

*This paper presents the results of numerical and experimental study of colossal (giant) carbon nanotubes formation in plasmachemical reactor by propane-butane mixture pyrolysis. Physical and chemical investigation of the produced technical carbon showed presence of nanostructures in the form of colossal (giant) carbon nanotubes with high electric conductivity and mechanical strength which is 30 times more than one of aramid fiber (kevlar).*

## **ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ РЕАКТОРДА АСА ҮЛКЕН (АЛЫП) КӨМІРТЕКТИ НАНОТҮТІКТІҢ ПАЙДА БОЛУЫ**

**Мессерле В.Е.<sup>1</sup>, Устименко А.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Қазақстан, Алматы. Жану мәселелерінің институты

<sup>2</sup>Қазақстан, Алматы. Жаңа химиялық материалдар мен технологиялар ҒЗИ

\*e-mail: ust@physics.kz

*Мақалада пропанбутандық қоспаның пиролиз жолымен плазмохимиялық реакторда аса үлкен (алып) көмертекті нанотүтіктің пайда болуының сандық және эксперименттік зерттеу нәтижелері келтірілген. Алынған техникалық көміртектің физика-химиялық зерттеуі оның ішінде жоғары электрөткізгіштік және механикалық беріктігі кеврал матадан 30 еседен асатын аса үлкен (алып) көміртектік нанотүтік тәрізді наноқұрылымдардың бар екендігін көрсетті.*

**УДК 541.128.49.35**

## **МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТИПА ЦИГЛЕРА - НАТТА.**

**А.Р.Бродский**

АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»,  
ул.Д.Кунаева,142, г.Алматы, Республика Казахстан, 050010. E-Mail: albrod@list.ru

*Показаны возможности мессбауэровской спектроскопии в исследовании гомогенных каталитических систем. Выявлено влияние генезиса на состав систем типа Циглера-Натта. Предложена общая схема взаимодействия компонентов катализаторов в зависимости от условий их формирования. Обнаружены наноразмерные полядерные ассоциаты, играющие определяющую роль в каталитической активности изученных систем.*

На гомогенные металлокомплексные каталитические системы приходится около 20% различных химических продуктов нефтехимических производств. Однако исследования этих катализаторов с помощью гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии (ГРС) практически не проводятся. Видимо, это связано с тем, что возможности использования эффекта Мессбауэра для исследования жидкофазных систем существенно ограничены необходимостью перевода этих систем в твердое состояние. Вместе с тем, известно, что быстрое замораживание растворов (со скоростью охлаждения свыше 15 град/с) приводит к образованию стеклообразного аморфного состояния, в котором непосредственное окружение растворенных ионов соответствует их окружению в исходном жидком растворе /1, 2/. При таком замораживании раствора равновесия в нем также "замораживаются", и поэтому исходное непосредственное окружение растворенных ионов (внутренняя координационная сфера) и молекул в растворе при переходе в твердое состояние сохраняется.

Для исследования жидкофазных систем с помощью мессбауэровской спектроскопии нами была собрана специальная установка с соответствующими приспособлениями для отбора и быстрой заморозки проб. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

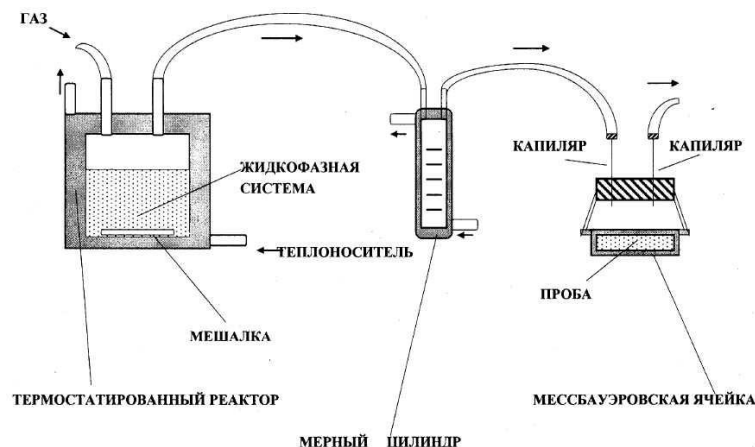


Рисунок 1 – Схема установки для приготовления гомогенных каталитических систем и отбора проб для мессбауэровской спектроскопии

Эта схема была использована для работы с каталитическими системами типа Циглера-Натта. Поскольку комплексные металлоорганические каталитические системы устойчивы лишь в углеводородных растворителях и легко разрушаются в присутствии кислорода, методика, использованная в данной работе, заключалась в отборе пробы, без её контакта с воздухом. Проба переносилась в ячейки или ампулы в инертной среде с замораживанием жидким азотом для последующего анализа методом ГРС или без замораживания, но с немедленным анализом пробы (методы: ИК-спектроскопия, магнитная восприимчивость, ЭПР, электронные спектры поглощения). Скорость замораживания регулировалась количеством пробы. Получение стеклообразного состояния растворов контролировалось по наличию или отсутствию дифракционных максимумов на дифрактограммах.

Системы типа Циглера-Натта как объект исследований были выбраны, поскольку они являются типичным примером катализаторов широкого круга реакций: полимеризации, гидрирования, метатезиса, изомеризации, активации оксида углерода и т.д. К достоинствам этих катализаторов относятся не только широкий спектр действия, но и исключительно высокая активность в мягких условиях, возможность регулирования активности заменой лигандного окружения переходного металла (или металлов), внесением добавок, подбором носителя, варьированием природы компонентов, составляющих систему, температуры и т.д.

Вместе с тем, исследования комплексных металлоорганических катализаторов типа Циглера-Натта до настоящего времени не привели к однозначным выводам о механизме образования и природе каталитически активных комплексов в этих системах. Это объясняется высокой лабильностью получаемых систем и существенным изменением состава комплексов даже при небольшом изменении условий формирования катализаторов. Особую осторожность следует проявлять при подготовке катализаторов к исследованию с помощью различных методов, поскольку внешние воздействия (температурный режим, разбавление, отгонка растворителя, ввод дополнительных стабилизирующих реагентов и др.) могут привести к необратимым изменениям в системах /3/.

Каталитические системы готовились на основе карбоксилатов 3d-металлов.

**Металлоорганический компонент:**

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  и  $\text{NaH}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ .

**Были исследованы системы:**

1.  $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / \text{Fe}(\text{St})_3\text{-AlEt}_3 /$
2.  $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 / \text{Fe}(\text{St})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3 /$

3.  $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H} / \text{Fe}(\text{St})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{H} /$
4.  $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{-NaH}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 / \text{Fe}(\text{St})_3\text{-NaH}_2\text{Al}(\text{OR})_2 /$
5.  $\text{Fe}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / \text{Fe}(\text{Pal})_3\text{-AlEt}_3 /$

**Растворители:** гептан, октадекан и толуол.

Температурный интервал формирования систем 293-423 К, атмосфера - аргон и водород,  $\text{Al}/\Sigma\text{M}$  варьировалось от 0,5 до 18. Гр-спектры, снимались при температуре жидкого азота.

**Обозначения:** изомерный сдвиг -  $\delta E_I$ ; квадрупольное расщепление -  $\Delta E_Q$ .

Величины изомерных сдвигов приведены относительно нитропрусида натрия.

Все каталитические системы содержат высокоспиновые комплексы Fe(III), Fe(II). Их параметры  $\delta E_I=0,70\text{-}0,80$  мм/с,  $\Delta E_Q=0,70\text{-}1,15$  мм/с и  $\delta E_I=1,10\text{-}1,55$  мм/с,  $\Delta E_Q=2,10\text{-}2,80$  мм/с, соответственно.

Кроме этого, начиная с некоторого значения  $\text{Al}/\Sigma\text{M}$  в системах обнаруживается форма обозначенная как Fe(X) с  $\delta E_I=0,30\text{-}0,65$  мм/с и  $\Delta E_Q=0,35\text{-}0,75$  мм/с.

В системе  $\text{Fe}(\text{Pal})_3\text{-AlEt}_3$  сформированной при 423К в октадекане в интервале  $\text{Al}/\text{Fe}=1,25$  - 2 наряду с другими обнаружена форма железа дающая синглетный сигнал с изомерным сдвигом в пределах 0,52-0,62 мм/с. С ростом  $\text{Al}/\text{Fe}$  эта форма пропадает.

Значения параметров всех перечисленных комплексов железа и их относительное содержание зависит от соотношения  $\text{Al}/\Sigma\text{M}$ , условия приготовления систем, их исходного состава и генезиса.

На рис.2 приведены относительные содержания различных комплексов при варьировании температуры и отношения  $\text{Al}/\text{Fe}$  для разных систем.

При сопоставлении данных мессбауэровской спектроскопии и методов магнетохимии (магнитная восприимчивость и ЭПР) было установлено, что в интервале значений  $\text{Al}/\text{Fe}=7\text{-}10$ , когда системы содержат в основном форму Fe(X) молярная (по карбоксилату железа) магнитная восприимчивость более чем на порядок превышает расчетную для невзаимодействующих ионов железа со спином 5/2. Таким образом, форма Fe(X) отвечает объектам с обменносвязанным металлом и ферромагнитным характером взаимодействия.

При пересчете на атомы железа получается, что для того, чтобы обеспечить экспериментально найденную величину молярной магнитной восприимчивости частицы металла должны содержать до нескольких сотен атомов железа. В тоже время, т.к. даже при температуре жидкого гелия секстетов в мессбауэровских спектрах не обнаружено, форма Fe(X) не является мелкодисперсными металлическими частицами. Поскольку на фоне образования формы Fe(X) происходит уменьшение относительного содержания Fe(III) и Fe(II) можно полагать, что Fe(X) образуется при взаимодействия комплексов Fe(III) и Fe(II).

Подтверждением наличия такого рода процесса служат данные ИК-спектроскопии, показывающие, что с увеличением отношения  $\text{Al}/\text{Fe}$ , происходит рост интенсивности полосы поглощения, связанной с валентными колебаниями C-O групп, участвующих во взаимодействии с алюминий алкилами, и ее смещение в длинноволновую область (от  $1640\text{см}^{-1}$  до  $1610\text{-}1600\text{см}^{-1}$ ). Сдвиг полосы происходит вследствие ослабления C-O связи при взаимодействии координированного по концевым карбонильным группам алюминийалкила с электронодонором -  $\text{Fe}^{2+}$ , рост интенсивности - из-за увеличения количества таких C-O групп в системе.

Таким образом, можно полагать, что форма Fe(X) представляет собой ассоциированные наноразмерные полиядерные образования, а структура Fe(III) - Fe(II) является их предшественником.

Что касается синглетной формы, обнаруженной при 423 К, то поскольку в ее присутствие молярная магнитная восприимчивость системы  $\text{FePal}_3\text{-AlEt}_3$  в 2 - 3 раза превышает расчетную для невзаимодействующих ионов железа со спином 5/2, а кроме этой формы в системе присутствуют только комплексы Fe(III), Fe(II),  $\text{FePal}_3$  не способные давать такие высокие значения  $\chi_M$ , можно полагать, что наблюдаемый эффект связан именно с ней. По видимому, синглетная форма относится к начальной стадии образования ассоциатов.

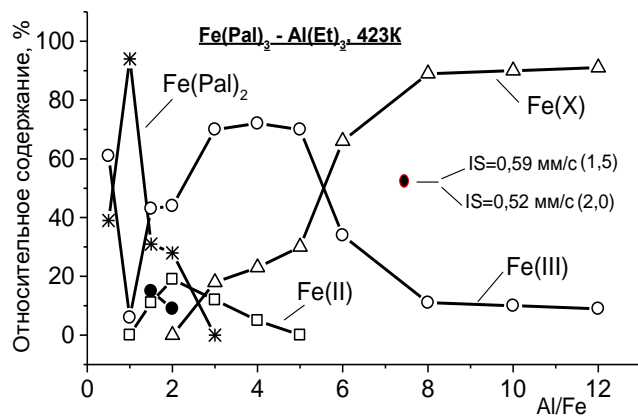
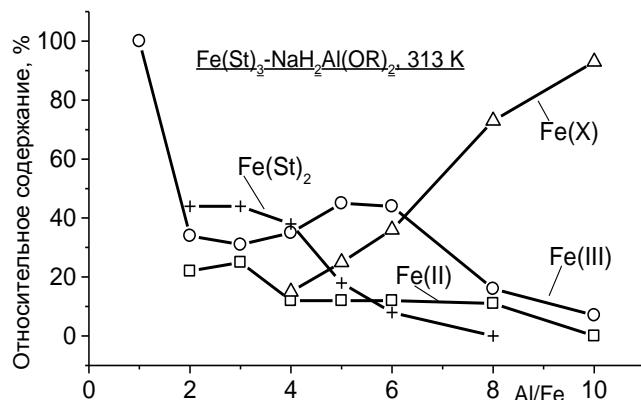
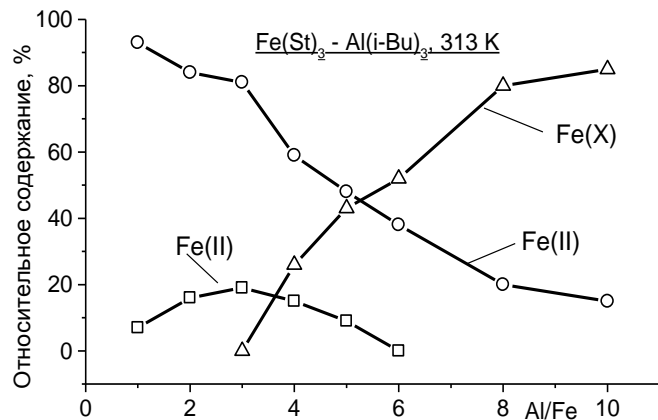
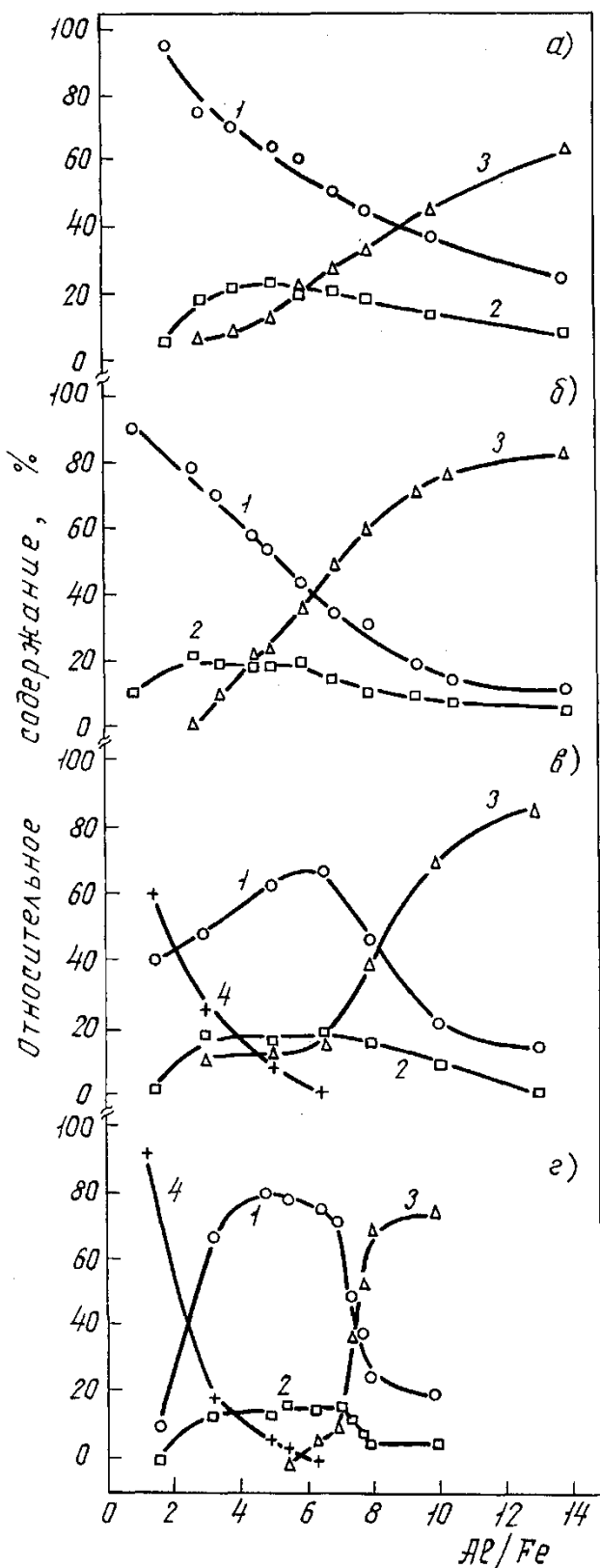
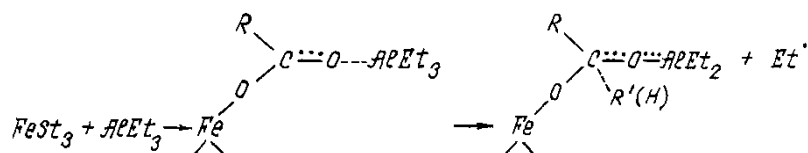


Рисунок 2 – Относительное содержание комплексов железа при варьировании отношения Al/Fe и температуры для различных каталитических систем а, б, в, г – система  $\text{Fe}(\text{St})_3\text{-AlEt}_3$ , а – 293 К, б – 313 К, в – 333 К, г – 353 К

На основании полученных данных предложены основные стадии взаимодействия компонент систем, которые включают:

-координацию алюминий алкилов (или комплексных гидридов) по концевым карбонильным группам монодентатных карбоксилатных лигандов (схема 1);

Схема 1



$R^\cdot(H)$  – углеводородный радикал, водород

-образование алкильных (гидридных) комплексов с их последующим распадом и появлением комплексов Fe(II);

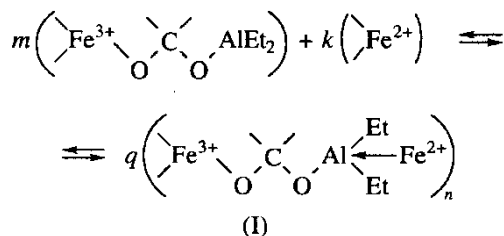
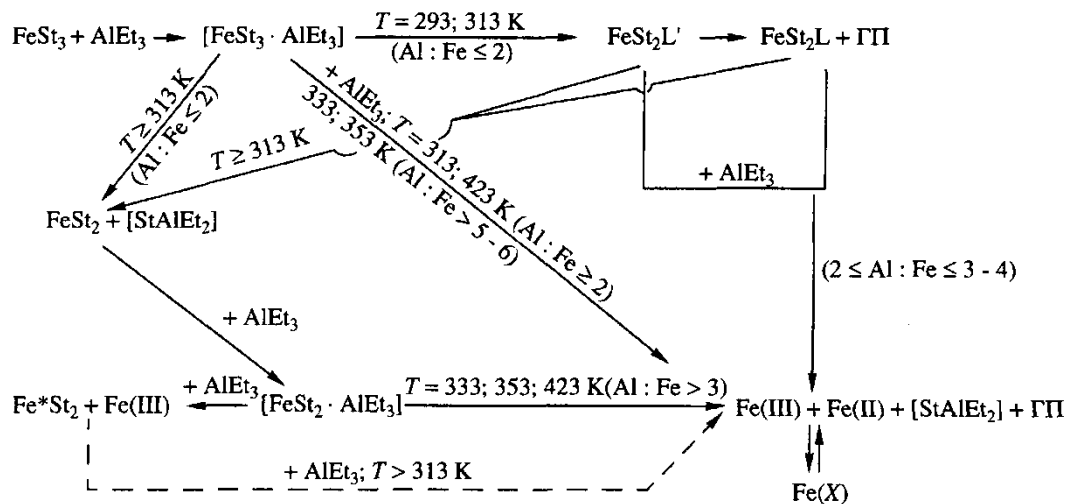
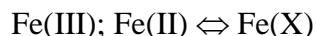
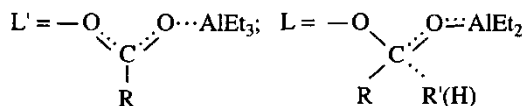


Схема 2. Возникновение полиядерных ассоциированных комплексов Fe(X) (схема 2, комплекс (I))

На схеме 3 приведены маршруты взаимодействия компонент систем при различных условиях проведения процесса. Из схемы следует, что при определенных для каждого маршрута условиях во всех системах образуются ассоциированные полиядерные комплексы Fe(X), которые по-видимому, являются конечным продуктом взаимодействия компонент систем. В системах имеет место динамическое равновесие



ГП – газообразные продукты;  $Fe^*St_2$  – модифицированный стеарат железа(II)



$R = C_{17}H_{35}$ ;  $R'(H)$  – водород, углеводородный радикал.

Схема 3. Маршруты взаимодействия компонент систем при различных условиях проведения процесса.

Параметры формы Fe(X) весьма чувствительны к атмосфере формирования, наличию или отсутствию в алюминийорганическом компоненте водорода, присутствию гетероатомов

металла в карбоксилатных комплексах. В частности, при использовании алюминий содержащего компонента, имеющего в своей структуре гидридную форму водорода (системы 3, 4), изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление  $Fe(X)$  практически не зависят от атмосферы формирования катализатора. Это дает основание полагать, что водород в ассоциаты может входить как из атмосферы, так и из сокатализатора.

Существенная зависимость состава систем от условий формирования позволила, проведя сопоставление состава и каталитической активности систем, выявить каталитически активные комплексы. При построении диаграмм состав - свойство ими оказались ассоциированные полядерные образования  $Fe(X)$  (рис.3, 4).

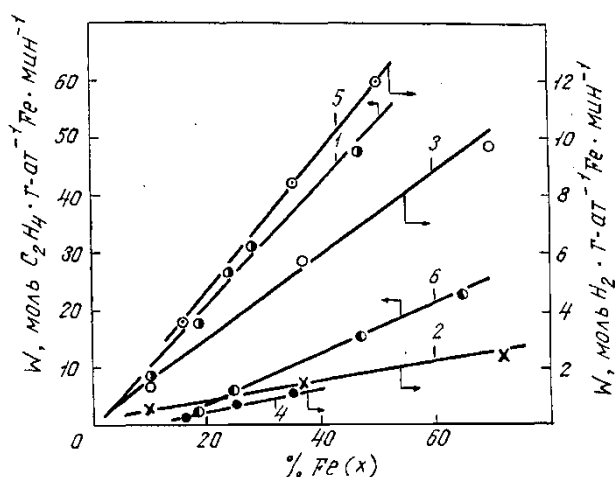


Рисунок 3 – Зависимость удельных скоростей гидрирования этилена - 1, метиллинолеата - 2, фенилацетилена до стирола - 3, 4, стирола - 5 и полимеризации этилена - 6 от содержания в системе  $Fe(St)_3-AlEt_3$  полядерных ассоциированных образований  $Fe(X)$ . Растворитель гептан. (1, 4 - 6) - 313К, (2, 3) - 353К. Количество  $Fe(St)_3 - 0,285 \cdot 10^{-3}$  моля

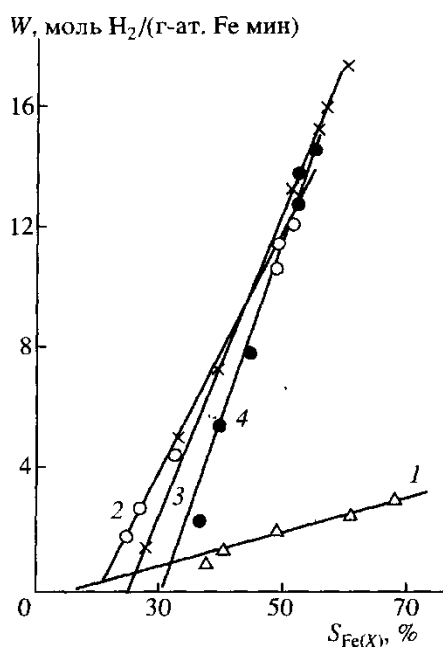


Рисунок 4 – Зависимость скорости гидрирования циклогексена от содержания в системе  $Fe(St)_3-AlEt_3$  ассоциированных полядерных образований при  $T = 293$  - 1, 313 - 2) 333 - 3 и 353 К - 4,  $Al/Fe = 8$  (1, 2, 4), 8.5 (3); количество  $Fe(St)_3 = 1.14 \cdot 10^{-3}$  моля (1);  $0.57 \cdot 10^{-3}$  моля (2 - 4), гептан (40 мл).

На рисунках показана прямая зависимость между скоростью каталитических процессов  $W$  и относительным содержанием  $Fe(X)$  в системе. Таким образом, именно ассоциированные

полиядерные комплексы Fe(X) играют определяющую роль в каталитической активности исследованных систем при гидрировании и полимеризации.

Заключая необходимо отметить, что использование мессбауэровской спектроскопии с применением техники "быстрого замораживания" сделало возможным изучение процессов комплексообразования в катализаторах типа Циглера-Натта практически в режиме "In Situ" без дополнительного воздействия на системы, получить сведения о динамике проходящих процессов, не внося возмущений в состояние систем, изучить механизм образования и природу каталитически активных комплексов по методике, обеспечивающей наблюдение за состоянием катализатора без его выделения из реакционной среды.

### **Литература**

1. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах - М.: Мир, 1984. – 256 с.
2. Вереш А., Надь Д. Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов - М.: Мир, 1998. – 398 с.
3. Бродский А.Р., Носкова Н.Ф. Природа каталитически активных комплексов систем циглеровского типа на основе элементов подгруппы железа //Координационная химия. – 1995. - Т. 21, № 2. С.83-94.

### **ЦИГЛЕР-НАТТА ТИПТІ ГОМОГЕНДІ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ МЕССБАУЭРЛІК СПЕКТРОСКОПИЯСЫ.**

**А.Р.Бродский**

*Гомогенді каталитикалық жүйелердің зерттеуінде мессбауэрлік спектроскопиясының мүмкіншіліктері көрсетілген. Циглер-Натта типті жүйелердің құрамына генезистің әсері анықталған. Катализаторлар компоненттерінің, оларды құру шарттарына байланысты әрекеттесуінің жалпы схемасы ұсынылған. Зерттелген жүйелердің каталитикалық белсенділігінде белгілі роль ойнайтын наноөлшемді полиядерлі ассоциаттар табылды.*

### **MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF HOMOGENEOUS SYSTEMS OF ZIEGLER- NATTA TYPE**

**A.R.Brodskii**

*Ability of Mossbauer spectroscopy in research of homogeneous catalytic systems is shown. Influence of genesis on systems structure of Ziegler-Natta type is revealed. The general scheme of interaction of catalysts components depending on conditions of their formation is proposed. Nanosized polynuclear associates playing defining role in catalytic activity of studied systems are found out.*