

Palladium. J. Am. Oil Chem. Soc. (1985), 62(8), с. 1213

9. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. Пер. с англ. 2-го изд. С-Пб: Профессия, 2007

## **ӨСІМДІК МАЙЛАРЫН ПАЛЛАДИЙ ЖӘНЕ НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА САЛЫСТЫРМАЛЫ ГИДРЛЕУ**

**А.С. Афанасьева, Ә.Б. Әуезов, Ә.Қ. Қоқанбаев**

*Бұл мақалада рапс және соя майларын палладий және никель катализаторларында бірдей қысым мен температурада гидрлеу процесінің салыстырмалы сипаттамасы қарастырылған. Палладий катализаторының басымдылығы көрсетілген.*

## **COMPARATIVE HYDROGENATION OF VEGETABLE OILS ON PALLADIUM AND NICKEL CATALYSTS**

**A.S. Afanasyeva, A.B. Auyezov, A.K. Kokanbayev**

*This article contains comparative characteristics of rapeseed and soybean oils hydrogenation on nickel and palladium catalysts under the same pressure and different temperatures. The function of hydrogenation rate from particle size for flax oil is shown. Palladium catalyst advantages are provided.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ С-Н СВЯЗИ В АЛКАНАХ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КИНЕТИЧЕСКИМ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

**И.А. Шлыгина, Л.А. Шокорова, Ж.Х. Ташмухамбетова, К.А. Жубанов**

НИИ новых химических технологий и материалов при Каз НУ им. аль-Фараби,

*Активация С-Н связи в присутствии комплекса Fe (III), иммобилизованного на поливинилпирролидоновую матрицу, исследована с помощью кинетического и квантовохимического методов для процесса окисления n-декана кислородом воздуха. В приближении полуэмпирического метода РМЗ установлено, что активация СН-связи осуществляется в большей степени, когда в координационную сферу Fe(3+) входят два кольца поливинилпирролидона. Это соответствует полученным кинетическим результатам.*

Для разработки способов получения кислородсодержащих соединений в качестве катализаторов используют металлокомплексные соединения, закрепленные на растворимых полимерах. Такие системы имеют определенные преимущества – процесс окисления алканов идет при невысоких температурах и давлениях, окисление осуществляется за счет кислорода воздуха. Катализатор легко отделяется от продуктов реакции при использовании двухфазных систем, осаждения, мембранной фильтрации и др.

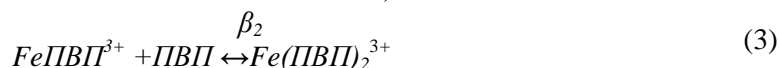
В настоящей работе приведены данные о каталитической активности комплексов железа (III) в реакции окисления n-декана кислородом в растворе ацетонитрила. В качестве растворимого полимера использовали поливинилпирролидон. Это водорастворимый полимер, который обладает как гидрофильными (в области нахождения гетероатомов пирролидовых колец), так и липофильными (в области углеводородной цепи) участками. Это обуславливает возможность сближения липофильных и гидрофильных реагентов в одном реакционном объеме. Пирролидоновые фрагменты за счет неподеленных пар атомов

азота и кислорода могут входить в координационную сферу иона железа в качестве лигандов, вытесняя молекулы растворителя. Вхождение в координационную сферу атома железа молекулярного кислорода может обеспечить снятие запрета по спине для реакции окисления. При этом углеводород, который за счет воздействия полярного растворителя будет вытесняться в липофильную область около углеводородной цепи полимера, может также оказаться в непосредственной близости от иона-комплексобразователя. С учетом этих условий были построены молекулярные модели этой системы при использовании комплекса программ HyperChem. Квантовохимические расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3.

Также были подробно изучены кинетические и термодинамические закономерности окислительного процесса для установления природы интермедиатов и механизма окисления алкана [1]. В отсутствие поливинилпирролидона окисление *n*-декана кислородом в изученных условиях протекает не протекает. Скорость окисления *n*-декана кислородом в системе Fe(III) –ПВП – CH<sub>3</sub>CN– H<sub>2</sub>O возрастает более чем в пять раз при увеличении концентрации поливинилпирролидона (СПВП) от 0,3 · 10<sup>-3</sup> до 1,5 · 10<sup>-2</sup> моль/л. При этом возрастает конверсия *n*-декана от 0,1 до 6,7 %. Зависимость скорости поглощения кислорода от исходной концентрации поливинилпирролидона описывается математическим уравнением:

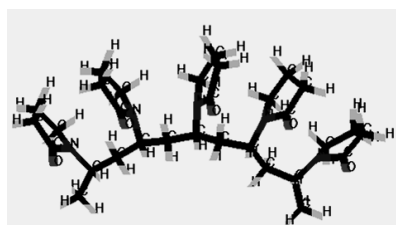
$$W_{O_2} = \frac{k_1 \cdot \beta_1 \cdot C_{\text{ПВП}} + k_2 \cdot \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot C_{\text{ПВП}}^2}{1 + \beta_1 \cdot C_{\text{ПВП}} + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot C_{\text{ПВП}}^2}, \quad (1)$$

где  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  константы равновесий (2), (3):

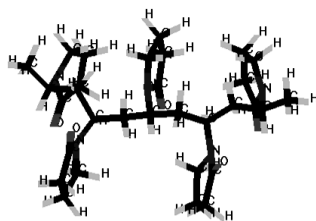


Решая уравнения (1), определили константы комплексообразования (2-3) при 348 К  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , которые равны соответственно 3 · 10<sup>4</sup>, 1,1 · 10<sup>3</sup> л/моль

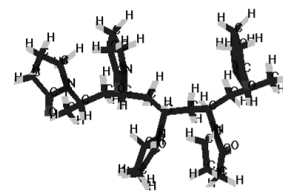
Квантовохимические расчеты проводились в рамках ограниченного (при исследовании относительной стабильности конформеров фрагмента ПВП) и неограниченного (при исследовании взаимодействия полимера с ионом-комплексобразователем Fe<sup>3+</sup>) методов Хартри-Фока. Все расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3 с полной оптимизацией геометрии. Исследование некоторых возможных конформеров фрагмента полимера показало (рисунок 1), что кольца пирролидона, прикрепленные к двум геминальным атомам углерода, могут занимать близкое и практически копланарное положение, или быть удалены друг от друга.



а).  $\Delta H_f = -249.4$  ккал/моль



б).  $\Delta H_f = -261.2$  ккал/моль-



с).  $\Delta H_f = -256.6$  ккал/моль

Рисунок 1- Возможные конформеры фрагмента ПВП и их теплоты образования.

В первом случае возможна координация двух колец одним ионом-комплексобразователем, во втором случае в координационную сферу иона может войти только один пирролидоновый цикл. (Возможно также вхождение в координационную сферу комплексообразующего иона циклов, принадлежащих разным полимерным цепям, но эти случаи здесь не рассматриваем).

Во фрагменте, включающем три атома углерода в цепи и два кольца возможны конформеры, приведенные на рисунке 2. Их относительная стабильность составляет 1,7 ккал/моль, термодинамически выгоднее конформер на рисунке 2b.



а) связи C-N в транс положении к связи C1-H3

б) связи C-N гош-положении к связи C1-H3

Рисунок 2 - Расположение колец в конформерах фрагмента С3.

Ниже на рисунке 3 представлено распределение электронной плотности на граничных орбиталях в конформерах 2a и 2b а также изображение изолиний электростатического потенциала.

В конформере 2a отрицательное значение электростатического потенциала, показанное более темным оттенком серого «вытянуто» вдоль цепи со стороны связей C=O. Это области притяжения положительно заряженных ионов, в том числе иона-комплексообразователя. Верхние занятые орбитали (ВЗМО и ВЗМО-1) соответствуют неподеленным парам атомов азота. Нижние свободные орбитали (НСМО и НСМО+1) представляют преимущественно  $\pi$ -разрыхляющие орбитали на связи C=O. Таким образом, донорные свойства должны наблюдаться у атомов азота, акцепторные – у связи C=O.

В конформере 2b «пятна» отрицательного электростатического потенциала разнесены в пространстве, ВЗМО и ВЗМО-1 кроме вклада от неподеленной пары электронов атомов азота имеет небольшую примесь p-орбиталей атома кислорода. Соответственно, НСМО и НСМО+1 образованы  $\pi^*$ -орбиталями на связи C=O, но в эти же МО дают небольшие вклады неподеленные пары. В данном случае гетероатомы в цикле обладают смешанными донорно-акцепторными свойствами.

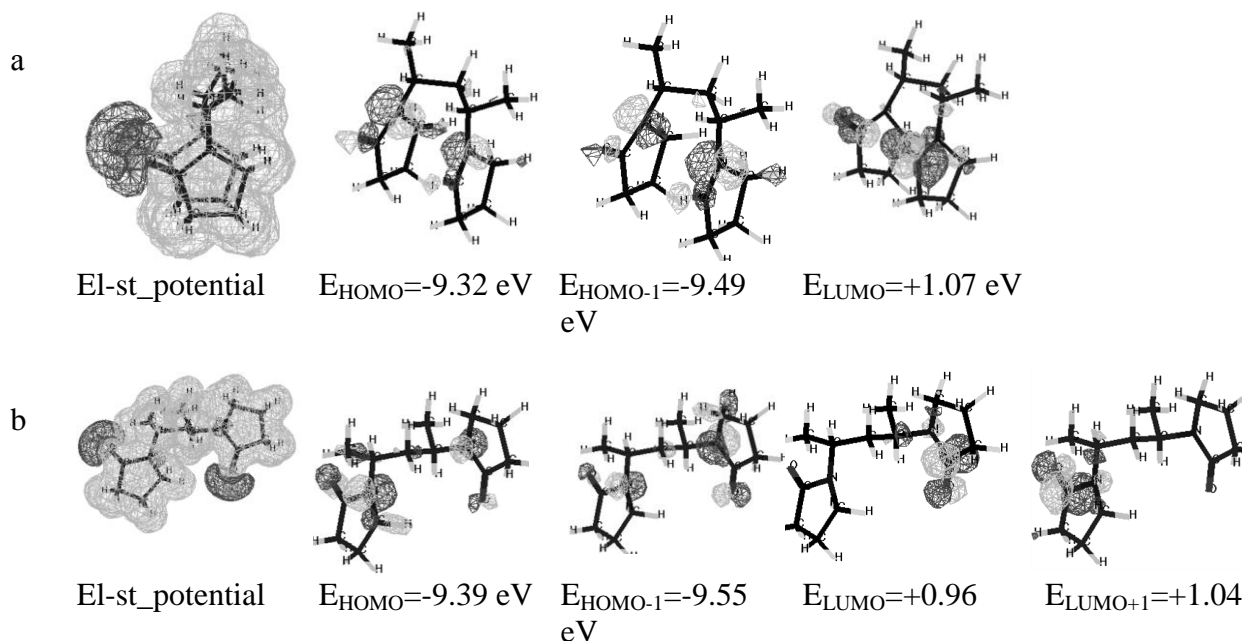


Рисунок 3 - Распределение изолиний электростатического потенциала и электронной плотности на граничных орбиталях в двух конформерах фрагмента С3 полимерной цепи поливинилпирролидона.

Расчет комплекса без учета растворителя показал, что донорно-акцепторное взаимодействие с одним пирролидоновым циклом осуществляется, в основном, через атом азота. При координации сразу двух пирролидоновых колец в донорноакцепторном взаимодействии участвуют неподеленные пары и атома азота, и атома кислорода, т.е. два пирролидоновых цикла занимают 4 координационных места в комплексе, что качественно согласуется с заселенностью граничных орбиталей в конформерах 2а и 2 б.

Очевидно, свободные координационные места в комплексе будут занимать молекулы растворителя. Как известно, ацетонитрил и пирролидон являются лигандами с сильным полем. Для железа (III) характерно образование низкоспиновых комплексов в октаэдрическом поле сильных лигандов. Поэтому мультиплетность комплексов во всех случаях была принята равной 2 (заряды равны +3). Мы рассмотрели три случая размещения лигандов: I - все шесть координационных мест в октаэдрическом комплексе заняты молекулами растворителя (ацетонитрила); II - во взаимодействие с ионо-комплексообразователем вступает один цикл пирролидона, пять координационных мест занято молекулами растворителя; III - ион-комплексообразователь взаимодействует с двумя пирролидоновыми циклами, занимающими четыре координационных места, еще два координационных места заняты молекулами растворителя. Далее (рисунок 4-6, таблица 1) проведены расчеты для комплексов I, II, III с заменой одной из молекул растворителя в координационной сфере молекулой кислорода Ia, IIa, IIIa, и затем, еще одной молекулы растворителя – молекулой метана Ib, IIb, IIIb.

Таблица 1- Активация связи СН в метане в низкоспиновых комплексах Fe(3+)

	Fe <sup>3+</sup> acn4* O <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> acn3* pvp1* O <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> pvp4* O <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>
Длина связи СН (Å)	1.179	1.180	1.214
Заселенность связи СН (e)	0.66	0.64	0.62
ΔΔH <sub>F</sub> (acn→O <sub>2</sub> )ккал/моль	62.9	54.6	57.7
ΔΔH <sub>F</sub> (acn→CH <sub>4</sub> )ккал/моль	54.8	48.6	49.9
Примечания: Длина связи СН в свободной молекуле CH <sub>4</sub> составляет 1.087 Å (метод РМЗ) N* - число занятых координационных мест.			

Из таблицы 1 следует, что оптимизация геометрии приводит к устойчивым комплексам с O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, образование которых наиболее эндотермично в случае комплекса (I), а наименее эндотермично в случае комплекса (II). При этом активация связи С-Н наблюдается во всех рассмотренных случаях, что можно предполагать по удлинению одной из связей СН и по изменению ее порядка. Однако в случае участия двух пирролидоновых колец в качестве лигандов активация связи С-Н наиболее существенна. Необходимо также отметить, что чисто ацетонитрильные комплексы железа будут концентрироваться в гидрофильной области системы, куда доступ молекулам алканов может быть затруднен. В эксперименте, когда FeCl<sub>3</sub> просто добавляется в ацетонитрил, в отсутствие поливинилпирролидоновой матрицы, реакции УВ с кислородом не наблюдается. В присутствии полимера при низких концентрациях (10<sup>-4</sup> моль /л) скорость реакции взаимодействия алкана с кислородом мала (k = 6,2·10<sup>-5</sup> моль/(л с), при достижении концентрации полимера 10<sup>-2</sup> моль/л – максимальна (k= 2.6·10<sup>-4</sup> моль/(л мс). Дальнейшее увеличение концентрации полимера приводит к снижению константы скорости реакции, что может быть связано с увеличением числа координационных мест, занятых пирролидоновыми циклами полимерной матрицы.

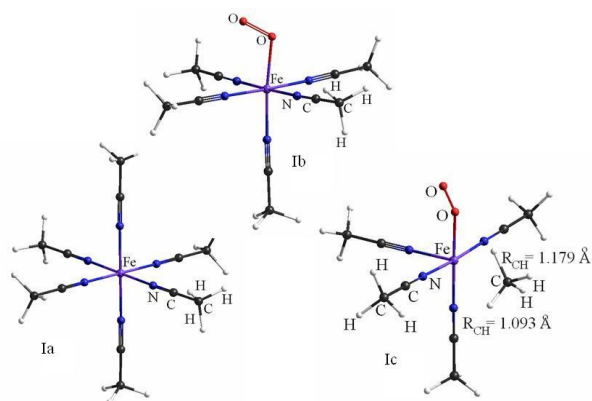


Рисунок 4- Комплексы Fe(+3) с ацетонитрилом, O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (расчет п/э методом РМЗ с оптимизацией геометрии).

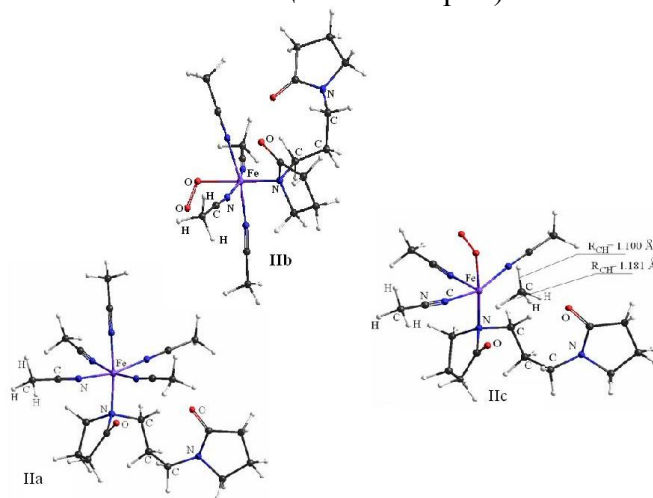


Рисунок 5 - Комплексы Fe(+3) с фрагментом PVP, ацетонитрилом, O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>

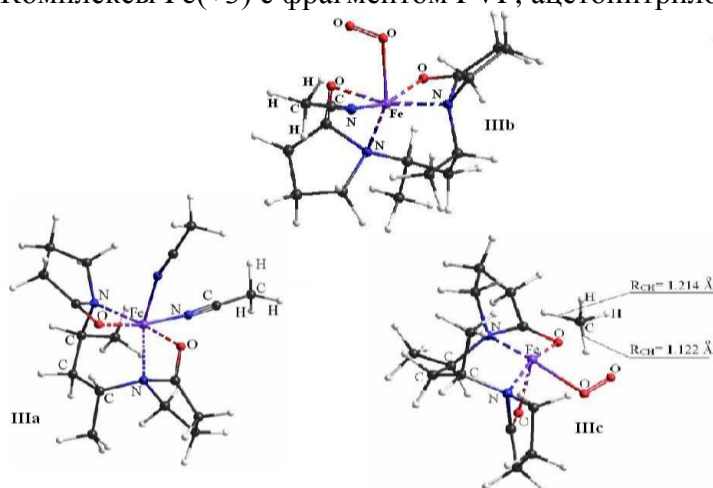


Рисунок 6 - Комплексы IIIa, IIIb, IIIc

#### Список литературы

1. Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Бескемпирова Ж.Б. сб. Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса Алматы 2010. С. 390-397.

### КИНЕТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ КВАНТОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРМЕН ИММОБИЛДЕНГЕН МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ АЛКАНДАРДЫҢ С-Н БАЙЛАНЫСТАРЫНЫҢ АКТИВАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

И.А. Шлыгина, Л.А. Шокорова, Ж.Х. Ташмухамбетова, Қ.А. Жұбанов

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ҒЗИ, 050012, Қазақстан Республикасы, Алматы, Қарасай батыр көшесі, 95а

*Иммобилиденген поливинилпирролидин матрицасының Fe (III) комплексі қатысында C-H байланысының активациясын ауадағы оттегімен n-деканді тотықтыру процесін кинетикалық және квантохимиялық әдістері арқылы зерттеу. PM3 әдісінің жартылай эмпирикалық жанасуы жасалды, яғни Fe(3+) координациялық сферасына поливинилпирролидиннің екі сақинасы енгенде C-H байланысының активациясы жоғары дәрежеде екені байқала. Бұл алынған кинетикалық нәтижеге сәйкес келеді.*

## **STUDY OF THE ACTIVATION OF CH-BOND IN ALKANES ON THE IMMOBILIZED METAL COMPLEX CATALYSTS BY THE KINETIC AND QUANTUM-CHEMICAL METHODS**

**I.A. Shlygina, L.A. Shokorova, Zh.Kh. Tashmukhambetova, K.A. Zhubanov**

Scientific Research Institute of new chemical technologies and materials of Kazakh NU by name of al-Farabi, 050012, Republic Kazakhstan, Almaty, Karasay-Butyr St., 95a

*The activation of CH-bond over the Fe(III)-complexes, immobilized to the polyvinylpyrrolidone matrix, is studied by kinetic and semi-empirical quantum-chemical methods for the process of oxidation of n-decane by molecular oxygen. In PM3 approximation model it is established that the activation of CH-bond run to the larger degree, when two rings of polyvinylpyrrolidone enter in coordination sphere of Fe(3+). This corresponds to the obtained kinetic results.*

**УДК 542.91:547.213:662.767**

## **СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ ИЗ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНОВ**

**С.А. Тунгатарова, М. Жумабек**

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

*Исследовано окислительное превращение пропан-бутановой смеси в C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> олефины и кислородсодержащие композиции на полиоксидных катализаторах на основе гетерополисоединений Mo. Определено влияние технологических параметров и состава катализаторов на конверсию и селективность по целевым продуктам.*

Окислительная конверсия алканов в этилен взамен использования нефтяного сырья представляет практический интерес, т.к. этилен и пропилен являются основой производства примерно 50% всех органических продуктов в химической промышленности. В настоящее время их годовой выпуск – это один из основных показателей потенциала промышленного развития. Известно, что нефтехимический потенциал многих стран оценивается по объему производства этилена и пропилена, которые являются базовым сырьем для производства полиэтилена, полипропилена, пластмасс и других продуктов. В литературе сообщается о росте цен на этилен и увеличении объема производства олефинов в Азии, Европе и Америке /1, 2/. Расширение производства и строительство новых нефтехимических комплексов идет также в России и Китае. Для Казахстана, имеющего огромные запасы природного газа, значительная часть которых сжигается в факелах, разработка и внедрение технологий переработки алканов является стратегической задачей.

### **Материалы и методы**

Эксперименты по селективному окислению C<sub>3</sub>,C<sub>4</sub> алканов проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе, конструкция которого позволяет расположить фиксированный слой катализатора вблизи зоны быстрого охлаждения газовой смеси (так называемая «зона закалки») для ингибирования процессов,