

М.Ж. Бүркеев¹, Е.М. Тәжбаев¹, С.Ж. Давренбеков¹, Э.М. Негим²,
 А.Т. Қажмұратова¹, Т.Ө. Хамитова¹, Л.Т. Ибраева¹, Г.Е. Қожабекова¹,
 Ж.Қ. Иманбекова¹, А.С. Шаяхметова³

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан;

²Вулверхэмптон университеті, Ұлыбритания;

³М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Петропавл, Қазақстан
 (E-mail: khamitova.t@inbox.ru)

Органикалық қосылыстардың синтезіндегі үрдіс жағдайларын модельдеу және мұндағы полимерлі комплекстердің әрекеті

Мақалада қоршаған қанықпаған полиэфирлі шайырлар мен қанықпаған карбон қышқылдары негізіндегі гидрогельдердің құрамдық мәліметтері және құрылымы электронды-расторлық микроскоп арқылы зерттеліп, оның торлы құрылымды және металл бөлшектерін орнықтыруда «нанореактор» болатыны дәлелденген. Орта факторларының, атап айтқанда, температура мен ортаның рН мәні және еріткіштердің полиэтилен-(пропилен)гликольмалеинат негізіндегі жаңа металл-полимерлі комплекстерге әсері жан-жақты қарастырылды. Жүргізілген тәжірибелер металл-полимерлі комплекстердің ісіну дәрежесіне температураның әсері мардымсыз екенін көрсетті. Аталған комплекстердің сілтілік ортада ісіну дәрежесінің жоғары мәнге ие болып, еріткіштердің полярлығы жоғарлаған сайын ісіну дәрежесі де артатындығы байқалды. Сілтілік ортада металл-полимерлі комплекстердің ісіну дәрежесінің өскені электркаталитикалық гидрлеу үрдісінде оңтайлы әсер етеді, себебі комплекстің ісіну қабілетінің жоғарлауымен субстраттың катализаторға қолжетімділігі де өседі. Диэлектрлік өтімділік пен полимерлердің ісіну дәрежелері арасында, нақтырақ айтқанда, орта полярлы ерітінділерден пиридинге қарай корреляция байқалады. Алайда ісіну дәрежесінің төмендеуінің байқалмайтындығы көрінді.

Кілт сөздер: полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, қанықпаған полиэфирлі шайырлар, катализ, нанобөлшектер, нанореактор, катализатор, металл-полимерлі комплекстер, полимерлі матрица, электркаталитикалық гидрлеу.

Кіріспе

Каталитикалық гидрлеу өндірісте де, зерттеу тәжірибелерінде де қолданыс тауып жүрген маңызды реакциялардың бірі. Соңғы жылдары ғалымдардың қызығушылығын органикалық заттардың электрхимиялық айналымдары, оның ішінде катодтағы тотықсыздану үрдістері тудырып отыр. Сонымен қатар органикалық синтезде электр тоғын қолдану экономикалық тұрғыдан тиімді екені анықталған. Аталған электркаталитикалық үрдістер атомдық-абсорбцияланған сутегі көмегімен жүргізіледі [1].

Гетероциклді қосылыстардың гидрленуіне аса маңызды көңіл бөлінеді. Атап айтқанда, пиридиннің тотықсыздануының қызығушылық тудыруы пиридиндік цикл туындыларының алколоидтар, жансыздандыру және тағы басқа заттарының синтезінде қолданылуынан болып отыр.

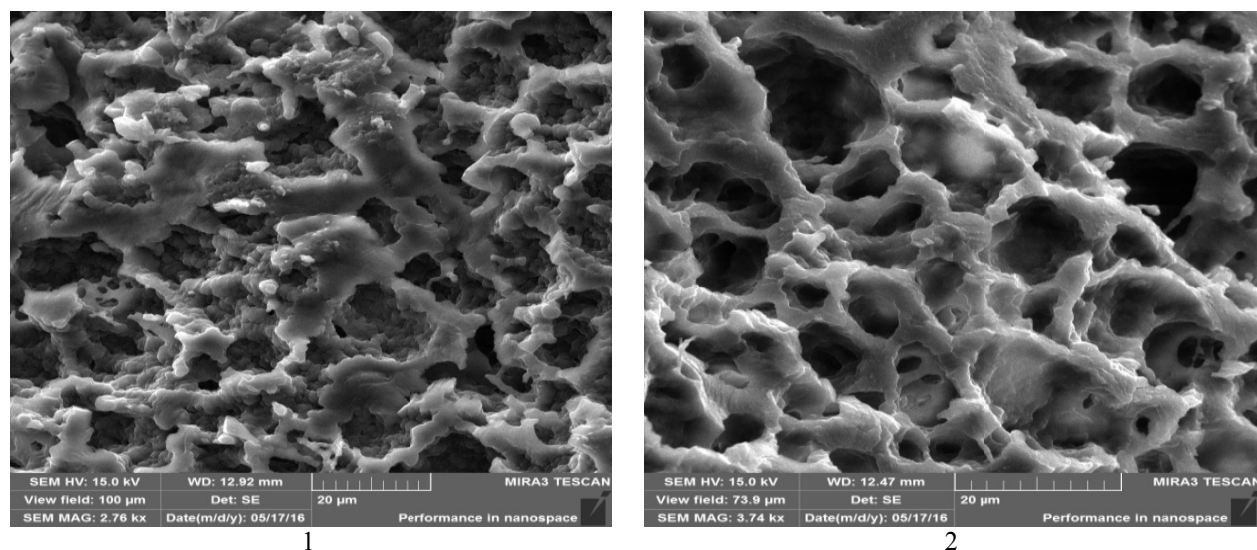
Гидрлеуде пайданылатын белсенді катализаторларды жасау маңызды мәселе. Өндірісте кеңінен қолданылып жүрген катализаторлардың кемшілігі — нақты беттік ауданының төмендігі. Сондықтан қазіргі уақытта наноөлшемді катализаторлар бірегей туындыларға айналып отыр. Нанобөлшектерді тасымалдаушы және тұрақтандырғыш ретінде полимерлер қолданылады. Металл-полимерлі нанокөмірлер металдар мен полимерлердің ерекше қасиеттерін өз бойынан көрсетеді [2–4].

Аталған реакторларды алудағы тиімді материалдардың алдыңғы қатарын тор құрылымды, су сіңіруге және ұстап тұруға бейімді полимерлі гидрогельдер алады. Сонымен қатар аталған гидрогельдер қоршаған орта өзгерістеріне жоғары сезімталдық көрсететіндіктен, ғылым мен техниканың әр саласында қолданыс тауып отыр [5, 6].

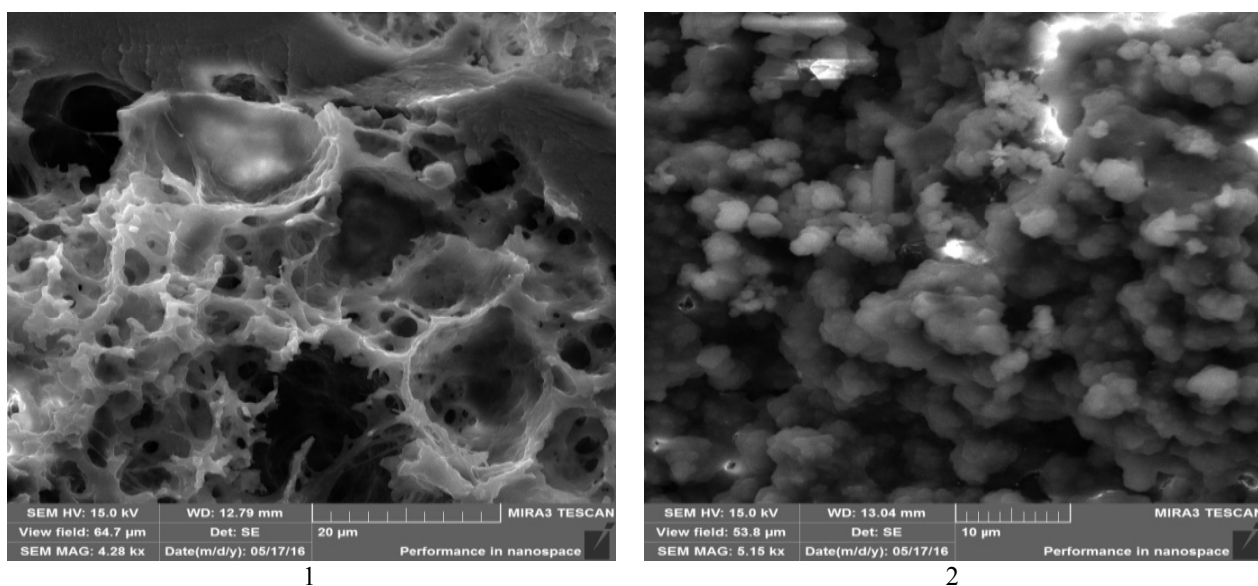
Тәжірибелік бөлім

Қанықпаған полиэфирлі шайырлардың қасиеттері мен олардың негізіндегі гидрогельдер металл нанобөлшектерінің арзан және қолжетімді тасымалдаушы екендігі [7, 8] жұмыстарында анықталған. Шайырлардың құрамына сополимеризация әдісімен енгізілген карбон қышқылдары (АҚ және МАҚ) алынған жаңа гельдерге сіңіруші қасиет беретіндігі алдыңғы жұмыстарда қарастырылған.

Алынған гидрогельдердің құрамдық мәліметтері және құрылымы электронды-расторлық микроскоп арқылы зерттеліп, оның торлы құрылымды және металл бөлшектерін орнықтыруда «нанореактор» болатыны дәлелденді (1, 2-сур.) [9].



1-сурет. *n*-ЭГМ: АҚ (1) және МАҚ (2) сополимерлерінің электронды-расторлық микроскоптық бейнелері



2-сурет. *n*-ПГМ:АҚ (1) және МАҚ (2) сополимерлерінің электронды-расторлық микроскоптық бейнелері

Жұмыстарымыздың жалғасы ретінде [10] полиэтилен- және полипропиленгликольмалеинат (*n*-ПГМ) пен акрил қышқылы (АҚ) және метакрил қышқылы (МАҚ) гидрогельдері негізіндегі жаңа металл-полимерлі комплекстер (МПК) алынған.

Зерттеу жұмыстары алынған металл-полимерлі комплекстердің қасиеттерін кеңінен зерттеумен және оларды органикалық қосылыстарды алуда қолданумен жалғасын тапты.

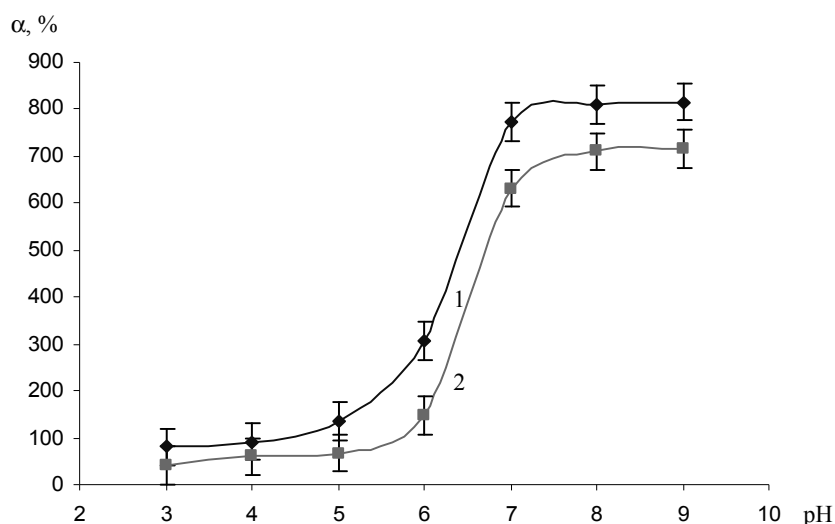
Бұл мақалада қоршаған орта факторларының, атап айтқанда, температура, ортаның рН мәнінің жаңа металл-полимерлі комплекстерге әсері қарастырылады. Температура МПК-дің әрекетіне едеуір әсер ететін факторлардың бірі. Электрокатализ үрдісінде каталитикалық ұяшықтағы ерітінділер бөлме температурасынан жоғары қыздырылады. Осыған орай ісінген МПК-ге температураның әсері зерттелді. Төмендегі 1-кестеден температураның жоғарлауымен МПК-тің ісіну дәрежесі аса өзгермейтіні көрінді.

Металл-полимерлі комплекстердің ісіну дәрежесіне температураның әсері

<i>n</i> -ЭГМ-АҚ негізіндегі МПК				
Температура, °С	25	30	35	40
α , %	845	847	850	910
	864	868	869	901
	836	844	846	903
Орташа көрсеткіш	848±16	853±15	855±14	905±5
<i>n</i> -ЭГМ-МАҚ негізіндегі МПК				
Температура, °С	25	30	35	40
α , %	650	654	657	690
	663	667	677	704
	642	651	669	705
Орташа көрсеткіш	652±11	657±10	668±1	701±4
<i>n</i> -ПГМ-АҚ негізіндегі МПК				
Температура, °С	25	30	35	40
α , %	726	731	746	800
	733	742	759	802
	718	722	737	806
Орташа көрсеткіш	726±7	732±10	747±12	803±2
<i>n</i> -ПГМ-МАҚ негізіндегі МПК				
Температура, °С	25	30	35	40
α , %	610	625	636	672
	624	633	648	651
	609	617	623	680
Орташа көрсеткіш	614±10	625±8	636±12	668±12

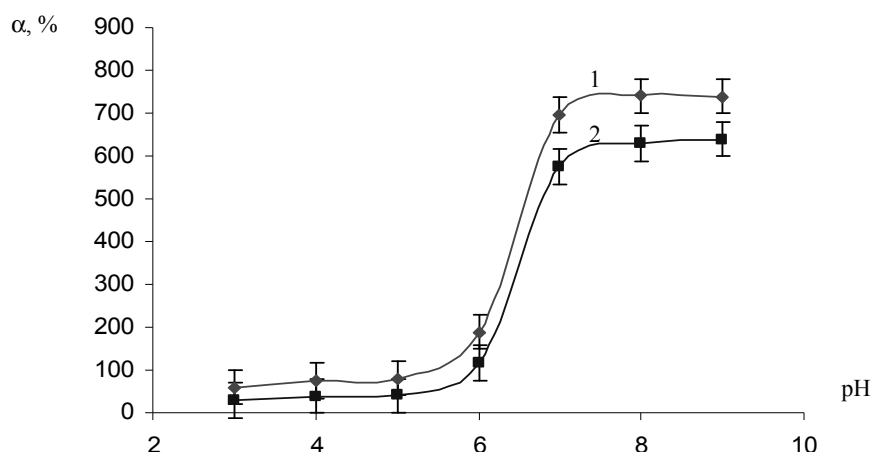
Жоғарыда көрсетілген кесте мәліметтерінен МПК-тің ісіну дәрежесіне температураның әсері мардымсыз екенін байқауға болады. Алайда гель көлемінің аздап өзгергені көрінді. Бұл көрініс полимерлі гель көлеміндегі металл бөлшектерінің каталитикалық белсенділігіне синергетикалық әсер көрсетуі мүмкін.

Үрдіс кезінде ортаның рН көрсеткіші де өзгеріске ұшырайды, себебі гидрлеу сілтілік ортада өтеді. Сондықтан МПК-ң ісінуіне ортаның рН әсерін зерттедік (3, 4-сур.).



Сополимерлердің құрамы, сәйкесінше *n*-ЭГМ: 1 — АҚ 22,8:77,2 мас. %; 2 — МАҚ 29,2:70,8 мас. %

3-сурет. МПК-ның ісінуіне ортаның рН әсері



Сополимерлердің құрамы, сәйкесінше *n*-ПГМ: 1 — АК 22,8:77,2 мас.%; 2 — МАК 29,2:70,8 мас.%

4-сурет. МПК-ның ісінуіне ортаның pH әсері

Тәжірибелік мәліметтерден (сур. 3, 4) қисықтардың қанықпаған полиэфирлі шайырлар негізіндегі гидрогельдердің ісіну заңдылығына ұқсас екенін байқауға болады. Сілтілік ортада МПК-тің ісіну дәрежесінің жоғары болуы электркаталитикалық гидрлеу үрдісінде оңтайлы нәтиже береді, себебі комплекстің ісіну қабілетінің жоғарлауымен субстраттың катализаторға қолжетімділігі де өседі.

Зерттеулеріміз еріткіш табиғатының МПК-тің ісіну дәрежесіне әсерін зерттеумен жалғасты. Еріткіштің полярлығы ұлғайған сайын ондағы полимер мен МПК соғұрлым жақсы ісінеді. Физикалық сипаттамалардан диэлектрлік өткізгіштік ерітіндінің полярлығы бастапқы маңыздылықта болады (2-кесте) [11].

2 - кесте

Металл-полимерлі комплекстердің ісіну дәрежесіне еріткіштердің әсері

Еріткіш	Диэлектрлік өтімділік, ε	Дипольдік сәт, μ	Донорлық мән	Акцепторлық мән	α, %			
					1	2	3	4
Су	78,5	1,8	18	54,8	845	650	726	610
ДМСО	48,9	3,9	28,9	19,3	768	543	623	432
ДМФА	36,7	3,8	26,6	16,0	756	539	599	445
Этанол	24,3	1,7	19,6	37,9	566	365	278	189
Ацетон	20,7	2,7	17,0	12,5	214	198	123	87
Пиридин	12,3	2,2	33,1	14,2	132	111	96	65

Ескерту. 1 — *n*-ЭГМ:АК; 2 — *n*-ЭГМ:МАК; 3 — *n*-ПГМ:АК; 4 — *n*-ПГМ:МАК.

Диэлектрлік өтімділік пен полимерлердің ісіну дәрежелері арасында, нақтырақ айтқанда, орта полярлы ерітінділерден пиридинге қарай корреляция байқалады. Алайда ісіну дәрежесінің төмендеуі байқалмайды.

Пиридиннің әлсіз негізге жататынын ($K_n=1.7 \cdot 10^{-9}$) атап өткен жөн. Пиридиннің химиялық қасиеттерін ескере отырып, оның донорлы еріткіштерге жататынын және бұның, өз кезегінде, сулы-пиридинді ортада полиэлектролиттердің (*n*-ЭГМ, *n*-ПГМ пен АК, МАК сополимерлері) ісіну дәрежесіне әсер ететінін атап өткен жөн. Сонымен қатар пиридинді гидрлеу кезінде күшті негізге жататын пиридин түзіледі. Зерттелген электркаталитикалық жүйе үшін органикалық ерітінділердің 0,5 об.% дейінгі аралықта полимердің ісіну дәрежесі бірқалыпты болатындығын ескерген жөн. Бізге қажетті үрдіс жағдайында ерітіндідегі пиридиннің мөлшері 0,3 об.%-тен аспайды және пиридин:су қатынасы тек қана азая береді.

Қорытынды

Осылайша, жүргізілген тәжірибелер нәтижесі металл-полимерлі комплекстердің ісіну дәрежесіне температураның ықпалы мардымсыз екенін көрсетеді. Полиэтилен(пропилен)гликольмалеинат негізіндегі жаңа металл-полимерлі комплекстер сілтілік ортада ісіну дәрежесінің жоғары мәнге ие болып, еріткіштердің полярлығы өскен сайын ісіну дәрежесі де артатындығы байқалады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений (орбитальное моделирование) / И.В. Кириллос. — Алма-Ата: Наука, 1990. — 167 с.
- 2 Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные наноккомпозиты / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. — М.: Наука, 2015. — 494 с.
- 3 Яштулов Н.А. Синтез и электрохимические характеристики полимерных биметаллических нанокатализаторов Pt-Pd / Н.А. Яштулов, М.В. Лебедева, В.Р. Флид // Изв. РАН. Сер. хим. — 2015. — Т. 64, № 8. — С. 1837–1841.
- 4 Wilcoxon J.P. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters / J.P. Wilcoxon, B.L. Abrams // Chem. Soc. Rev. — 2006. — Vol. 35. — P. 1162–1194.
- 5 Komori T. On Tanaka – Fillmore's kinetics swelling of gels / T. Komori, R. Sakamoto // Colloid and Polym. Sci. — 1989. — Vol. 267, No. 2. — P. 179–183.
- 6 Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели / О.Е. Филиппова // Высокомолек. соед. Сер. С. — 2000. — Т. 42, № 12. — С. 2328–2352.
- 7 Tazhbaev E.M. Hydrogels of copolymers of β -vinylxyethylamide of acrylic acid with unsaturated carboxylic acids / E.M. Tazhbaev, M.Zh. Burkeev, A.T. Kazhmuratova, L.M. Sugralina, L.Zh. Zhaparova // Polymer Science. Ser. B. — 2007. — Vol. 49, No. 3–4. — P. 257–260.
- 8 Буркеев М.Ж. Синтез и исследование терполимеров полиэтиленгликольмалеината с некоторыми ионогенными сомономерами / М.Ж. Буркеев, А.К. Магзумова, Е.М. Тажбаев и др. // Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах: материалы Всерос. науч.-метод. конф. (17–18 мая 2012). Санкт-Петербург. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — Т. 3. — С. 29.
- 9 Tazhbayev Ye.M. Creation of a polymeric matrix on the basis of polyester resins for an immobilization of metals nanoparticles / Ye.M. Tazhbayev, A.T. Kazhmuratova, T.S. Zhmagaliev, Zh.A. Tolendi, G.U. Kozhabekova // Bulletin of the Karaganda University. Series Chemistry. — 2016. — No. 3. — P. 55–59.
- 10 Буркеев М.Ж. Исследование каталитической активности полимер-иммобилизованных наноразмерных частиц кобальта / М.Ж. Буркеев, Е.М. Тажбаев и др. // Новости науки Казахстана. — 2016. — Т. 130, № 4. — С. 26–37.
- 11 Москва В.В. Растворители в органической химии / В.В. Москва // Соросовский образовательный журн. — 1999. — № 4. — С. 44–50.

М.Ж. Буркеев, Е.М. Тажбаев, С.Ж. Давренбеков, Э.М. Негим,
А.Т. Кажмуратова, Т.О. Хамитова, Л.Т. Ибраева, Г.Е. Кожабекова,
Ж.К. Иманбекова, А.С. Шаяхметова

Моделирование условий реакции синтеза органических соединений и поведения в этих условиях полимерного комплекса

Структура и состав гидрогелей на основе ненасыщенных полиэфирных смол с ненасыщенными карбоновыми кислотами были изучены на электронно-растровом микроскопе. Доказаны их пористая структура и использование их в качестве матрицы для иммобилизации частиц металла. Далее приведены результаты влияния таких внешних факторов, как температура, pH среды и природа растворителей на новые металл-полимерные комплексы на основе полиэтилен-(пропилен)гликольмалеинатов. Экспериментальные результаты показали, что влияние температуры на степень набухания металл-полимерных комплексов незначительно. Данные комплексы показывают высокую степень набухания в щелочной среде, а с увеличением полярности растворителей наблюдается возрастание степени набухания. Высокие показатели набухающей способности металл полимерного комплекса в щелочной среде положительно скажутся на результатах электрокаталитического гидрирования, так как с ростом набухающей способности МПК увеличится и доступность молекул субстрата катализатору. Наблюдается определенная корреляция между диэлектрической проницаемостью и степенью набухания полимеров, в частности, при переходе от растворителей со средней полярностью к пиридину. Однако столь значительного уменьшения степени набухания нет.

Ключевые слова: полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, ненасыщенная полиэфирная смола, катализ, наночастицы, нанореактор, катализатор, металл-полимерный комплекс, полимерная матрица, электрокаталитическое гидрирование.

M.Zh. Burkeev, E.M. Tazhbaev, S.Zh.Davrenbekov, E.M. Negim,
A.T. Kazhmuratova, T.O. Khamitova, L.T. Ibrayeva, G.E. Kozhabekova,
Zh.K. Imanbekova, A.S. Shaiahmetova

Simulation of the synthesis reaction conditions of organic compounds and the behavior of the polymer complex under these conditions

The structure and composition of the hydrogels on the basis on unsaturated polyester resins with unsaturated carboxylic acids have been studied by scanning electron microscope. It was proved that their porous structure and their use as a matrix for immobilization of the metal particles. The results of the influence of external factors such as temperature, pH and the nature of the solvent on the new metal-polymer complexes on the basis of polyethylene (propylene) glycol maleate are shown in the article. The experimental data showed that the effect of temperature on the degree of swelling of the polymer-metal complexes are insignificant. These complexes exhibit a high degree of swelling in alkaline medium, and with increasing solvent polarity increase the degree of swelling is observed. High indexes of swelling ability of metal-polymeric complex in an alkaline medium have a positive impact on the results of the electrocatalytic hydrogenation, as with increasing swelling ability of MPC availability of substrate molecular to catalyst increases. There is a definite correlation between the dielectric constant and the degree of polymers swelling, in particular during the transition from solvents with an average polarity to pyridine. However, there is not such a significant reduction in the swelling degree.

Keywords: poly (ethylene glycol maleate), poly (propylene glycol maleate), unsaturated polyester resins, catalysis, nanoparticles, nanoreactor, catalyst, metal-polymeric complex, polymer matrix, electrocatalytic hydrogenation.

References

- 1 Kirilyus, I.V. (1990). *Ehlektrokataliticheskoe hidrirovaniye orhanicheskikh soedinenii (orbitalnoie modelirovaniye)*. [Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds (orbital design)]. Alma-Ata: Nauka [in Russian].
- 2 Pomogailo, A.D., & Dzhardimalieva, G.I. (2015). *Metallopolimernyye gibridnyye nanokompozity [Metal-polymer hybrid nanocomposites]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- 3 Yashtulov, N.A., Lebedeva, M.V., & Flid, V.R. (2015). Sintez i elektrokhimicheskie kharakteristiki polimernykh bimetallicheskiykh nanokatalizatorov Pt-Pd [Synthesis and electrochemical characteristics of polymeric bimetallic nanocatalysts Pt-Pd] *Izvestiia RAN. Seriya Khimiya — Russian Chemical Bulletin*, 64, 8, 1837–1841 [in Russian].
- 4 Wilcoxon, J.P., & Abrams, B.L. (2006). Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1162–1194.
- 5 Komori, T., & Sakamoto, R. (1989). On Tanaka – Fillmore’s kinetics swelling of gels. *Colloid and Polym. Sci.*, 267, 2, 179–183.
- 6 Filippova, O.E. (2000). «Vospriimchivye» polimernyye geli [«Receptive» polymeric gels]. *Vysokomolekuliarnyye soedineniya. Seriya C — High-molecular compounds. Series C*, 42, 12, 2328–2352 [in Russian].
- 7 Tazhbaev, E.M., Burkeev, M.Zh., Kazhmuratova, A.T., Sugralina, L.M., & Zhaparova, L.Zh. (2007). Hydrogels of copolymers of β -vinyloxyethylamide of acrylic acid with unsaturated carboxylic acids. *Polymer Science Ser. B*, 49, 3–4, 257–260 [in Russian].
- 8 Burkeev, M.Zh., Magzumova, A.K., & Tazhbaev, E.M. et al. (2012). Sintez i issledovanie terpolimerov polietilenhlikolmaleinata s nekotorymi ionohennymi somonomerami [Synthesis and study of terpolymers polyethylene glycol maleinate with some ionogenic comonomers]. Proceedings from Fundamental researches and innovations in national research universities: *Vserossiiskaya nauchno-metodicheskaya konferentsiya (17–18 maia 2012 hoda) — All-Russian Scientific Conference* (vol. 3, p. 29). Saint Petersburg: Izdatelstvo Politekhnikheskogo universiteta [in Russian].
- 9 Tazhbayev, Ye.M., Kazhmuratova, A.T., Zhmagalieva, T.S., Tolendi, Zh.A., & Kozhabekova, G.U. (2016). Creation of a polymeric matrix on the basis of polyester resins for an immobilization of metals nanoparticles. *Bulletin of the Karaganda University. Ser. Chemistry*, 3, 55–59.
- 10 Burkeev, M.Zh., & Tazhbaev, E.M., et al. (2016). Issledovanie kataliticheskoi aktivnosti polimer-immobilizovannykh nanorazmernykh chastits kobalta [Research of the catalytic activity of the polymer-immobilized of nanosized cobalt particles]. *Novosti nauki Kazakhstana. — News of Kazakhstan science*, 130, 4, 26–37 [in Russian].
- 11 Moskva, V.V. (1999) Rastvoriteli v orhanicheskoi khimii [Solvents in organic chemistry]. *Sorosovskii obrazovatelnyi zhurnal — Soros Educational Journal*, 4, 44–50 [in Russian].