

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 5 – 11

**IMMOBILIZED ON SILICA-ALUMINA POLYMER-FERROCYANIDE
 COMPLEXES OF COPPER AND MANGANESE
 FOR ALKANES OXIDATION UNDER MILD CONDITIONS**

A. K. Zharmagambetova¹, R. Z. Safarov²,
 A. S. Auezkhanova¹, K. S. Seitkaliyeva¹, A. S. Darmenbayeva³

¹D. Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,

²Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,

³M. Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, Kazakhstan.

E-mail: a.assemgul@mail.ru

Key words: polymer-metallic complexes, polymer-ferrocyanide complexes, oxidation, alkanes, cyclohexane.

Abstract. Fixed on the surface of the silica-alumina polymer-ferrocyanide complexes of manganese (II) and copper (II) were synthesized. The surface of the silica-alumina was modified with water-soluble nitrogen-containing polymer – polyhexamethylene guanidine (PHMG). For comparison, catalyst systems without treating the support with polymer were prepared. The developed polymer-metal complexes were tested in partial oxidation processes with hydrogen peroxide of cyclohexane and linear hydrocarbons (hexane, heptane, octane, nonane and decane) under mild conditions. It is shown that the maximum cyclohexane conversion and selectivity is attained on PHMG ferrocyanide complex of manganese (II) and copper (II), supported on the silica-alumina. Systems prepared without polymer demonstrated low catalytic activity in the decomposition reaction of hydrogen peroxide and the oxidation of cyclohexane at 40 °C and atmospheric pressure. The polymer stabilizes the active phase and promotes to the catalytic activity and stability of the developed systems in the investigated processes. The stability of the optimum Mn₂[Fe(CN)₆]-PHMG/AlSi catalyst in the oxidation reactions of alkanes under mild conditions was studied. The influence of the nature of the substrate on the number of catalytic cycles was investigated. It was found that among of linear hydrocarbons from hexane to nonane number of catalytic cycles increases markedly.

542. 943.7:546.215

**ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА АЛЮМОСИЛИКАТ
 ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
 МЕДИ И МАРГАНЦА ДЛЯ ОКСИГЕНИРОВАНИЯ АЛКАНОВ
 В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ**

А. К. Жармагамбетова¹, Р. З. Сафаров²,
 А. С. Аузеханова¹, К. С. Сейткалиева¹, А. С. Дарменбаева³

¹АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

²Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,

³Таразский государственный университет им. М. Х. Дулати, Тараз, Казахстан

Ключевые слова: полимер-металлические комплексы, полимер-ферроцианидные комплексы, окисление, алканы, циклогексан.

Аннотация. Синтезированы ферроцианидные комплексы марганца (II) и меди (II), закрепленные на поверхности алюмосиликата (AlSi). Поверхность алюмосиликата модифицировали водорастворимым азотсодержащим полимером – полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). Для сравнения были приготовлены катализитические системы без обработки носителя полимером. Полученные нанесенные полимерметаллические

комплексы были исследованы в процессах парциального окисления пероксидом водорода циклогексана и линейных углеводородов (гексана, гептана, октана, nonана и декана) в мягких условиях. Показано, что наибольшая конверсия циклогексана и селективность достигается на ПГМГ-ферроцианидном комплексе марганца (II) и меди (II), закрепленном на неорганическом сорбенте. Системы, приготовленные без полимера, показали низкую каталитическую активность в реакциях разложения пероксида водорода и окислении циклогексана при температуре 40°C и атмосферном давлении. Полимер стабилизирует активную фазу и способствует повышению каталитической активности и стабильности разработанных систем в исследованных процессах. Изучена стабильность оптимального $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатора в реакции окисления алканов в мягких условиях. Исследовано влияние природы субстрата на число каталитических циклов. Выявлено, что в ряду линейных углеводородов от гексана до nonана число каталитических циклов заметно увеличивается.

В природе в мягких условиях происходит высокоактивное и селективное окисление инертных углеводородов в присутствии ферментов. Наиболее известны ферменты метанмонооксигеназа и цитохром Р-450. Их высокая активность и селективность обуславливают перспективу создания биомиметических ферментоподобных систем [1-5]. В биомиметическом окислении алканов и циклоалканов значительные успехи были достигнуты при изучении синтетических металлопорфириновых комплексов железа и марганца [6-10]. Перспективным в создании синтетических катализаторов является создание полимерметаллических комплексов, иммобилизованных на твердые неорганические носители. При этом сохраняются как технологические параметры гетерогенных катализаторов (легкость отделения продуктов реакции, возможность регенерации и многократного использования), так и, в значительной мере, активность, присущая гомогенным системам, за счет формирования на поверхности носителей металлокомплексов с полимерными лигандами, позволяющими сохранить относительную подвижность активных центров в реакционной среде [11-22].

В данной статье приводятся результаты исследования активности и стабильности иммобилизованных на алюмосиликат полимер-модифицированных марганцевых и медных ферроцианидных комплексов в пероксидазном окислении алканов в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Для получения ферроцианидов $Mn_2[Fe(CN)_6]$ и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ мы использовали соли $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Для синтеза полимер-ферроцианидных комплексов был взят водорастворимый азотсодержащий полимер – полигексаметиленгуанидина гидрохлорид (ПГМГ). Полученные комплексы были нанесены на алюмосиликат с содержанием 40% SiO_2 (AlSi) (CONDEA Chemie, Hamburg).

При комнатной температуре и постоянном перемешивании в водную суспензию твердого носителя добавляли водный раствор полимера. Полученную смесь перемешивали в течение 2 часов. Затем медленно добавляли сначала водный раствор ферроцианида калия, а затем водный раствор сульфата марганца (либо хлорида меди). Смесь перемешивали снова в течение 3-х часов. Катализатор оставляли в маточном растворе на 17 часов. Затем трехкратно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Количество полимера для приготовления катализатора брали из расчета 1 атом переходного металла (Cu (Mn), Fe) на одно макромолекулярное звено. В результате получали порошковый катализатор светло-зеленого (Mn-содержащий) или красно-бурового (Cu-содержащий) цвета с содержанием активной фазы 3% при соотношении Cu(или Mn):Fe 1:3.

Нанесенные $Cu_2[Fe(CN)_6]/AlSi$ и $Mn_2[Fe(CN)_6]/AlSi$ катализаторы готовили методом адсорбции из расчета содержания активной фазы 3% и соотношении металлов Cu (или Mn) и Fe 1:3. В водную суспензию носителя (1г в 5мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании по каплям одновременно добавляли водные растворы ферроцианида калия (0,174 в 5 мл воды) (или 0,033г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в 5 мл воды) и хлорида железа (0,024 г в 5 мл воды). Смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки в течение 3-х часов, а затем оставлялась в маточном растворе на протяжении 17-и часов. Затем катализатор трехкратно промывали 10 мл дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали универсальную капиллярную колонку для органических соединений из меди длиной 50 м и внутренним диаметром 0,20мм. Температура термостата 90°C, испарительной камеры – 180°C, газ-носитель – гелий. Величина вводимой пробы – 0,2 мкл.

Для окисления использовали циклогексан и линейные алканы (гексан, гептан, октан, нонан и декан). Реакцию проводили в ацетонитриле. В качестве окислителя использовали 30-%-й водный раствор пероксида водорода. Концентрацию пероксида водорода определяли по показателю преломления. Реакцию окисления проводили в стеклянном термостатированном реакторе, соединенном с бюреткой.

В реактор последовательно добавляли ацетонитрил (1,2 мл), катализатор (0,03 г), субстрат (1,8 mole/l), а затем пероксид водорода ($[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ mole/l). Температура реакции 40°C, давление атмосферное. Продолжительность реакции – 240 мин для циклогексана и 360 минут для линейных углеводородов. Продукты реакции анализировали хроматографически.

При изучении стабильности катализатора окисление алкана проводили последовательно на одной и той же навеске (0,03г) катализатора до полной потери активности катализатора.

Результаты и их обсуждение

Приготовленные катализаторы исследовали в процессе разложения пероксида водорода для выяснения их пероксидазной активности и полноты разложения H_2O_2 и в реакции окисления циклогексана и октана пероксидом водорода. В присутствии полимерсодержащих катализаторов в процессе окисгенирования циклогексана в сравнении с разложением H_2O_2 выделилось меньше кислорода, что свидетельствует об его участии в образовании кислородсодержащих соединений (рисунок 1). Чем больше разница объемов кислорода, выделившегося в обоих процессах, тем большее его количество приняло участие в процессе образования продуктов окисления циклогексана, т.е. по данной величине можно, в первом приближении, оценить оксидазную активность катализаторов, которая падает в ряду: $Mn_2[Fe(CN)_6]-\Pi\Gamma\text{MG}/AlSi > Cu_2[Fe(CN)_6]-\Pi\Gamma\text{MG}/AlSi > > Cu_2[Fe(CN)_6]/AlSi > Mn_2[Fe(CN)_6]/AlSi$.

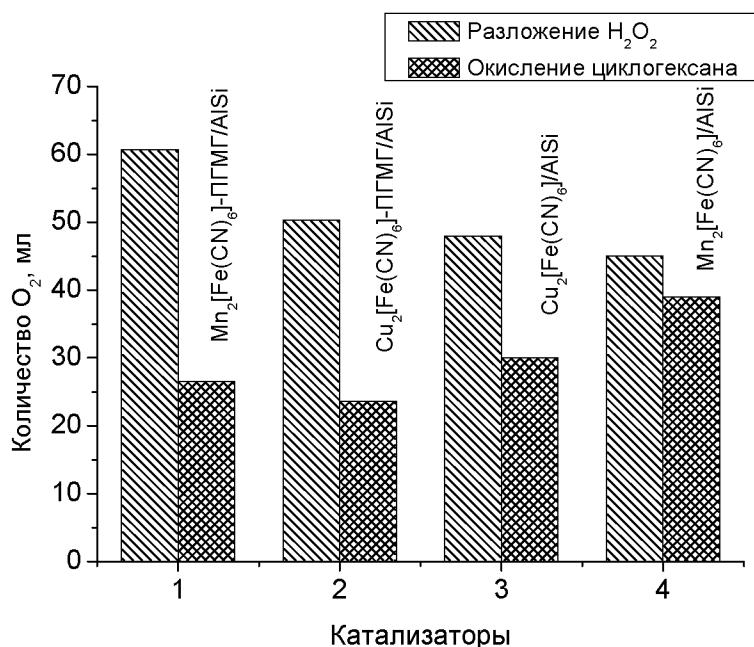


Рисунок 1 – Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на $Cu_2[Fe(CN)_6]-\Pi\Gamma\text{MG}/AlSi$ и $Mn_2[Fe(CN)_6]-\Pi\Gamma\text{MG}/AlSi$ катализаторах

Полученная закономерность согласуется с данными хроматографического анализа. Так, наибольшая конверсия циклогексана, селективность и стабильность достигается на $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализаторе (таблица 1). Следует отметить, что конверсия на модифицированных полимером биметаллических катализаторах намного выше, чем на обычных нанесенных каталитических системах. Модификация поверхности носителя азотсодержащим полимером ПГМГ приводит к значительному повышению эффективности катализатора. Полимер способствует стабилизации активной фазы, вследствие чего повышается активность катализаторов.

Таблица 1 – Окисление алканов на исследованных катализаторах.

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{kat} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $P = 1$ атм, для циклогексана 240 мин, для октана 360 мин

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %	TON
Циклогексан			
$Cu_2[Fe(CN)_6]/AlSi$	19,0	$S_{kетон} - 13,2$	100
$Mn_2[Fe(CN)_6]/AlSi$	8,1	$S_{kетон} - 80,2$	–
$Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi	37,0	$S_{kетон} - 10,0$	400
$Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi	39,3	$S_{kетон} - 82,0$	408
Октан			
$Cu_2[Fe(CN)_6]/AlSi$	1,0	$S_{\Sigma kетон} - 26,0$	–
$Mn_2[Fe(CN)_6]/AlSi$	Следы	Следы	–
$Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi	9,1	$S_{\Sigma kетон} - 68,9$	110
$Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi	16,1	$S_{\Sigma kетон} - 41,0$	140

Октан как субстрат характеризуется значительно меньшей реакционной способностью по сравнению с циклогексаном. Конверсия октана на $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi составила ~ 16%. Образцы, приготовленные без обработки носителя полимером, показали невысокую активность.

Для изучения стабильности систем на одной навеске катализатора (0,03г) проводилось окисление последовательных порций циклогексана и н-октана (таблица 1). Значение TON (число каталитических циклов на 1 атом металла) на биметаллических катализаторах, модифицированных ПГМГ, достигало 400–410.

На рисунке 2 представлены данные по исследованию стабильности наиболее активного $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатора в реакции окисления циклогексана и н-октана. При оксигенировании первых десяти порций циклогексана конверсия субстрата превышает 10% с сохранением селективности порядка 80% по циклогексанону (таблица 6). При окислении последующих порций степень превращения циклогексана постепенно снижается и падает до 2% на 19-й порции (рисунок 2). Рассчитанное количество каталитических циклов (TON) достигает 408.

В реакции окисления менее реакционноспособного октана стабильность вышеуказанного катализатора значительно ниже по сравнению с процессом оксигенирования циклогексана. При окислении второй и последующих доз данного субстрата степень превращения значительно снижается (рисунок 2). Число каталитических циклов составляет 140.

На оптимальном $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализаторе, проявившем наиболее высокую каталитическую активность и стабильность в реакциях окисления циклогексана и октана, было проведено окисление линейных углеводородов (гексан, гептан, nonan, декан).

Показано, что окисление циклогексана, гексана, гептана и октана протекает с преимущественным образованием спиртов, при увеличении длины цепи н-алкана селективность по спирту снижается (таблица 2).

Была исследована стабильность системы $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -PHMG/Siral-40 в процессах оксигенирования линейных алканов при ее многократном использовании (рисунок 3).

*1 порция субстрата составляет $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Условия опыта:
 $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л,
одна порция $[C_6H_{12}] = 2,7 \cdot 10^{-3}$,
 $m_{kat} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $P = 1$ атм,
для циклогексана 240 мин,
для октана 360 мин

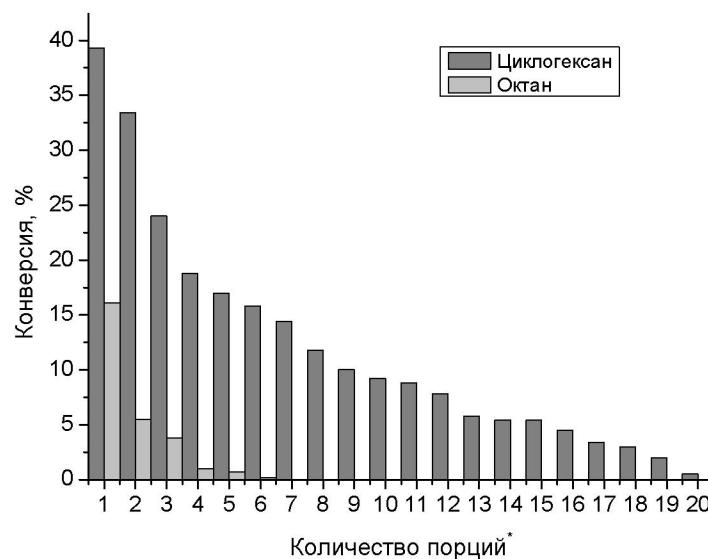


Рисунок 2 – Исследование стабильности $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатора в реакции окисления циклогексана и октана

Таблица 2 – Окисление алканов на $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{kat} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $P = 1$ атм,
для циклогексана 240 мин, для алканов 360 мин

Субстрат	Продукты реакции, %		Конверсия, %	Селективность, %
	он	ол		
Циклогексан	7,1	32,2	39,3	$S_{\Sigma ол} - 82,0$
Гексан	—	2,1	2,1	$S_{C6-ол-1} - 99,9$
Гептан	1,2	8,9	10,1	$S_{\Sigma ол} - 88,1$
Октан	6,6	9,5	16,1	$S_{\Sigma ол} - 59,0$
Нонан	25,8	5,7	31,5	$S_{\Sigma он} - 82,0$
Декан	28,0	—	28,0	$S_{\Sigma он} - 99,9$

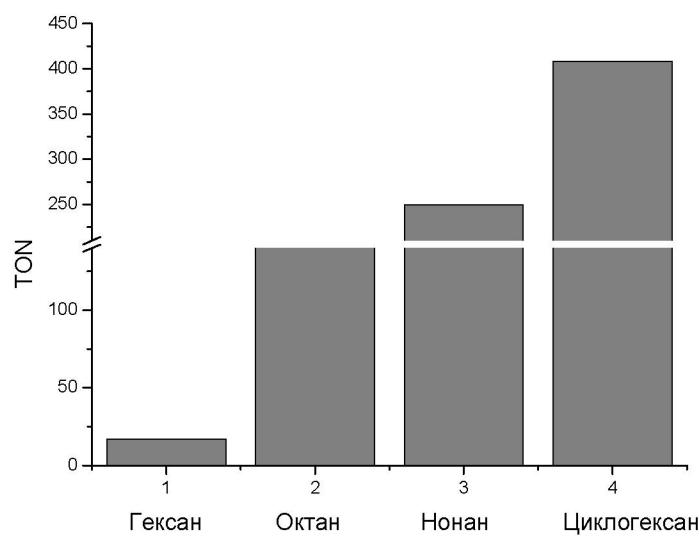


Рисунок 3 – Влияние природы субстрата на число каталитических циклов (активность катализатора)

В результате проведенных опытов было выявлено, что в ряду линейных углеводородов от гексана до нонана число катализических циклов заметно увеличивается. Максимальное значение TON достигалось при окислении циклогексана и превысило 400 циклов.

Таким образом, на свойства катализатора значительное влияние оказывают наличие полимера, функции которого заключаются в стабилизации активной фазы, и природа субстрата, т.е. длина цепи линейного углеводорода. Выявлено, что ферроцианид марганца, нанесенный на алюмосиликат, модифицированный полигексаметиленгуанидином, проявляет активность в реакции окисления не только относительно легко вступающего в реакцию циклогексана, но и трудноокисляемых н-алканов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Groves J.T. Enzymatic C-H bond activation: Using push to get pull // *Nature Chemistry*. – 2004. – Vol. 6. – P. 89-91.
[2] Hermans I., Spier E.S., Neuenschwander U., Turrà N. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges // *Top. Catal.* – 2009. – Vol. 52. – P. 1162-1174.
[3] Molinari A., Maldotti A., Bratovcic A., Magnacca G. Fe(III)-porphyrin heterogenized on MCM-41: Matrix effects on the oxidation of 1,4-pentanediol // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 161, N 1. – P. 64-69.
[4] Poltowicz J., Pamin K., Matachowski L., Serwicka E.M., Mokaya R., Xia Y., Olejniczak Z. Oxidation of cyclooctane over Mn(TMPyP) porphyrin-exchanged Al₂Si-mesoporous molecular sieves of MCM-41 and SBA-15 type // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 114, N 2-3. – P. 287-292.
[5] Rutkowska-Zbik D., Witko M., Serwicka E.M. Allylic oxidation of cyclohexene catalyzed by manganese porphyrins: DFT studies // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 169, N 1. – P. 10-15.
[6] Karasevich E.I. Biomimetic oxidation of alkanes // *Oxidation Communications*. – 2010. – Vol. 33. – P. 741-781.
[7] Moro-oka Y., Akita M. Bioinorganic Approach to Hydrocarbon Oxidation // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 41. – P. 327-338.
[8] G.B. Shul'pin C.R., Kirillova M.V., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Kudinov A.R., Pombeiro A.J.L. Decamethylosmocene-catalyzed efficient oxidation of saturated and aromatic hydrocarbons and alcohols with hydrogen peroxide in the presence of pyridine // *J. Catal.* – 2011. – Vol. 277. – P. 164-172.
[9] Ведеников А.Н. Новые реакции алканов с участием комплексов переходных металлов // Соровский образовательный журнал. – 1998. – №8. – С. 42-49.
[10] Карапевич Е.И., Карапевич Ю.К. Окисление циклоалканов пероксидом водорода в биомиметической железопорфириновой системе // Кинетика и катализ. – 2002. – № 43. – С. 23-33.
[11] Tachikawa Sh., Noguchi A., Tsuge T., Hara M., Odawara O., Wada H. Optical Properties of ZnO Nanoparticles Capped with Polymers // *Materials*. – 2011. – N 4. – P. 1132-1143.
[12] In-Yup Jeon, Jong-Beom Baek. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles // *Materials*. – 2010. – N 3. – P. 3654-3674.
[13] Gurta K.C., Sutar A.K. and Lin C.-C. Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – Vol. 253, N 13-4. – P. 1926-1946.
[14] Kucherov A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D., Koklin A.E., Kustov L.M., "Heterogenized Redox Catalysts on the Basis of the Chitosan Matrix 1 Copper Complexes" // *J. Mol. Catal.* – 2003. – Vol. 198. – P. 377-389.
[15] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Жармагамбетова А.К., Искаков, Р.М., Ибраева Ж.Е., Шмаков С.А. Полимерпротектированные наночастицы металлов. – Алматы: Print-S, 2010. – 242 с.
[16] Saluzzo C., Lamouille T., Héault D., Lemaire M. Polymer-supported catalysts: enantioselective hydrogenation and hydrogen transfer reduction // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2002. – Vol. 14, N 12. – P. 1841-4.
[17] Kaur P., Hupp J.T., Nguyen S.T. Porous Organic Polymers in Catalysis: Opportunities and Challenges // *ACS Catalysis*. – 2011. – Vol. 7, N 1. – P. 819-835.
[18] Bu F.X., Hu M., Xu L., Meng Q., Mao G.Y., Jiang D.M., Jiang J.S. Coordination polymers for catalysis: enhancement of catalytic activity through hierarchical structuring // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 62, N 50. – P. 8543-6.
[19] Clapham B., Reger T.S., Janda K.D. Polymer-supported catalysis in synthetic organic chemistry // *Tetrahedron*. – 2001. – Vol. 57. – P. 4637-4662.
[20] Song H., Rioux R. M., Hoefelmeyer J. D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P., Somorjai G.A. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties // American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128. – P. 3027-3037.
[21] Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. Clusters, surfaces, and catalysis // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2006. – Vol. 103, N 28. – P. 10577-10583.
[22] Toshima N. Polymer-Assisted Composites of Trimetallic Nanoparticles with a Three-Layered Core-Shell Structure for Catalyses // *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials Advances in Material Research*. – 2009. – Vol. 317-318. – P. 55-79.

REFERENCES

- [1] Groves J.T. *Nature Chemistry*, **2014**, 6, 89 (in Eng.).
[2] Karasevich E.I. *Oxidation Communications*, **2010**, 33, 741(in Eng.).
[2] Hermans I., Spier E.S., Neuenschwander U., Turrà N. *Top. Catal.*, **2009**, 52, 1162 (in Eng.).

- [3] Molinari A., Maldotti A., Bratovicic A., Magnacca G. *Catalysis Today*, **2011**, 161, 1, 64 (in Eng.).
[4] Połtowicz J., Pamin K., Matachowski L., Serwicka E.M., Mokaya R., Xia Y., Olejniczak Z. *Catalysis Today*, **2006**, 114, 287 (in Eng.).
[5] Rutkowska-Zbik D., Witko M., Serwicka E.M. *Catalysis Today*, **2011**, 169, 10 (in Eng.).
[6] Karasevich E.I. *Oxidation Communications*, **2010**, 33, 741 (in Eng.).
[7] Moro-oka Y., Akita M. *Catalysis Today*, **1998**, 41, 327 (in Eng.).
[8] G.B. Shul'pin C.R., Kirillova M.V., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Kudinov A.R., Pombeiro A.J.L. *J. Catal.*, **2011**, 277, 164 (in Eng.).
[9] Vedernikov A. *Soros educational journal*, **1998**, 8, 42 (in Russ.).
[10] Karasevich E.I., Karasevich Y.K. *Kinet. Katal.*, **2002**, 43, 23 (in Russ.).
[11] Tachikawa Sh., Noguchi A., Tsuge T., Hara M., Odawara O., Wada H. *Materials*, **2011**, 4, 1132 (in Eng.).
[12] Jeon I.Y., Baek J.B. *Materials*, **2010**, 3, 3654 (in Eng.).
[13] Gurta K.C., Sutar A.K., Lin C. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 13, 1926 (in Eng.).
[14] Kucherov A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D., Koklin A.E., Kustov L.M. *J Mol Catal.*, **2003**, 198, 377 (in Eng.).
[15] Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Zharmagambetova A.K., Iskakov R.M., Ibraeva Zh.E., Shmakov S.A. *Polymer-protected nanoparticles of metals*. Almaty:Print-S, 2010, 242 p. (in Russ.).
[16] Saluzzo C., Lamouille T., Héault D., Lemaire M. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2002**, 14, 1841 (in Eng.).
[17] Kaur P., Hupp J.T., Nguyen S.T. *ACS Catalysis*, **2011**, 7, 835 (in Eng.).
[18] Bu F.X., Hu M., Xu L., Meng Q., Mao G.Y., Jiang D.M., Jiang J.S. *Chemical Communications*, **2014**, 62, 50, 8543 (in Eng.).
[19] Clapham B., Reger T.S., Janda K.D. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 4637 (in Eng.).
[20] Song H., Rioux R.M., Hoefelmeyer J.D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P., Somorjai G.A. *American Chemical Society*, 2006, 128, 3027 (in Eng.).
[21] Somorjai G.A., Contreras A.M., Montano M., Rioux Robert M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2006**, 103, 28, 10577 (in Eng.).
[22] Toshima N. *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials Advances in Material Research*, 2009, 317, 55 (in Eng.).

ЖҮМСАҚ ЖАҒДАЙДА АЛКАНДАРДЫ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН АЛЮМОСИЛИКАТҚА БЕКІТІЛГЕН МЫС ПЕН МАРГАНЕЦТИҢ ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДТІ КОМПЛЕКСТЕРИ

А. К. Жармагамбетова¹, Р. З. Сафаров²,
А. С. Әуезханова¹, К. С. Сейтқалиева¹, А. С. Дәрменбаева³

¹«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институту» АҚ, Алматы, Қазақстан,

²Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар, Қазақстан,

³М. Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз, Қазақстан

Тірек сөздер: полимер-металдық комплекстер, полимер-ферроцианидті комплекстер, тотығу, алкандар, циклогексан.

Аннотация. Алюмосиликаттың бетінде бекітілген марганец (II) және мыстың (II) ферроцианидті комплекстері алынды. Алюмосиликаттың бетін суда еритін құрамында азот бар полимермен – полигексаметилен-гуанидинмен (ПГМГ) - модифицирленген. Салыстыру ушін полимері жоқ каталитикалық жүйелер дайындалды. Алынған бекітілген полимер-металдық комплекстер жұмсақ жағдайда циклогексан және сыйықты қемірсүтектердің (гексан, гептан, октан, нонан және декан) сутек асқын тотығымен парциалды тотығу процестерінде зерттелген. Циклогексанның жоғары конверсиясы және селективтілігі бейорганикалық сорбенттің бетінде бекітілген марганец (II) және мыстың (II) ПГМГ-ферроцианидті комплекс қатысында жетеді. Полимерсіз дайындалған жүйелер 40°C температурада және атмосфералық қысымда сутек асқын тотығының ыдырау және циклогексанның тотықтыру реакцияларында тәмен каталитикалық активтілік көрсетті. Полимер активті фазаны тұрактандырады және зерттелген процестерінде дайындалған катализаторлардың активтілігін және тұрактылығын жоғарлатады. Жұмсақ жағдайда алкандарды тотықтыру реакциясында оптимальды Mn₂[Fe(CN)₆]-ПГМГ/AlSi катализатордың тұрактылығы анықталды. Субстрат табигатының каталитикалық циклдерінің санына әсері зерттелді. Тізбекті қемірсүтектер қатарында гексаннан нонанға дейін каталитикалық циклдерінің саны жоғарлайды екені табылды.

Поступила 29.07.2015г.