

Asaubekov M.A., Kaidykin B.

**The crystallization and solving polymers in viscous media**

**Summary.** Held isothermal crystallization and dissolution of isotactic polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE) in a highly viscous solvent – Vapor. Investigations kinetic of crystallization of polymers in viscous media. Proved that the structural element of the growth of these supramolecular structures is the lamella (plate) with a thickness of 10 nm.

**Key words:** crystallization and etching of polymers viscous solvent, lamellas, fibrils, dendrites, spherulites, the mechanism of structure formation.

УДК 502,3

<sup>1</sup>Дж. Мусаев, <sup>2</sup>С.Д. Мусаева, <sup>3</sup>П.Д. Бейсекова

(<sup>1</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова, Шымкент,

<sup>2</sup>Казахский национальный аграрный университет, Алматы,

<sup>3</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан, Beisekova\_76@mail.ru)

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И C<sub>6</sub> – ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
НА ФОРМЫ АДСОРБЦИИ**

**Аннотация.** Приведены спектры углеводородов, адсорбированных на платиновом катализаторе. При адсорбции ароматических углеводородов в спектре обнаруживаются узкие разрешенные п.п. в области 3025-3055 см<sup>-1</sup>. Следовательно, и в этом случае образуются  $\pi$ -адсорбированные формы. Анализ спектров остальных углеводородов свидетельствует об образовании как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -связанных форм.

**Ключевые слова:** углеводород, адсорбция, анализ, спектр, катализ, металл, водород.

ИК – спектроскопические исследования поверхностных соединений стали применяться в адсорбции и катализе в работах [1-4].

Одним из первых явились интересующие нас системы – углеводороды, адсорбированные на нанесенных металлах [1-2].

Адсорбцию C<sub>6</sub>-углеводородов на металлах VIII группы и биметаллических системах изучили при 40<sup>0</sup>С. Физически адсорбированную часть удаляли эвакуированием системы. ИК - спектры снимали в области валентных колебаний С-Н в присутствии и в отсутствие водорода. Минимальное припускание в области 2100 см<sup>-1</sup> составляло 45 %.

Объектами исследования были циклические углеводороды различной природы: бензол, толуол, мезитилен, циклогексан, циклогексен, циклогексадиен-1,4, метилциклогексан. В изученных условиях хемосорбция данных углеводородов на носителе практически отсутствовала. [3]

На рис.1 а показаны ИК-спектры хемосорбированных углеводородов на родии. Для всех углеводородов наблюдаются п.п. 3025, 3033, 3053 см<sup>-1</sup>. Наличие п.п. выше 3000 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о колебании С-Н при кратных связях. Сопоставление со спектрами соответствующих металлокомплексов и спектрами в газовой фазе позволяет сделать вывод об образовании поверхностных  $\pi$ -комплексов с плоско ориентированной структурой ароматического цикла. Связи С-Н в этих соединениях проявляются в ИК-спектрах в следствия их частичной деформации в направлении поверхности металла.

В присутствии водорода в спектре исчезают п.п. выше 3000 см<sup>-1</sup> и появляются две интенсивные полосы 2855 и 2925 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям С-Н в насыщенных алифатических структурах. Отсюда следует, что при адсорбции углеводородов происходит интенсивная диссоциация С-Н связей с отрывом водорода. При введении водорода в систему образуются полугидрированные формы, удерживаемые поверхностью родия  $\sigma$ -связями [3].

Иная картина наблюдается при адсорбции тех же углеводородов на рутении (рис.1.б). Ароматические углеводороды адсорбируются в  $\pi$ -связанной форме, о чем свидетельствует появление в области валентных колебаний С-Н п.п. 3025-3060 см<sup>-1</sup>. Однако, при адсорбции других C<sub>6</sub> - углеводородов на Ru, в отличив от Rh, наблюдается образование  $\sigma$ -связанных поверхностных форм, которому соответствует интенсивные п.п. при 2865 и 2925-2935 см<sup>-1</sup>.

Интенсивности этих полос зависят от степени насыщенности циклических углеводородов. Все углеводороды неароматического характера адсорбируются многоточечно по кратной связи с малой степенью диссоциации остальных  $\text{CH}_2$ -групп.

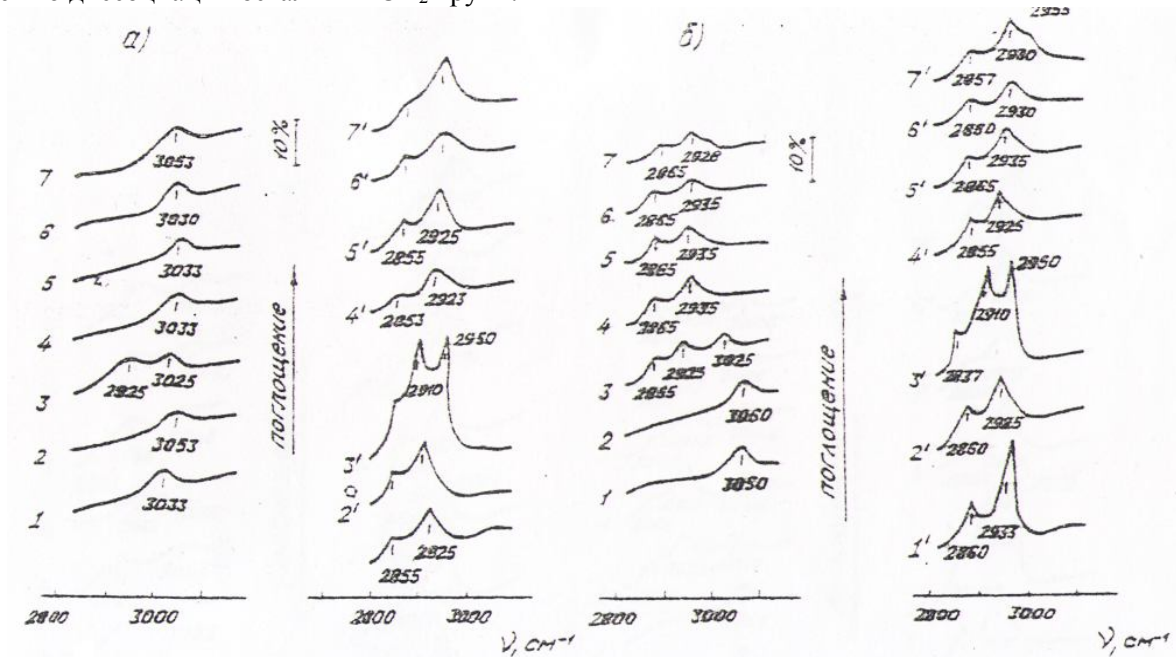


Рис. 1. ИК- спектры адсорбированных  $\text{C}_6$ -углеводородов на родии (а) и рутении (б): 1, 1' - бензол; 2, 2' - толуол; 3, 3' - мезитилен; 4, 4' - циклогексен; 5, 5' - циклогексадиен-1,4; 6, 6' - циклогексан, 7, 7' - метилциклогексан, в отсутствие (1-7) (б) и присутствии (1'-7') водорода.

На рис. 2 (а) приведены спектры углеводородов адсорбированных на платиновом катализаторе. При адсорбции ароматических углеводородов в спектре обнаруживаются узкие разрешенные п.п. в области  $3025\text{-}3055\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, и в этом случае образуются  $\pi$ -адсорбированные формы. Анализ спектров остальных углеводородов свидетельствует об образовании как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -связанных форм.

Об этом, в частности, свидетельствует достаточная интенсивность п.п., относящихся к С-Н колебаниям в группах  $\text{CH}_2$  кольца. В случае адсорбции циклогексана часть С-Н связей также диссоциирует, однако, степень диссоциации остается незначительной.

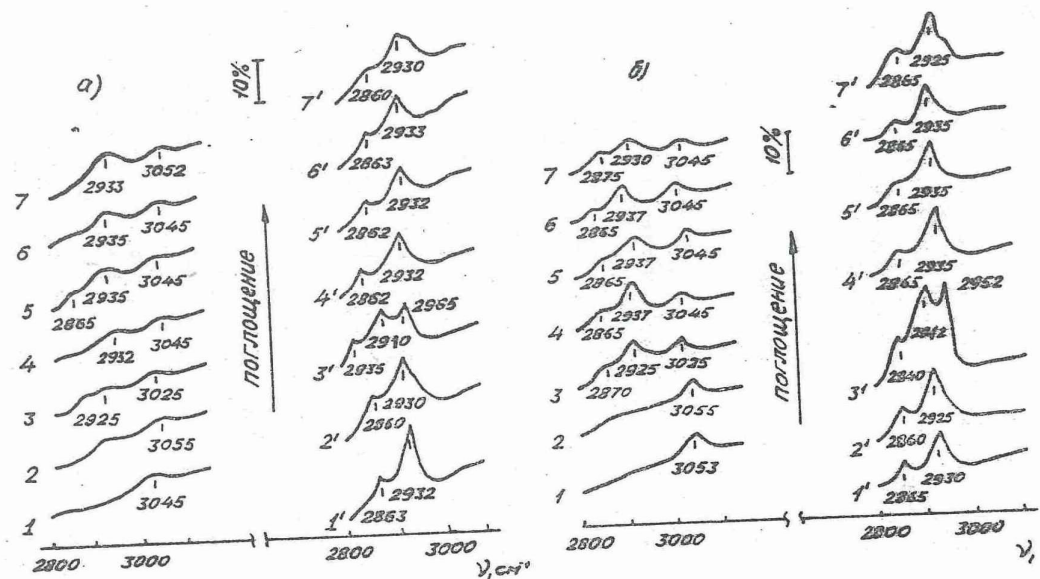


Рис. 2. ИК- спектры адсорбированных  $\text{C}_6$ -углеводородов на платине (а) и иридии (б). Обозначения см. рис. 1.

$\sigma$  - связанные формы при адсорбции циклогексена и циклогексадиена характерны и для адсорбции на иридиевом катализаторе (рис.2б, полосы 2865 и 2937  $\text{см}^{-1}$ ). Однако, в данном случае это не единственная форма: как и на *Pt*, наличие полосы 3045  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии адсорбированных  $\pi$  -форм  $\text{C}_6$ -циклов. При адсорбции бензола, толуола и мезитилена в спектре наблюдаются интенсивные п.п. 3025-3055  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $\pi$  -форм.

$\pi$  - формы адсорбированных ароматических углеводородов и циклогексана образуются и на палладиевом катализаторе, о чем свидетельствуют п.п. в области 3045-3052  $\text{см}^{-1}$  (рис.3). Несколько иная картина наблюдается при адсорбции ароматических углеводородов на никеле. В этом случае отсутствуют п.п. во всей области колебаний С-Н. Однако, в присутствии водорода появляются п.п. в области 2865 и 2935  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на образование полугидрированных форм.

Для выяснения влияния олова на адсорбционные характеристики катализаторов проводили опыты на образце, содержащем только *Sn* (5 масс.%) на  $\text{SiO}_2$ . Было обнаружено полное отсутствие адсорбции углеводородов во всей изученной области.

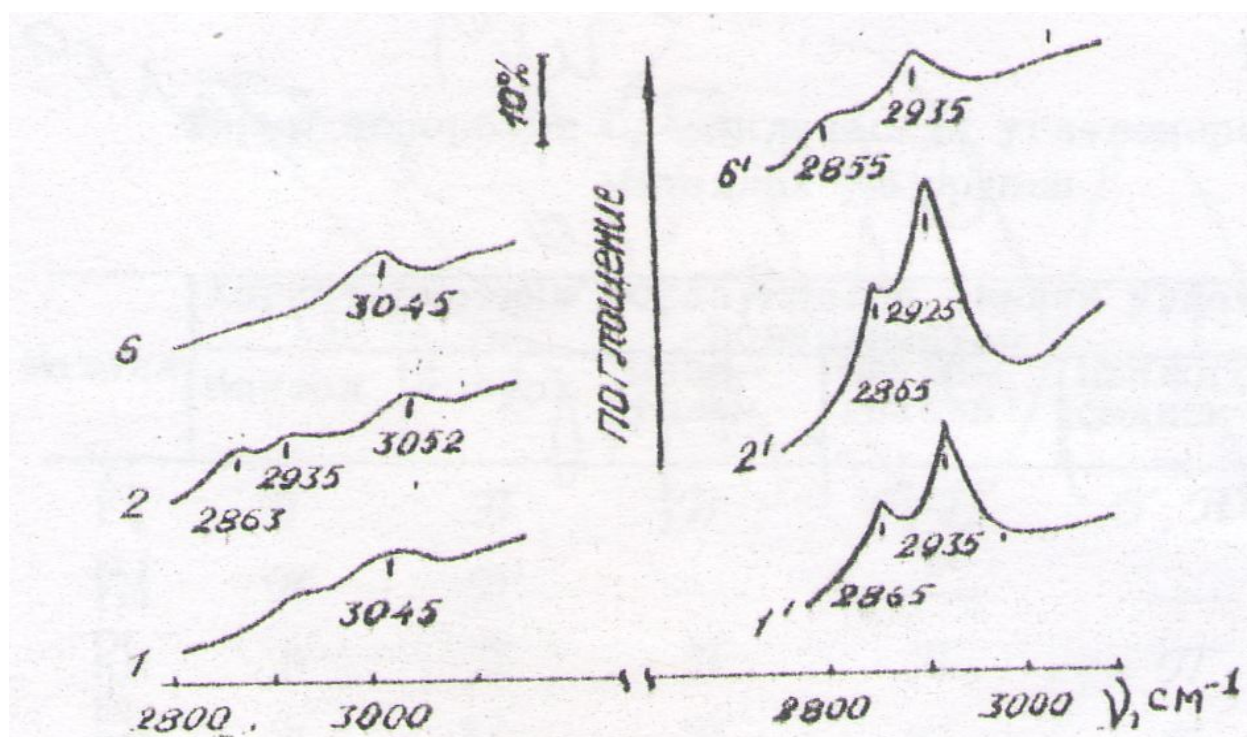


Рис. 3. ИК – спектры углеводородов адсорбированных на палладин.  
Обозначения см.рис.1

При адсорбции  $\text{C}_6$ -углеводородов на *Ru-Sn* и *Rh-Sn* катализаторах в основном сохранялись те же закономерности, которые наблюдались на монометаллических системах, однако, интенсивность п.п., приписываемых  $\pi$ - и  $\sigma$ -связанным формам, уменьшалась. По-видимому, это обусловлено обогащением поверхности катализаторов оловом.

Информация о влиянии природы металла и структуры  $\text{C}_6$ -циклов на характер адсорбции, суммирована в табл.1.

Как видно, ароматические углеводороды на всех изученных системах хемосорбируются с образованием поверхностных  $\pi$  -комплексов, при адсорбции других углеводородов образуются  $\sigma$  - или  $\pi$  -, либо  $\sigma$ - и  $\pi$  -формы.

Характер диссоциативной адсорбции неароматических углеводородов, т.е. образование  $\pi$ - или  $\sigma$  - связанных поверхностных комплексов, в значительной мере определяется «средством металла» к водороду. На рутениевом катализаторе п.п. С-Н характеризуются малой интенсивностью (см.рис.1б), что соответствует небольшой степени диссоциации С-Н связи. Напротив, для адсорбции на, *Pt*, *Pd* и *Rh* характерна сильная диссоциация С-Н связей.

Практически все углеводороды адсорбируются на Rh в  $\pi$ -связанной форме, а на Pt, и Ir характерно образование как  $\pi$  -, так и  $\sigma$ -связанных форм. Можно ожидать, что характер связей в адсорбированных  $C_6$ -циклических углеводородах будет влиять на селективность их превращений. В частности, необычно высокая селективность рутения в ряде процессов (например, при гидрировании бензола в циклогексен), по-видимому, связана с малой степенью диссоциации С-Н связей в цикле. Сильная диссоциация С-Н связей, характерная для адсорбции на Rh, Pt, Ni соответствует низкой селективности и высокой каталитической активности этих металлов в процессах гидрирования углеводородов. В то же время введение олова приводит только к количественным изменениям адсорбции.

Формы адсорбции  $C_6$ -циклических углеводородов на металлах VIII группы

Металл	Характеристики образующихся связей углеводорода с поверхностью						
	Бензол	Толуол	Мезитилен	Циклогексен	Циклогексадиен 1.4	Циклогексан	Метилциклогексан
Pt	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$
Pd	$\pi$	$\pi$	-	-	-	$\pi$	-
Rh	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
Ru	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
Ir	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$	$\sigma, \pi$

Практически все углеводороды адсорбируются на Rh в  $\pi$ -связанной форме, а на Pt, и Ir характерно образование как  $\pi$  -, так и  $\sigma$ -связанных форм. Можно ожидать, что характер связей в адсорбированных  $C_6$ -циклических углеводородах будет влиять на селективность их превращений. В частности, необычно высокая селективность рутения в ряде процессов (например, при гидрировании бензола в циклогексен), по-видимому, связана с малой степенью диссоциации С-Н связей в цикле. Сильная диссоциация С-Н связей, характерная для адсорбции на Rh, Pt, Ni соответствует низкой селективности и высокой каталитической активности этих металлов в процессах гидрирования углеводородов. В то же время введение олова приводит только к количественным изменениям адсорбции.

Таким образом, ИК-спектроскопическое исследование подтвердило, что адсорбционные характеристики изученных систем существенно зависят от природы основного металла и углеводородов [3-4].

#### Выводы

Систематическое исследование адсорбции  $C_6$  - циклических углеводородов методом ИК - спектроскопии показало, что форма адсорбции существенно зависит от природы углеводорода и активной фазы катализатора. Поскольку селективность катализаторов в процессах превращения углеводородов в значительной степени определяется характером адсорбции исходных веществ, то эти данные могут быть использованы при оценке эффективности различных каталитических систем в процессах переработки углеводородного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М:Мир,1969.514С.
- [2] Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. Итоги науки и техники.сер.: кинетика и катализ. М.ВИНИТИ,1982.т.10,С.5-144
- [3] Мусаев Джумат Дисс. ...канд.хим.наук ИОХ АН СССР. М.: 1988, 161с.
- [4] Харсон М.С., Мусаев Дж., Жанабаев Б.Ж., Киперман С.Л.,  $\pi$ - и  $\sigma$  - формы адсорбированных  $C_6$ -циклических углеводородов на металлах VIII группы. Кинетикаи катализ, 1985, т.26, №5, с.1175-1180.
- [5] Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Ново-сибирск: Наука, 1982. - 272 с.
- [6] Белый А.С., Луговской А.И. Новые катализаторы риформинга// Химическая промышленность. 1996. - ИЗ.- С. 179 - 184.
- [7] Kaeding W.W., Barile G.C., Wu M.M. Mobil zeolite catalists for monomers // Catal. Rev. Sci. Eng. 1984. V.26. - N 34. - P.597 - 612.
- [8] Guisnet M., Gnep N.S. Zeolite: science and technology // Eds. F. Ribeiro et. al. NATO Nykoff Publishers. - 1984.-P.571 - 604.

LITERATURE

- [1] Little L. Infrared spectra of adsorbed molecules. M: Mir, 1969.514С.  
[2] AA Slinkin Structure and catalytic properties of the supported metals. The results of science and tehniki.cer .: kinetics and catalysis. M. VINITI, 1982.t.10, C.5-144  
[3] Musayev Jumat Diss. ... Kand.him.nauk IOC USSR. M.: 1988, 161s.  
[4] Harson MS, Musayev J., Zhanabayev BJ, Kiperman SL, pions and  $\sigma$  - Form adsorbed C6 cyclic hydrocarbons to the Group VIII metal. Kinetikai catalysis, 1985, t.26, №5, s.1175-1180.  
[5] Jonah KG Multifunctional catalysis on zeolites. New -sibirsk: Science, 1982. - 272 p.  
[6] White AS, AI Lugovskoy New reforming catalysts // Chemical Industry. -IZ.- 1996. S. 179 - 184.  
[7] Kaeding W.W., Barile G.C., Wu MM Mobil zeolite catalysts for monomers // Catal. Rev. Sci. Eng. 1984. V.26. - N 34. - P.597 - 612.  
[8] Guisnet M., Gnep N.S. Zeolite: science and technology // Eds. F. Ribeiro et. al. NATO Nykoff Publishers. - 1984.-P.571 - 604.

Мусаев Дж., Мусаева С.Д., Бейсекова П.Д.

**Адсорбция түріне табиғат металы мен C<sub>6</sub> – циклдік көмірсутектің әсері**

**Түйіндеме.** Мақалада платина катализаторы сорып көмірсутектерді спектрі ұсынылған. Хош иісті көмірсутектер адсорбция жылы тар уәкілетті ПП спектрінде табылған облысында 3025-3055 см-1. Демек, бұл жағдайда -адсорбты түрінде  $\pi$  қалыптасады. Қалған көмірсутектерді спектрлері талдау  $\pi$  қалыптастыру көрсетеді - және  $\sigma$ -байлап формалары.

**Кілт сөздер:** көмірсутек, адсорбция, талдау, спектр, катализ, металл, сутегіMussaev Dj., Mussaeva S.D.,

Beisekova P.D.

**Influence of the nature of the metal and C<sub>6</sub> - cyclic hydrocarbons in the form of adsorption**

**Summary.** The article presents the spectra of hydrocarbons adsorbed on platinum catalyst. In the adsorption of aromatic hydrocarbons are found in the spectrum of narrow authorized pp in the region 3025-3055 cm-1. Consequently, in this case formed  $\pi$ -adsorbirivannyye form. Analysis of the spectra of the remaining hydrocarbons indicates the formation of a  $\pi$  -, and  $\sigma$ -bound forms.

**Key words:** hydrocarbon, adsorption, analysis, spectrum, catalysis, metal, hydrogen.

УДК 547.362

**Б.О. Минбаев, З.М. Егембердиева**

(Казахский национальный исследовательский технический университет им.К.И. Сатпаева  
Алматы, Республика Казахстан, e-mail:bominbayev@mail.ru)

**О РЕАКЦИЯХ СОЧЕТАНИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВ**

**Аннотация:** Обобщены результаты появившихся в последние годы исследований в области реакции сочетания терминальных ацетиленов типа Соногаширы и Сузуки, рассмотрен механизм реакции. Отмечены высокий синтетический потенциал и возможности рассматриваемых реакций.

**Ключевые слова:** терминальные ацетилены, реакции кросс-сочетания, палладиевый и медный катализаторы, палладиево-фосфиновые комплексы, реакции Сузуки и Соногаширы.

Специфика химического поведения ацетиленов обусловлена высоко энергетической тройной связью и подвижным этинильным водородом. Она определяет легкость, с которой ацетиленовые соединения вступают во многие реакции: присоединение по тройной связи (электрофильное, нуклеофильное, радикальное),  $\pi$ -комплексобразование, замещение водо-рода и т.д. В моно- и дизамещенных функционализированных ацетиленах реакционная способ-ность как тройной связи, так и этинильного водорода, очень сильно зависит от строения молекулы в целом. Это и определяет разнообразие химических превращений замещенных ацетиленов, которое так привлекает внимание химиков-синтетиков [1-4].

В области органического синтеза реакции кросс-сочетания, опосредованные переход-ными металлами в настоящее время рассматриваются как краеугольные [5-7]. Реакции, при-водящие к образованию C(sp)-C(sp<sup>2</sup>)-связи часто являются ключевыми стадиями, включен-ными в широкий диапазон органических процессов [8-9]. Среди них, реакции типа Соногаширы, которые охватывают