \text{Ag}^+$; $\text{X} - \text{NO}_3^-$; $n - 1$; ПП – полимерлі пленка) жүйесінде Ag(I) тұздары нанокатализаторларда оксигенирлеу реакциясы зерттелді. Тәжірибе 338 - 358 К температура аралығында және атмосфералық қысымда жүргізілді. Реакция катализатор, тасымалдағыш, бастапқы реагент концентрацияларының шамасын әртүрлі қатынаста өзгерту арқылы зерттелді. Полимерлі пленкаға (ПП) иммобилизацияланған Ag(I) комплекстері қатысында толуолдың сұйық фазада оттектен тотығуы мына реакция бойынша жүреді:



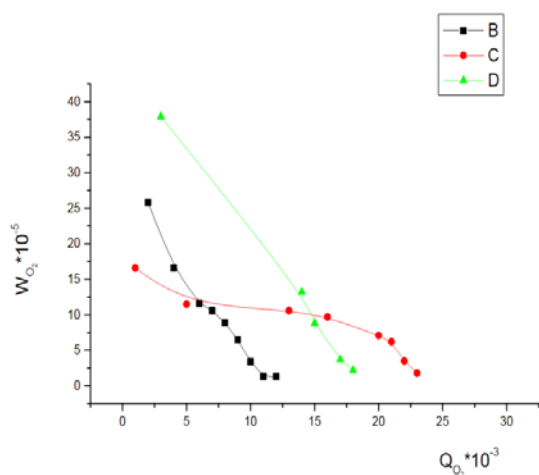
Алдыңғы зерттелген жұмыстардағы [10-20] мәліметтер бойынша ИҚ спектралды анализ нәтижелеріне сәйкес, реакция барысында полимерлі матрица (полиимидті пленка) реакциялық ерітіндіде ерімейді және айтарлықтай өзгеріске ұшырамайды. Алдында жүргізілген тәжірибе катализаторының спектрлі (ИК-спектрлер) және хроматографиялық анализдердің мәліметтері бойынша толуолды оксигенирлеу реакциясының негізгі өнімі бензальдегид болып табылатыны анықталған. Толуолды оксигенирлеу реакциясының кинетикасы мен механизмін анықтау мақсатымен $\text{O}_2 - \text{RH} - \text{Ag(I)} - \text{П(ПП)} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{T}$ жүйесін құрайтын барлық компоненттердің процеске әсері зерттелді.

Зерттеу нәтижелерін талқылау

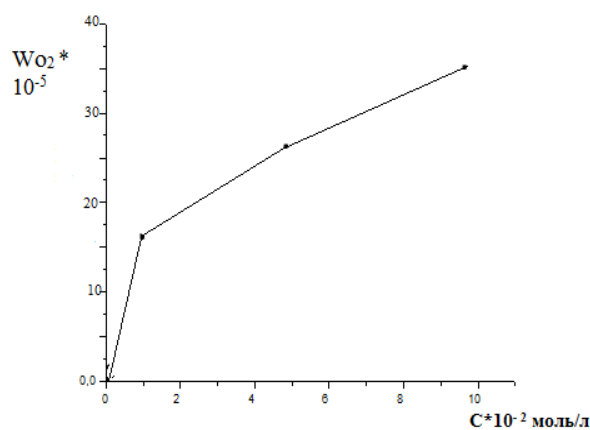
1-ші суретте $W_{\text{O}_2} - Q_{\text{O}_2}$ координаттарында Ag(I) комплексінің концентрациясы $0,01 \cdot 10^{-2}$ моль/л-ден $0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л-ге дейін өзгертілді, ал бұл кезде жүйенің қалған компоненттерінің концентрациялары тұрақты болды.

Суретте көрсетілгендей оксигенирлеу процесінің жылдамдығы $36 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с болатын $\text{Ag(I)} = 0,1 \text{ M}$ концентрациясы оптималды болып табылады. Толуол концентрациясын 0,4-тен 1,3 моль/л дейін жоғарылатқанда $T = 348 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$, $C_{\text{Ag(I)}} = 0,01 \cdot 10^{-2}$ моль/л кезінде реакция жылдамдығы артады. Тәжірибе нәтижелері бойынша процесс жылдамдығы $25,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с тең болғанда толуолдың оптималды концентрация $C_{\text{толуол}} = 0,9$ моль/л тең (2-сурет).

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) - \text{O}_2 - \text{Ag(I)} - \text{ПП} - \text{CH}_3\text{CN}$ жүйесінде толуолды тотықтыру процесінің жылдамдығына оттектің парциалды қысымының әсері зерттелді. Оттегінің парциал қысымының өсуімен оксигенирлеу реакциясының жылдамдығы да өседі (3-сурет).



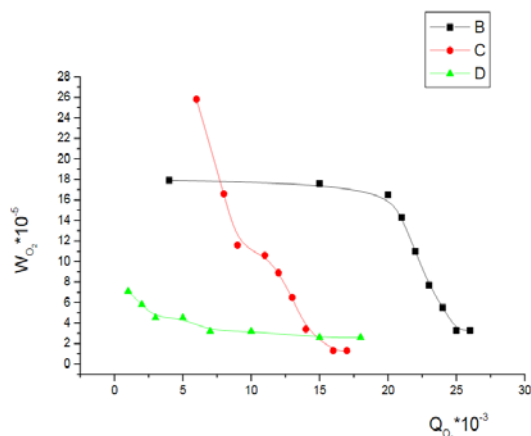
а) $W_{\text{O}_2} - Q_{\text{O}_2}$ тәуелділік қисығы



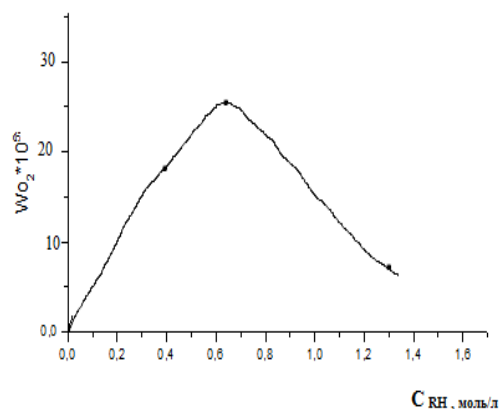
б) W_{O_2} -ның концентрацияға (C) тәуелділік қисығы

$\text{C}_{\text{Ag(I)}}: \text{C} - 0,05\text{M}; \text{B} - 0,01\text{M}; \text{D} - 0,1\text{M}; C_{\text{RH}} = 1 \text{ моль/л}, S_{\text{ПП}} = 7,84 \text{ см}^2, P_{\text{O}_2} = 94 \text{ кПа}, T = 75^\circ\text{C};$
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Q_{O_2} – жұтылған оттектен мөлшері, моль/л

1-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына Ag(I) комплексі концентрациясының ППП қатысында әсері



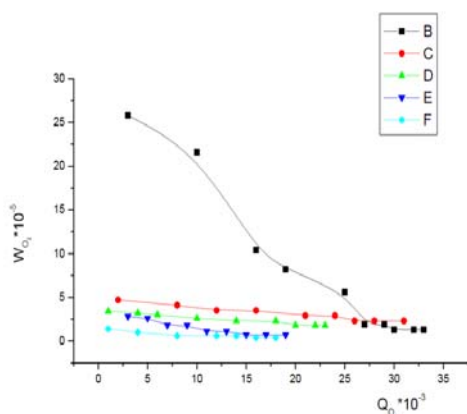
а) W_{O_2} - Q_{O_2} тәуелділік қисығы



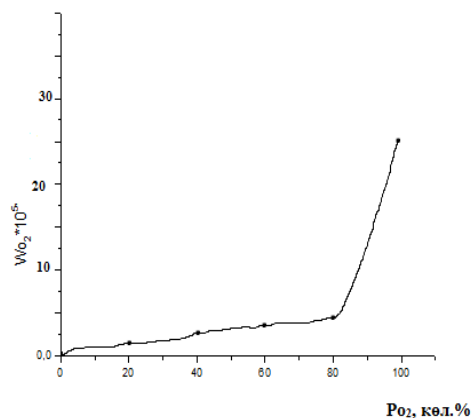
б) W_{O_2} -ның C_{RH} -на тәуелділік қисығы

C_{RH} , моль/л: В – 0,4; С – 0,9; D – 1,3; $C(Ag(I)) = 0.01M$, $S_{ПИП} = 7.84 \text{ см}^2$, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$, $T = 75^\circ\text{C}$;
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Q_{O_2} – жұтылған оттектің мөлшері, моль/л

2-сурет – $Ag(I)/ПИП/CH_3CN$ жүйедегі толуол концентрациясының әсері



а) W_{O_2} - Q_{O_2} тәуелділік қисығы



б) W_{O_2} -ның P_{O_2} , көл.%-на тәуелділік қисығы

P_{O_2} , көл. %: В – $O_2 : N_2 = 100:0$; С – $O_2 : N_2 = 80:20$; D – $O_2 : N_2 = 60:40$; E – $O_2 : N_2 = 50:50$;
 F – $O_2 : N_2 = 40:60$; $C(Ag(I)) = 0.01M$, $S_{ПИП} = 7.84 \text{ см}^2$, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$, $C_{RH} = 1 \text{ моль/л}$, $T = 75^\circ\text{C}$;
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Q_{O_2} – жұтылған оттектің мөлшері, моль/л

3-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына оттектің парциалды қысымының әсері

Парциалды қысым мен температураға тәуелді оттектің органикалық еріткіштердегі ерігіштігіне зерттеу жүргізілді. Жұмыс нәтижелері газ қоспасына кіретін инертті газдарға қарағанда оттектің органикалық еріткіштерде жақсы еритінін дәлелдеді.

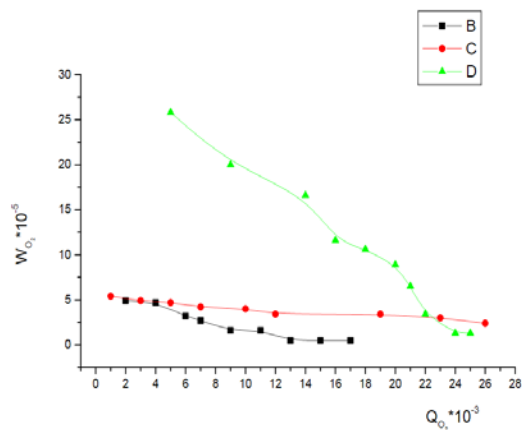
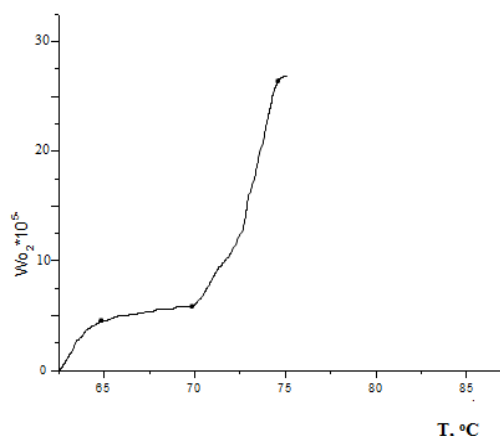
$C_6H_5(CH_3) - O_2 - Ag(I) - ПИП - CH_3CN$ катализдік жүйені құрайтын компоненттердің оптималды концентрациясы кезіндегі ($C_{Ag(I)} = 0,01 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{RH} = 0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$) толуолдың тотығуына температураның әсері зерттелді (4-сурет).

Алынған тәжірибелік нәтижеде көрсетілгендей, зерттелген 338-348 К температуралық аралықта реакция жылдамдығы бірнеше есе артты. Реакция жылдамдығының тәуелділігі Аррениус теңдеуімен сипатталады:

$$W = W_0 \exp(-E^\# / RT) \quad (1)$$

Теңдеу (1) процестің активтену энергиясын есептеуге мүмкіндік береді: $E^\# = 120,7 \text{ кДж/моль}$.

Көрсетілгендей температура жоғарылаған сайын процестің де жылдамдығы артады. 80 °C температурада реакция мүлдем жүрмейді.

а) W_{O_2} - Q_{O_2} тәуелділік қисығыб) W_{O_2} -ның $T, ^\circ C$ – на тәуелділік қисығы

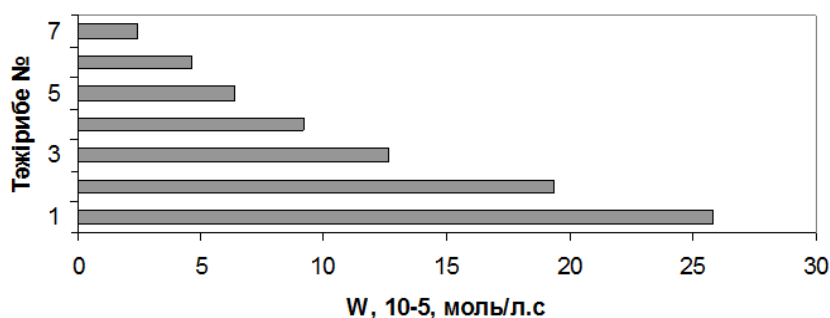
$T, ^\circ C$: В – 65; С – 70; D – 75; $C(Ag(I)) = 0.01M$; $S_{ППП} = 7.84 \text{ см}^2$, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$, $C_{RH} = 1 \text{ моль/л}$;
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л·с); Q_{O_2} – жұтылған оттегі мөлшері, моль/л

4-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына температураның әсері

Алғашында процесс жылдамдығының интенсивті жоғарылауы байқалады да, соңынан алшақтық азаяды. Жүйенің мұндай өзгеруі толуол молекулаларының катализатордың белсенді орталықтарына баратын жолды жауып, жалпы тотығу процесін баяулататын жоғары температураның әсерінен полимерлі матрицаның тігілуінің нәтижесінде болуы мүмкін. Сондықтан, зерттеліп отырған катализдік жүйелерде процесті жүргізуге ең қолайлы температура $75^\circ C$ екендігі анықталды.

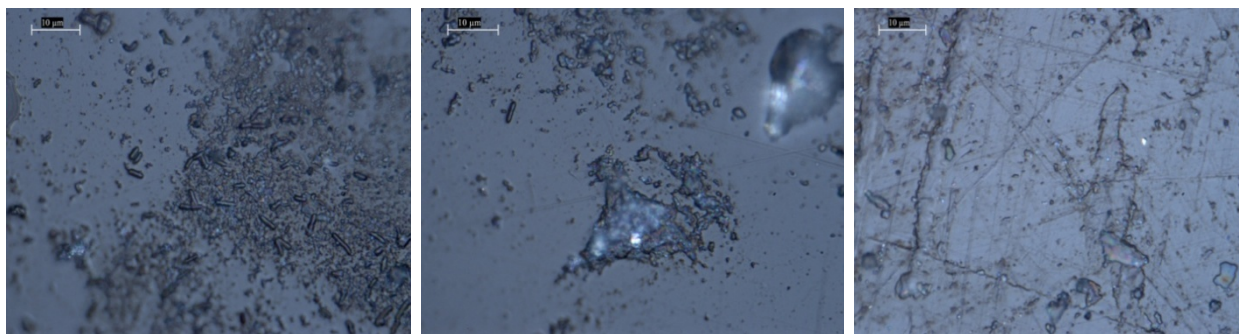
Ag^+ /ППП катализаторының тұрақтылығын зерттеу нәтижелері $C(Ag^+/ППП) = 0.01M$ 5-ші суретте көрсетілген.

Наноөлшемді $0,01 M$ концентрациялы $Ag(I)$ комплексін полиимидті пленкаға иммобилизацияланған катализаторды қолдана отырып, сұйық фазада толуолдың тотығуын бірнеше рет оңтайлы жағдайда зерттеулер жүргізілді. Зерттеу нәтижесі бойынша катализатормен жеті рет жұмыс істеген жағдайда активтілігі төмендемейтіні анықталды.

5-сурет – Ag^+ /ППП катализаторын бірнеше рет қолданғандағы нәтижелері

Полиимидті пленка бетіндегі күміс ионының активті күйін бақылау үшін Leica DM 6000 M сандық оптикалық микроскоп қолданылды (6-сурет).

Суретте көрсетілгендей полиимидті пленка бетіндегі күміс бірнеше тәжірибелерде қолданылғаннан кейін де бар екені байқалды. Суреттер екі масштабта түсірілген (10 және 100 есе үлкейту кезінде). Наномөлшерлі металл бөлшектерінің қосылуын ашық жарық болып тұрған дақтардан байқауға болады. Пленканы бірнеше рет қолданғанда да активті металды көруге болады (в). Толуолды тотықтыру реакциясына полимерге отырғызылған катализаторды 11 рет қолданғанда оның активтілігі біртіндеп төмендейтіні тәжірибеде дәлелденді.



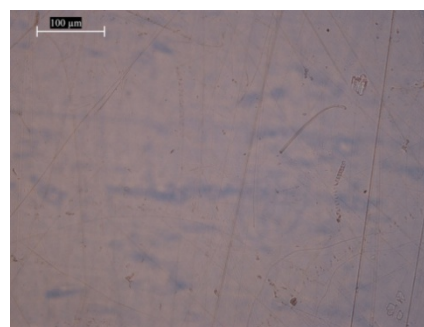
а) x10

б) x10

в) x10



а) x100



б) x100

б-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына температураның әсері

Қорытынды. Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде алғаш рет полимерлі матрицаға (ПИП) бекітілген Ag(I) комплексі қатысында толуолды оттегімен сұйық фазада тотықтырудың кинетикалық заңдылықтары зерттеліп, сандық түрде бейнеленді. Оксигенирлеу процесінің кинетикалық және термодинамикалық қасиеттері, активтену энергиясы есептелінді.

Зерттеулердің қаржыландыру көзі. ҚР БЖҒМ-нің грантымен оқитын студенттердың ғылыми-зерттеу жұмыстары.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Томский И.С. Парциальное каталитическое окисление толуола на оксидах переходных металлов: Научная диссертация и автореферат. – Томск, 2008. – 8-9 с.
- [2] Адельсон С.В. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1985. – № 2. – 23-25 с.
- [3] Садирова Г.А., Наймушина И.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Чанышева И.С., Каирбеков Ж.К. Научные разработки каталитических систем на основе полимер иммобилизованных комплексов платины (IV) для процесса окисления толуола кислородом // Чешская Республика. – Прага, 2012. – 4 с.
- [4] Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975. – 336 с.
- [5] Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – С. 226-227.
- [6] Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно – восстановительный катализ на цеолитах. – М.: Наука, 1990. – С. 104-105.
- [7] Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К., Хасенова А.Б., Чанышева И.С. Катализаторы для процесса оксигенирования углеводородов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – № 2. – С. 115-119.
- [8] Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курбатов А.П., Курманғажы Г. Катализаторы процесса окисления углеводородов кислородом в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд химия и технология материалов. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 185.
- [9] Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на иных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 191.
- [10] Соколова В.В., Садирова Г.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Чанышева И.С., Каирбеков Ж.К. Исследование кинетики окисления аренов кислородом в присутствии иммобилизованных на полимерную матрицу комплексов платины (IV) // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – С. 68.

- [11] Шлыгина И.А., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Исследование активации С-Н связи в алканах на иммобилизованных металлкомплексных катализаторах кинетическим и квантовохимическим методами // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2011. – № 2. – С. 12-15.
- [12] Чопобаева Н.Н., Ергожин Ж.Х., Ташмухамбетова Ж.Х., Таиров Б.Т. Новые поверхностно модифицированные природные полиэлектролиты и их применение в межфазном катализе // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 1997. – С. 190-193.
- [13] Цой В.В., Курбатов А.П., А.К. Галеева, Наймушина И.В., Пак Е.Р., Шокорова Л.А., Тажмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. // «Исследование каталитической активности инкорпорированных кластеров в процессе оксигенирования п-ксилола». Мир науки, тез. Докладов 61-ой Респ. научно-практич. конференции молодых ученых и студенто по прикладным вопросам химии. – Алматы, 2007. – С. 83.
- [14] Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Галиева Д.Д., Соколова В.В., Чанышева И.С. Особенности кинетики жидкофазного каталитического окисления толуола // Сб. III Межд. научной конф., посвящ. проф. З. Н. Юсупову «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». – Душанбе: ТНУ, 2011. –С. 11-17.
- [15] Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Галиева Д.Д., Соколова В.В. Особенности окисления углеводов в системе $H_2PtCl_6-(C_6H_5)_3P-PM5BP-CH_3CN$ // Сб. III Межд. научной конф., посвящ. проф. З. Н. Юсупову «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». – Душанбе: ТНУ, 2011. – С. 5-11.
- [16] Соколова В.В., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А., Чанышева И.С. Полимериммобилизованные комплексы меди (II) и железа (III) – катализаторы процесса оксигенирования углеводов // Сб. III Межд. научной конф., посвящ. проф. З. Н. Юсупову «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». – Душанбе: ТНУ, 2011. – С. 23-29.
- [17] Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курбатов А.П., Николаева Е.В., Курмангажи Г., Шокорова Л.А., Чанышева И.С. Катализаторы процесса окисления углеводов кислородом в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 185.
- [18] Ташмухамбетова Ж.Х., Курбатов А.П., Николаева Е.В., Соколова В.В., Шокорова Л.А., Чанышева И.С., Кабиева Ж.Н. Нанокатализаторы для синтеза кислородсодержащих соединений из толуола в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 191.
- [19] Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Курмангажи Г. Каталитический синтез кислородсодержащих органических соединений на основе толуола.//Сб. трудов III международной научно-практ. конф. молодых ученых, посвященной году химии «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: Нефтегазовое дело (УГНТУ), 2011. – Т. 1. – С. 165-167.
- [20] Шлыгина И.А., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Исследование активации С-Н связи в алканах на иммобилизованных металлокомплексных катализаторах кинетическим и квантовохимическим методами // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2011. – № 2. – С. 45.

REFERENCES

- [1] Tomski I.S. Academic dissertation and abstract. Tomsk, 2008, 8-9 (In Russ.).
- [2] Adelson S.V. Technology of petrochemical synthesis. M.: Himija, 1985, 2, 23-25 (In Russ.).
- [3] Sadirova G.A., Naimushina I.V., Tashmukhambetova Zh.Kh., Chanisheva I.S., Kairbekov Zh.K. Czech Republic, Praga, 2012, 4 p. (In Russ.).
- [4] Denisov E.T., Miskevich N.I., Agabekov V.E. M.: Nauka i technica, 1975, 336 p. (In Russ.).
- [5] Setterphil Ch. Practical course of heterogeneous catalysis. M.: Mir, 1984, 226-227 (In Russ.).
- [6] Minachev Zk.M., Zkarlamov V.V. Redox catalysis over zeolites. M.: Nauka, 1990, 104-105 (In Russ.).
- [7] Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Kairbekov Zh.K., Khasenov A.B., Shansheva I.S. (2010) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2, 115-119 (In Russ.).
- [8] Sokolova V.V., Tashmukhambetova Zh.Kh., Kurbatov A.P., Kurmangazhy G. XIX Mendeleev Congress. Chemistry and materials technology. Volgograd, 2011, 3, 185 p. (In Russ.).
- [9] Ermakov Yu.I., Zazharov V.A., Kuznesov B.N. Fixed systems on other media. Novosibirsk: Nauka, 1980, 191 p. (In Russ.).
- [10] Sokolova V.V., Sadirova G.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Chanisheva I.S., Kairbekov Zh.K. Vestnik KazNU chemical series, 68 p. (In Russ.).
- [11] Shiligina I.A., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A. Vestnik KazNU chemical series, 2011, 2, 12-15 (In Russ.).
- [12] Chopobaeva N.N., Ergozhin Zh.Kh., Tashmukhambetova Zh.Kh., Tairov B.T. Vestnik KazNU chemical series, 1997, 190-193 (In Russ.).

[13] Choi V.V., Kurbatov A.P., Galeeva A.K., Naimushina I.V., Pak E.R., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A. World of Science, mes. Reports 61-st Resp. Scientific-practical. Conference of young scientists and students on the practical aspects of chemistry, Almaty, 2007, 83 p. (In Russ.).

[14] Tashmukhambetova Zh.Kh., Shokorova L.A., Galeeva A.K., Sokolova V.V., Chanisheva I.S. Sat. III Int. Conf., Is dedicated. prof. ZN Yusupova "Coordination chemistry and its importance in the development of national economy", Dushanbe: TNU, 2011, 11-17 (In Russ.).

[15] Tashmukhambetova Zh.Kh., Shokorova L.A., Galeeva A.K., Sokolova V.V. Sat. III Int. Conf., Is dedicated. prof. Z. N. Yusupova "Coordination chemistry and its importance in the development of national economy", Dushanbe: TNU, 2011, 5-11 (In Russ.).

[16] Sokolova V.V., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A., Chanisheva I.S. Sat. III Int. Conf., Is dedicated. prof. Z. N. Yusupova "Coordination chemistry and its importance in the development of national economy", Dushanbe: TNU, 2011, 23-29 (In Russ.).

[17] Sokolova V.V., Tashmukhambetova Zh.Kh., Kurbatov A.P., Nikolaeva E.V., Kurmangazhi G., Shokorova L.A., Chanisheva I.S. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, 2011, 3, 185 p. (In Russ.).

[18] Tashmukhambetova Zh.Kh., Kurbatov A.P., Nikolaeva E.V., Sokolova V.V., Shokorova L.A., Chanisheva I.S., Kabieva Zh.N. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, 2011, 3, 191 p. (In Russ.).

[19] Tashmukhambetova Zh.Kh., Shokorova L.A., Kurmangazhi G. Coll. works of the III International scientific - practical conference . young scientists dedicated to Year of Chemistry "Actual problems of science and technology", Ufa: Oil and gas (UGNTU), 2011, 1, 165-167 (In Russ.).

[20] Shligina I.A., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A. Vestnik KazNU chemical series, 2011, 2, 45 p. (In Russ.).

ОКСИГЕНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ СЕРЕБРО (I), ИММОБИЛИЗОВАННОМ НА ПОЛИМЕРНУЮ ПЛЕНКУ

Ж. Х. Ташмухамбетова¹, М. А. Алиханова¹, Р. М. Искаков²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: окисление, катализатор, толуол, серебро, полиимид.

Аннотация. Металлокомплексы, нанесенные на полимерные носители, в процессе работы активны, селективны, устойчивы и легко отделяются от продуктов реакции. В результате многих исследований показано, что отличием таких катализаторов является возможность проведения жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов при низких температурах и атмосферном давлении. Вместе с тем механизм каталитического влияния определяется электронной структурой и пространственным строением носителя. Катализаторы на основе комплексов металла с переменной валентностью, иммобилизованных на полимер, считаются самыми эффективными катализаторами для жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. В связи с этим представляет интерес получение гомогенных катализаторов на основе металлов с переменной валентностью, иммобилизованных на носитель. Впервые были изучены закономерности жидкофазного окисления толуола кислородом в присутствии комплексов на основе Ag(I), иммобилизованных на полимерную матрицу (полиимидная пленка), определены оптимальные параметры (температура, концентрации катализатора и исходного вещества, парциальное давление и др.) процесса окисления в мягких условиях (при атмосферном давлении и при температурах 65-75 °С). С целью определения активности процесс окисления на исследуемом катализаторе проводили многократно. Ошибка эксперимента составила 1-2%. По результатам анализов ИК-спектров установлено, что основным продуктом окисления толуола является пероксид толуола.

Поступила 14.03.2016г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 08.04.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,7 п.л. Тираж 300. Заказ 2.