

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**4 (412)**

**ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2015 ж.**

**ИЮЛЬ – АВГУСТ 2015 г.**

**JULY – AUGUST 2015**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі  
**М. Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Башов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

**М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

**«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

**M. Zh. Zhurinov,**  
academician of NAS RK

Editorial board:

**S.M. Adekenov**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

**V.Ye. Agabekov**, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
**ISSN 2224-5286**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky  
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

## 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. Zharmagambetova<sup>1</sup>, R. Z. Safarov<sup>2</sup>,  
A. S. Auyezkhanova<sup>1</sup>, K. S. Seitkaliyeva<sup>1</sup>, A. S. Darmenbayeva<sup>3</sup>**<sup>1</sup>D. Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,<sup>2</sup>Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,<sup>3</sup>M. 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  $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -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. Жармагамбетова<sup>1</sup>, Р. З. Сафаров<sup>2</sup>,  
А. С. Ауезханова<sup>1</sup>, К. С. Сейткалиева<sup>1</sup>, А. С. Дарменбаева<sup>3</sup>**<sup>1</sup>АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,<sup>2</sup>Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,<sup>3</sup>Таразский 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 каталитические системы без обработки носителя полимером. Полученные нанесенные полимерметаллические

комплексы были исследованы в процессах парциального окисления пероксидом водорода циклогексана и линейных углеводородов (гексана, гептана, октана, нонана 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 нонана 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 P-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 пероксидажном 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 порошок светлого-зеленого (Mn-содержащий) или красно-бурого (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 оставалась 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 0,20 мм. 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 (0,03 г) 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 окисления 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:  $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi >  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi >  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ /AlSi >  $Mn_2[Fe(CN)_6]$ /AlSi.

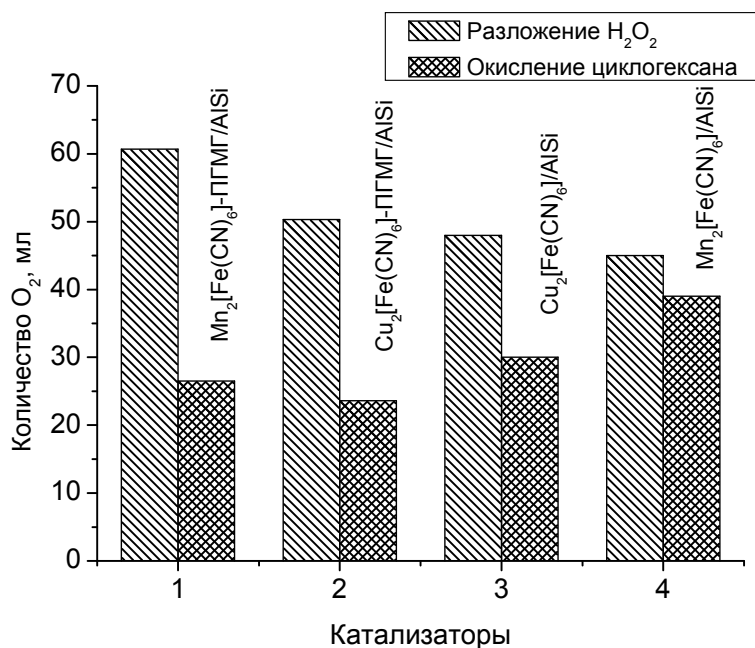


Рисунок 1 – Количество выделившегося кислорода при разложении  $H_2O_2$  и окислении циклогексана на  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi и  $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализаторах

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. Модифицирование 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,  $m_{кат} = 0,03$  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	$S_{кетон} - 13,2$	100
$Mn_2[Fe(CN)_6]/AlSi$	8,1	$S_{кетон} - 80,2$	–
$Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi	37,0	$S_{кетон} - 10,0$	400
$Mn_2[Fe(CN)_6]$ - ПГМГ/AlSi	39,3	$S_{кетон} - 82,0$	408
Октан			
$Cu_2[Fe(CN)_6]/AlSi$	1,0	$S_{\Sigma кетон} - 26,0$	–
$Mn_2[Fe(CN)_6]/AlSi$	Следы	Следы	–
$Cu_2[Fe(CN)_6]$ - ПГМГ/AlSi	9,1	$S_{\Sigma кетон} - 68,9$	110
$Mn_2[Fe(CN)_6]$ - ПГМГ/AlSi	16,1	$S_{\Sigma кетон} - 41,0$	140

Октан как субстрат характеризуется значительно меньшей реакционной способностью по сравнению с циклогексаном. Конверсия октана на  $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi составила  $\sim 16\%$ . 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 окислении 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 окисления 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, нонан, 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 окисления линейных алканов при ее многократном использовании (рисунок 3).



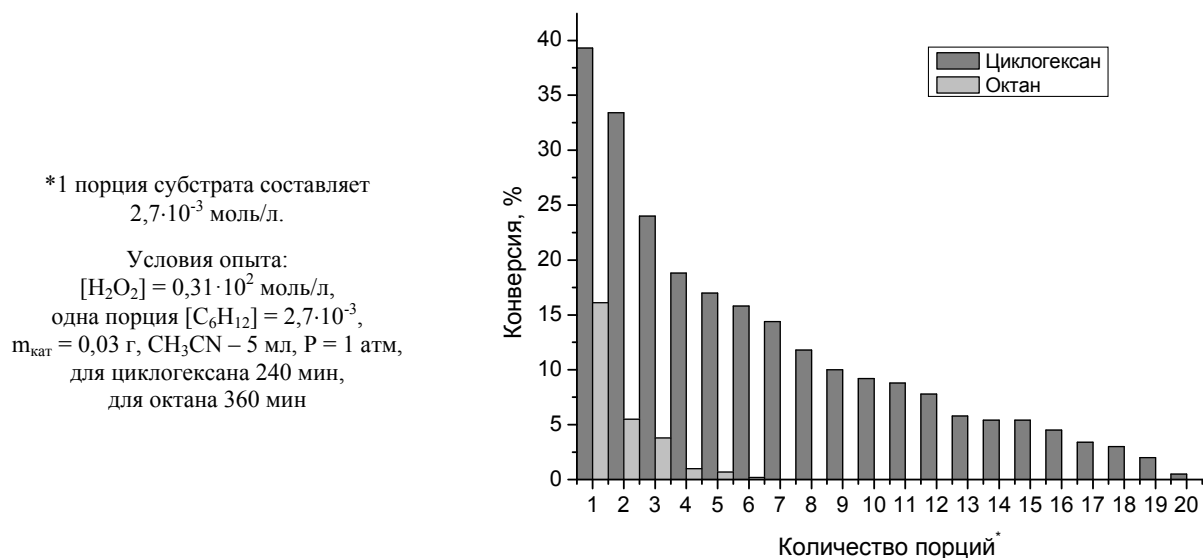


Рисунок 2 – Исследование стабильности  $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатора в реакции окисления циклогексана и октана

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

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

Субстрат	Продукты реакции, %		Конверсия, %	Селективность, %
	<i>он</i>	<i>ол</i>		
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	$S_{\Sigma он} - 99,9$

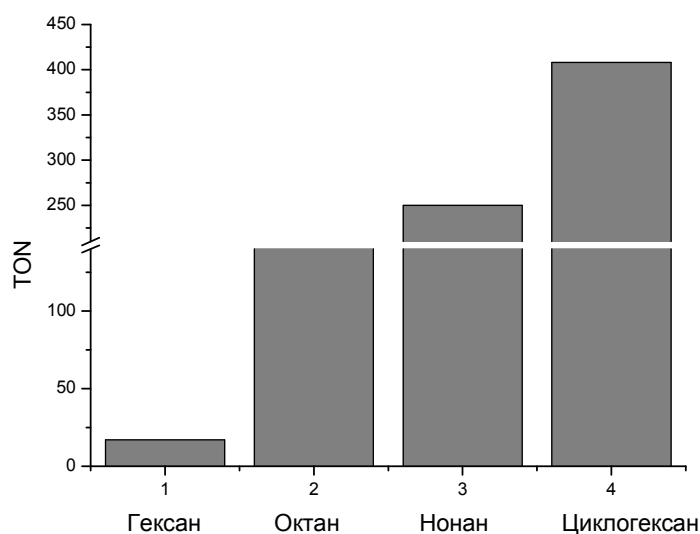


Рисунок 3 – Влияние природы субстрата на число каталитических циклов (активность катализатора)

В результате проведенных опытов было выявлено, что в ряду линейных углеводородов от гексана до нонана число каталитических 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 трудно-окисляемых n-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., Bratovic 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 Al,Si-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. Decamethyls-mocene-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] Ведерников А.Н. Новые реакции алканов с участием комплексов переходных металлов // *Соровский образовательный журнал*. – 1998. – №8. – С. 42-49.
- [10] Карасевич Е.И., Карасевич Ю.К. Окисление циклоалкенов 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 Caped 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 I 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., Héroult 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., Bratovcic A., Magnacca G. *Catalysis Today*, **2011**, 161, 1, 64 (in Eng.).
- [4] Poltowicz 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., Hérault 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.).

## ЖҰМСАҚ ЖАҒДАЙДА АЛКАНДАРДЫ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН АЛЮМОСИЛИКАТҚА БЕКІТІЛГЕН МЫС ПЕН МАРГАНЕЦТІҢ ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДТІ КОМПЛЕКСТЕРІ

А. К. Жармағамбетова<sup>1</sup>, Р. З. Сафаров<sup>2</sup>,  
А. С. Әуезханова<sup>1</sup>, К. С. Сейтқалиева<sup>1</sup>, А. С. Дәрменбаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институт» АҚ, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар, Қазақстан,

<sup>3</sup>М. 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 – полигексаметиленгуанидинмен (ПГМГ) - модифицирленген. Салыстыру үшін полимері жоқ каталитикалық жүйелер дайындалды. Алынған бекітілген полимер-металдық комплекстер жұмсақ жағдайда циклогексан және сызықты көмірсутектердің (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 төмен каталитикалық активтілік көрсетті. Полимер активті фазаны тұрақтандырады және зерттелген процестерінде дайындалған катализаторлардың активтілігін және тұрақтылығын жоғарлатады. Жұмсақ жағдайда алкандарды тотықтыру реакциясында оптималды  $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатордың тұрақтылығы анықталды. Субстрат табиғатының каталитикалық циклдерінің санына әсері зерттелді. Тізбекті көмірсутектер қатарында гексаннан нонанға дейін каталитикалық циклдерінің саны жоғарлайды екені табылды.

Поступила 29.07.2015г.

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 03.08.2015.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
4,75 п.л. Тираж 300. Заказ 4.