

Рисунок 3. Диаграмма Nyquist образцов TNT и TNT\_LFO.

Проведённый анализ показал, что модификация нанотрубок  $\text{TiO}_2$  перовскитом  $\text{LaFeO}_3$  заметно улучшает электротранспортные характеристики композита. Для образца TNT\_LFO эффективное время жизни электронов 2,4 раза выше, чем у чистого TNT, при этом снижено омическое сопротивление 2,662 Ом. Морфологический анализ показал сохранение упорядоченной трубчатой структуры с равномерным распределением наночастиц  $\text{LaFeO}_3$ , что увеличивает активную площадь и улучшает разделение электронно-дырочных пар. Таким образом, композит TNT\_LFO обладает повышенным потенциалом для фотокаталитических и фотоэлектрохимических применений.

Список использованных литератур

9. Sari Y., Gareso P.L., Arminah B., Tahir D. A review of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for organic degradation and sustainable hydrogen energy production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 55. – P. 984–996..
10. Ma L., Tu S.X. Removal of arsenic from aqueous solution by two types of nano  $\text{TiO}_2$  crystals // *Environmental Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 19. – P. 465–472.
11. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – P. 2891–2959.
12. Li H., Zhou Y., Tu W., Ye J., Zou Z. State-of-the-art progress in diverse heterostructured photocatalysts toward promoting photocatalytic performance // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Vol. 25. – P. 998–1013.
13. Wheeler G.P., Choi K.S. Photoelectrochemical properties and stability of nanoporous p-type  $\text{LaFeO}_3$  photoelectrodes prepared by electrodeposition // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – P. 2378–2382.
14. Saumitra N.T., Meenal V.J., Priyanka S.P., Priti A.M., Sadhana S.R., Nitin K.L. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline  $\text{LaFeO}_3$  perovskite // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 10451–10456.
15. Zhang K., Sunarso J., Shao Z., Zhou W., Sun C., Wang S., Liu S. Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production // *Royal Society of Chemistry Advances*. – 2011. – Vol. 1. – P. 1661–1676.
16. Bisquert J. Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106. – P. 325–333.
17. Adachi M., Sakamoto M., Jiu J., et al. Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy. // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 13872.

ӘОК 544.18

## БИФЕНИЛДІҢ ЭЛЕКТРОНДЫ-ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ТАЛДАУ

**Кожакүлова А.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан  
**Абуляисова Л.К.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

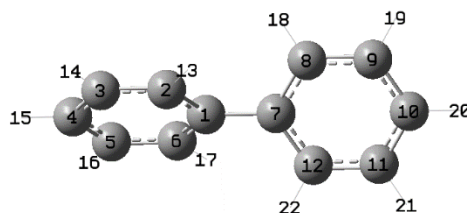
Бифенилдің химиялық тұрақтылығының, төмен құбылмалылығының және функционалдық әмбебаптығының үйлесімі оны өнеркәсіптік және химиялық зерттеулер контекстінде маңызды қосылыс етеді. Бифенил жылу тасымалдағыш және фунгицид ретінде кеңінен қолданылады. Ол ароматты сақиналарда орын басу реакциялары сияқты химиялық модификациялардан өту қабілетіне байланысты фармацевтикалық препараттарды, бояғыштарды және полимерлерді, оптикалық ағартқыштарды, өсімдіктерді қорғау құралдарын қоса алғанда, күрделі органикалық қосылыстардың синтезінде прекурсор ретінде қызмет етеді. Бифенил конъюгацияланған ароматты қосылыстарды, полихлорланған бифенилдерді (ПХБ) - қоршаған ортаны ластаушы улы заттарды - және арнайы оптикалық, электронды және құрылымдық қасиеттері бар материалдарды зерттеудің үлгі жүйесі ретінде қарастырылады.

Спектроскопия (IR, UV-Vis, NMR), рентгендік дифракциялық талдау немесе термодинамикалық өлшемдер сияқты эксперименттік тәсілдер бифенилдің қасиеттері туралы құнды ақпарат береді, бірақ елеулі кемшіліктері бар, мысалы, эксперименттер байқалған қасиеттерді ғана сипаттай алады, бірақ жаңа орынбасылған бифенилдер үшін *априори* оларды болжай алмайды, бұл материалды жобалау үшін маңызды (мысалы, OLED дисплейлерінде немесе сұйық кристалдарда). Осындай шектеулер терең түсіну үшін эксперименттерді жеткіліксіз етеді, әсіресе егжей-тегжейлі атом-электрондық деңгей қажет болғанда.

Кванттық-химиялық әдістер (*ab initio*, DFT, жартылай эмпирикалық) физикалық синтезсіз, кванттық механиканың іргелі принциптеріне негізделген қосылыстардың қасиеттерін модельдеуге мүмкіндік береді. Бифенилді алатын болсақ, кванттық-химиялық есептеулер эксперименттерді толықтырып қана қоймайды, сонымен қатар бифенилдің қасиеттерін болжау, оңтайландыру және қауіпсіз зерттеу үшін, әсіресе тұрақты органикалық ластағыштар немесе функционалды материалдар ретінде оның туындылары контекстінде өте маңызды. Оларсыз бұл салалардағы ілгерілеу айтарлықтай баяулайды.

Осы жұмыста бифенил молекуласының үлгісі GaussView 6.0 компьютерлік визуализатор-программасы [1] көмегімен құрастырылды және GAUSSIAN16 программалық пакетінің негізінде кванттық-химиялық есептеулер жүргізілді [2]. DFT теориясындағы B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) функционалы және атомдық орбитальдардың әр түрлі базистік жиынтықтары арқылы аталған зат молекуласының кеңістіктік құрылымы оңтайландырылды және физика-химиялық қасиеттері есептелінді. Қолданылған базистік жиынтықтар Попл базистері 6-31G, 6-31G(*d*) немесе 6-31G\*, 6-31G(*d, p*) немесе 6-31G\*\*, 6-311G және Даннинг сс-pVDZ базистері болып табылады [2].

Төменде бифенилдің оңтайландырылған молекулалық үлгісі көрсетілген (сурет 1). Келтірілген оптимизацияланған конфигурация энергиясы ең аз молекуланың негізгі электрондық күйіне сәйкес келеді. Оның стационарлық нүктеге, яғни минимумға, сай болуы тербелмелі талдау көмегімен анықталды.



Сурет 1 – Бифенил молекуласының құрылымы және атомдық реттік нөмірлері

#### Энергия есептеуінің нәтижелері

Бифенил молекуласының базиске байланысты есептелінген толық электрондық энергия және нөлдік тербелістердің энергиясы келесі кестеде берілген (1 кесте). Кестеден көріп тұрғанымыздай, бифенил молекуласының энергияларына базистік жиынның әсерін байқауға болады. Тығыздық функционалы әдісі бойынша базис үлкейген сайын толық энергиялары төмендейді, яғни неғұрлым теріс болады. Бұл энергияның абсолюттік мәні артады. Ал, нөлдік тербелістердің энергиясы, керісінше, азайып тұрады.

Кесте 1 - Базистік жиынға байланысты толық энергия мен нөлдік тербелістер энергиясының салыстырылуы (DFT әдістері)

| Есептеу деңгейі            | $E_{\text{толық}}$ , а.б.* | $\Delta E$ , кДж/моль | $E_{\text{нөлдік}}$ , а.б. |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| B3LYP/6-31G                | - 463.204522               | 0.0                   | 0.183922                   |
| B3LYP/6-31G( <i>d</i> )    | - 463.306066               | 266.58                | 0.181965                   |
| B3LYP/6-31G( <i>d, p</i> ) | - 463.321928               | 308.23                | 0.181718                   |
| B3LYP/6-311G               | - 463.299306               | 248.84                | 0.182450                   |
| B3LYP/сс-pVDZ              | - 463.333560               | 338.76                | 0.181130                   |

\*1 а.б. (энергияның атомдық бірлігі немесе Хартри) = 2625,3 кДж/моль.

Қарастырылған қатарда *triple-zeta* базисі (6-311G) екі энергия түрі бойынша 6-31G базисінен кейін тұруы керек, сонда жаңа қатарда энергиялардың өзгеруі монотонды түрде байқалады. Нөлдік тербелістердің энергиясы, ол: 0 К температурадағы әлі байқалатын тербелістердің энергиясы болып табылады, яғни өте төмен температурада да бөлшектердің тербелуі үзілмейді дегенді білдіреді.

DFT есептеуі бойынша екі базис (бірінші мен соңғы) арасында бифенил молекуласы үшін энергиялар айырымы 338.76 кДж/моль-ге тең, яғни соңғы жиын басқа базистерге қарағанда молекуланың энергиясын анықтау үшін тиімділеу болып келеді, яғни сс-pVDZ базисінің дәлдігі әлдеқайда жоғарылау. Бұның себебі электрондық корреляцияны жақсы ескертуінде.

#### Құрылымдық нәтижелер

Бифенил эксперименталды түрде көп зерттелген. Кристалдағы оның молекуласы жазықтық, ал газ фазасында және изотропты ерітіндіде ол жазықтық емес – фенил сақиналары сәйкесінше 40-45 және 30° бұрышта орналасқан [3]. Бұл кристалдағы молекулааралық күштердің байланыс ұзындықтары мен валенттілік бұрыштарын аздап өзгертетінімен түсіндіріледі, бірақ ішкі айналу бұрыштарына айтарлықтай әсер етуі мүмкін - молекуланы газ немесе сұйық фазада тұрақты емес конформацияны алуға мәжбүр етеді. Осы мәліметтермен біз газдық фазада есептеген мәндерді салыстырсақ, сәйкестігін байқап отырамыз және ең жақын мәнді беретін 6-311G базисі (кесте 2).

Кесте 2 - Базистік жиынға байланысты бифенилдегі фенил сақиналарының арасындағы бұрыш (DFT/B3LYP әдісі)

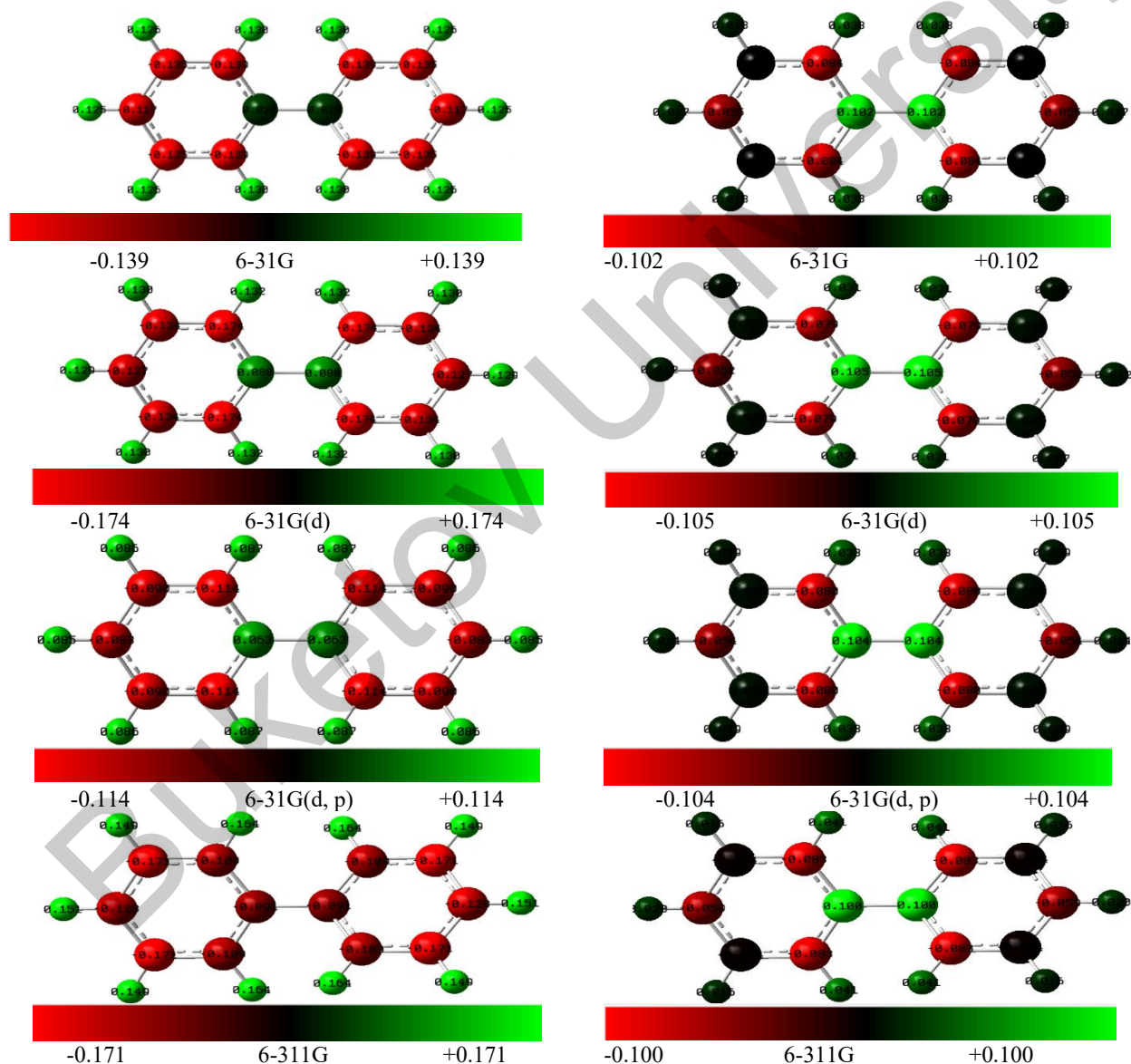
| Ішкі айналу бұрышы   | 6-31G  | 6-31G( <i>d</i> ) | 6-31G( <i>d, p</i> ) | 6-311G | сс-pVDZ |
|----------------------|--------|-------------------|----------------------|--------|---------|
| $\varphi$ (C2C1C7C8) | -37.37 | -38.19            | -38.21               | -40.53 | -38.88  |

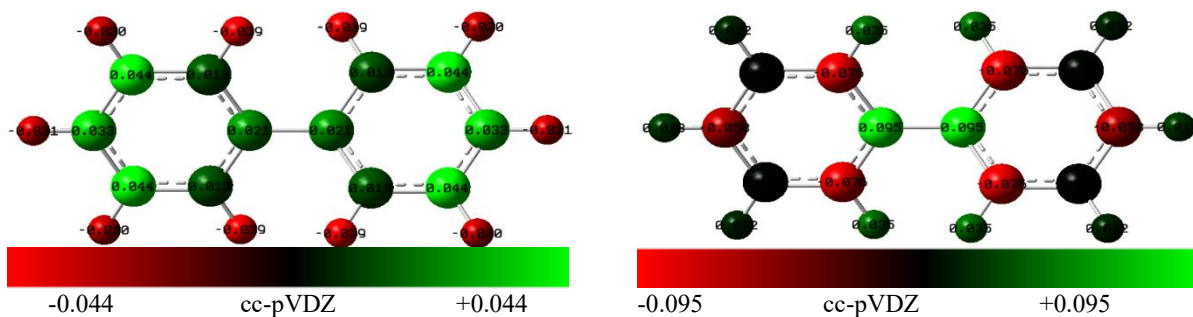
Сонымен, құрылымдық, не геометриялық параметрлерді қарастырып, базистік жиынның әсер тигізетінін және тәжірибелік мәндермен сәйкестігі байқалатынын айтуға болады.

### Электрондық қасиеттер

Бифенил молекуласы симметриялы болып табылатындықтан, оның диполь моменті жоқ, яғни нөлге тең, сондықтан компоненттері де нөл мәнді. Диполь моменті негізі заттардың реакциялық қабілетін, сонымен қатар еріткіштердегі ерігіштігін көрсетеді. Бифенил полюсті емес молекула болғандықтан, ол полюсті емес еріткіштерде еруі керек. Шынында, ол суда ерімейді. Дегенмен, диполь моменті нөлге тең болса да, молекуланың құраушы атомдарында электрондық заряд пайда болады. Келесі суретте (2-сурет) екі кең таралған әдіс (Малликен және АРТ (АПТ-атомдық полюсті тензор)) бойынша алынған атомдық зарядтардың таралуы көрсетілген. Сол суретте әрбір базистік жиынтық үшін екі түрлі атомдық зарядтар салыстырылуда. Теріс зарядты атомдар қызыл түсті, ал оң зарядталған атомдар жасыл түспен көрсетілген. Олардың ішінде қою жасыл болса, атомның заряды үлкен «+» зарядына ие, керісінше, қоңыр қызыл түсі атомның үлкен теріс зарядын көрсетеді.

Көзге түсетін ерекшелік, ол: Малликен зарядтарының (сол жақта) интервалдары әрбір базис үшін әр түрлі, ал АРТ зарядтарының (оң жақта) мәндері өзара жақын облыста жатыр. Қарастырылып отырған базистер үшін молекуладағы АРТ зарядтарының таралуы біркелкі: екі сақинаны байланыстыратын көміртегі атомдары және сарғылт үшбұрышта жатқан С-лар оң зарядты, олармен тікелей байланысқан және қарама-қарсы орналасқан С атомдары теріс зарядталған, сутегі атомдары оң зарядталған, бірақ шетте тұрған Н-тардың зарядтары өте аз.





Сурет 2 - Бифенил молекуласындағы атомдық зарядтардың таралуы (DFT/B3LYP әдісі)

Малликен зарядтары 6-31G, 6-31G(d) мен 6-31G(d, p) базистерінде ұқсас: екі фенилдің арасындағы C атомдары оң, басқалары теріс зарядқа ие, бірақ бірінші базисте көпірше атомдарының оң зарядтары ең үлкен. Келесі 6-311G базисінде барлық қанқа атомдары теріс, ал cc-pVDZ-те, керісінше, олардың барлығы оң зарядталған. Негізі *para*-орынбасушы (бізде ол екінші фенил сақинасы) бензол сақинасын активтендіру немесе дезактивтендіруі керек. Малликен зарядтары бойынша екі құбылыс байқалып отыр, ал АПТ зарядтарының талдауы бойынша тек активтендіру пайда болады. Сол себептен АПТ зарядтары сенімділеу. Бифенилдің физика-химиялық қасиеттері бойынша екі базис 6-311G мен cc-pVDZ ерекше нәтижелерді берді. Сондай тенденцияны басқа да молекулалық сипаттамалар көрсетті.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Dennington II R.D., Keith T.A. and Millam J.M., GaussView, Version 6.0. Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2016.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 16, Revision A.03, Wallingford: CT, 2016.
3. Дашевский В.Г. Органикалық молекулалардың конформациялық талдауы. – 1-ші бас. - М.: Химия, 1982. - 272 б.

ӘӨЖ 628.316.12

## АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ФЛОКУЛЯНТТАРДЫ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ТАЗАЛАУ

**Қозыбаев А.Қ.,** Алматы технологиялық университеті, Алматы қ., Қазақстан  
**Алимкулова Ж.Д.,** Алматы технологиялық университеті, Алматы қ., Қазақстан

Өнеркәсіптің нақты ағынды суларында, әдетте, қоспалардың барлық төрт тобы бар [1,2] олар физикалық-химиялық және басқа әдістерді қолдану арқылы жүріс-тұрыс кезінде пайда болуы мүмкін. Ластанған өнеркәсіптік ағынды суларды тазартудың әмбебап әдісі, ол қазіргі заманғы өндіріс сұраныстарына жауап береді. Осы немесе басқа әдістер кез-келген мәселені шешуге мүмкіндік береді және оларды біріктіру арқылы ғана тазарту дәрежесіне қол жеткізуге болады.

Қарастырылған барлық әдістердің ішінде жүйенің бос беттік энергиясының төмендеуімен бірге жүретін және қол жетімді механикалық әдістерді қолдана отырып, қоспаларды фаза ретінде шығаруға мүмкіндік беретін флокуляция сияқты әдістерді қолдану энергетикалық тұрғыдан тиімді: тұндыру, центрифугалау және басқалар [2,3,4]. Флокуляция әдістері ағынды суларды тоқтатылған заттардан жергілікті тазарту үшін кеңінен қолданылады.

Осылайша, біз синтетикалық полимераунифлоктың флокуляциялық қабілетіне және жаңа синтезделген Н-АМС-и-ПАА, ВЭМЭА-К-АМС, ВЭМЭА-Na-АМС сополимерлеріне зерттеулер жүргіздік.

Негізгі объект ретінде шұжық дайындайтын зауыттардың сарқынды сулары таңдалды.

Шұжық зауытының негізгі ағызу ластағыштары-тұндыру қиын және аздап қозғалғанда оңай көтеріліп, сүзгі материалының тесіктерін тез бітеп, оларды сүзуді қиындататын әр түрлі дисперсиялы аспалы бөлшектер. Сондықтан, бұл жағдайда флокуляция әдісін қолдану сүзу процесін күшейтуге мүмкіндік береді.

Кесте 1 - Шұжық зауытының ағынды суларының бастапқы құрамы

| Тазартуға дейінгі аниондардың құрамы | Иондар саны, мг/л |
|--------------------------------------|-------------------|
| Cl <sup>-</sup>                      | 925,9             |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>        | 26,6              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>         | 11,8              |
| PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>        | 30,1              |