

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 44 – 50

UDC 542.943.7:546.215

A.K. Zharmagambetova<sup>1</sup>, A.S. Auyezkhanova<sup>1</sup>,  
A.I. Jumekeyeva<sup>1</sup>, E.A. Bekturov<sup>2</sup>, S.N. Akhmetova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup> Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [a.assemgul@mail.ru](mailto:a.assemgul@mail.ru)

## CHITOSAN-MODIFIED SUPPORTED COPPER AND IRON CATALYSTS FOR CYCLOHEXANE OXIDATION

**Abstract.** Polysaccharide-modified copper and iron supported on silica catalysts have been synthesized and used for selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide under mild conditions. The surface of the silica oxide was modified with a natural polymer - chitosan (ChS). Copper catalyst without treatment of the support with the polymer has been prepared for comparison. The stages of reduction and calcination are excluded in the developed catalyst preparation procedure. Spectrophotometry study showed the formation of chitosan-modified catalysts with the content of active phase ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}\text{O}$  of ~1%. The active phase content in the polymer-free system was 0.8%. The introduction of a macro-ligand into the catalyst composition promotes a better anchoring of the metal ions on the surface of the support.

The obtained supported polymer-metal complexes were studied in the processes of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition and partial oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide under mild conditions. It is found that the presence of the polymer modifier has a significant effect on the catalytic properties of supported polymer-metal complexes of copper (II) and iron (II). System without polymer showed low catalytic activity. The optimum catalyst for the selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide was 1% Cu-ChS/ $\text{SiO}_2$ . The conversion of cyclohexane on this catalyst was 22.7%, the selectivity to a mixture of cyclohexanone: cyclohexanol (KA-Oil) - 100%.

**Key words:** polymer-metal complexes, chitosan, oxidation, cyclohexane, hydrogen peroxide, silica.

УДК 542.943.7:546.215

А.К. Жармагамбетова<sup>1</sup>, А.С. Ауезханова<sup>1</sup>,  
А.И. Джумекеева<sup>1</sup>, Е.А. Бектуров<sup>2</sup>, С.Н. Ахметова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Казахский Национальный Педагогический Университет имени Абая, Алматы, Казахстан

## ХИТОЗАН-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНЕСЕННЫЕ МЕДНЫЕ И ЖЕЛЕЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

**Аннотация.** Получены полисахарид-модифицированные медные и железные, нанесенные на оксид кремния, катализаторы для процесса селективного окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях. Поверхность оксида кремния модифицировали природным полимером – хитозаном (ХЗ). Для сравнения была приготовлена медная система без обработки носителя полимером. Методика приготовления катализаторов исключает стадии восстановления и прокаливания. Методом спектрофотометрии показано формирование хитозан-модифицированных катализаторов с содержанием активной фазы ~1%. Содержание активной фазы в системе без полимера составило 0,8%. Введение макролиганда в состав катализатора способствует закреплению ионов металла на поверхности носителя.

Полученные нанесенные полимерметаллические комплексы были исследованы в процессах разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и парциального окисления циклогексана пероксидом водорода при 40°C и атмосферном давлении.

Установлено, что наличие хитозана оказывает значительное влияние на каталитические свойства нанесенных полимерметаллических комплексов меди (II) и железа (II). Системы без полимера проявляют низкую каталитическую активность. Оптимальным катализатором селективного окисления циклогексана пероксидом водорода является 1%Cu-X3/SiO<sub>2</sub>. Степень превращения циклогексана на данном катализаторе составляет 22,7%, селективность по смеси циклогексанон:циклогексанол (КА-ойл) – 100 %.

**Ключевые слова:** полимерметаллические комплексы, хитозан, окисление, циклогексан, пероксид водорода, оксид кремния.

## Введение

Окисление циклогексана (ЦГ) является важным промышленным процессом [1-7]. Продукты окисления циклогексана, такие, как циклогексанол и циклогексанон, также известные, как КА-ойл, являются важными промежуточными продуктами для производства нейлона [8]. Промышленное окисление ЦГ осуществляется в присутствии гомогенных кобальтовых катализаторов с участием различных окислителей [9-12] при высокой температуре (150 °С) и давлении (15 бар) [9-13].

Как показали последние исследования, принципы «зеленой» химии требуют перехода к безвредным для окружающей среды реактивам и биологическим материалам. В этой связи, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> является наиболее перспективным окислителем. Преимуществами применения пероксида водорода является: а) высокое содержание активного кислорода (47%); б) доступность и относительно низкая цена; в) выделяющаяся в результате разложения пероксида водорода в качестве побочного продукта вода является экологически безопасным.

Природные полимеры представляют особый интерес в катализе. Весьма актуально применение хитозана в качестве модификатора каталитических систем [14-17]. Присутствие легко модифицируемых гидроксильных и аминогрупп в структуре хитозана и его нерастворимость в органических растворителях делают его очень привлекательным [18]. Кроме того, он может быть легко модифицирован, как химически, так и физически и стать универсальным твердым носителем. Кроме того, использование хитозана в качестве новых вспомогательных материалов для гетерогенного катализа находится на подъеме, в основном, из-за его высокого сродства к ионам металлов [19].

В настоящей работе жидкофазное окисление циклогексана проводили пероксидом водорода в ацетонитриле на нанесенных хитозан-модифицированных катализаторах при температуре 40 °С и атмосферном давлении.

## Экспериментальная часть

Метод приготовления катализаторов основан на модифицировании оксидного неорганического носителя (SiO<sub>2</sub>) природным полимером с последующим закреплением активной фазы. В качестве активной фазы использовали CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Катализаторы синтезировали по разработанной методике путем перемешивания водного раствора полимера с носителем, с добавлением раствора соли металла [20]. Полученный катализатор сушили при комнатной температуре на воздухе.

Были приготовлены 1%-ые монометаллические медь- и железосодержащие катализаторы, нанесенные на SiO<sub>2</sub>, модифицированные хитозаном (ХЗ). Для сравнения была синтезирована система без хитозана.

Содержание ионов металлов в монометаллическом катализаторе определяли на спектрофотометре СФ-2000 (производство Россия, 2015) по калибровочным кривым. Вначале измеряли оптическую плотность серии стандартных растворов соли металлов и для каждого металла строили градуировочную кривую, выражающую зависимость оптической плотности от концентрации. Далее по градуировочной кривой определяли оптическую плотность растворов, остающихся после нанесения металла на полимермодифицированный носитель. В результате определялось количество адсорбированного количества металла.

Реакцию окисления циклогексана проводили в ацетонитриле в стеклянном термостатированном реакторе, соединенном с бюреткой. В качестве окислителя использовали 30-%-й водный раствор пероксида водорода. Концентрацию пероксида водорода определяли по показателю преломления.

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 минут.

Анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе Хромос ГХ-1000 (“Хромос”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитрате рефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. В колонке поддерживали температуру 40°C, температура в испарительной камере составляла 200°C, газом-носителем служил гелий, объем вводимой пробы – 0,2 мкл.

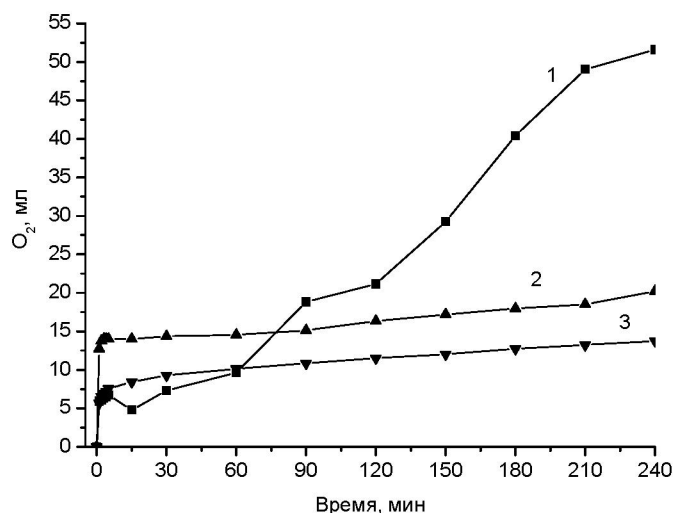
### Результаты и обсуждение

Полученные данные по изучению содержания ионов металла ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) в к катализаторе свидетельствуют о том, что модифицированный хитозаном  $SiO_2$  адсорбирует как ионы меди, так и ионы железа. При это формируются полимер-модифицированные каталитические системы с содержанием активной фазы  $\sim 1\%$ . Наименьшее закрепление ионов меди наблюдается на немодифицированном оксиде кремния. Степень поглощения металла составила 81,5%. Содержание активной фазы  $\sim 0,8\%$ .

Таблица 1 - Сорбция ионов металлов

| Адсорбируемый ион | Композит    | $m_{Me} \cdot 10^{-3}$ в исходном растворе, г | $m_{Me} \cdot 10^{-3}$ в растворе после сорбции, г | Степень поглощения Me |      |
|-------------------|-------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|------|
|                   |             |                                               |                                                    | $г \cdot 10^{-3}$     | %    |
| $Fe^{2+}$         | X3/ $SiO_2$ | 10,1                                          | 0,89                                               | 9,21                  | 92,1 |
| $Cu^{2+}$         | X3/ $SiO_2$ | 10,1                                          | 0,85                                               | 9,25                  | 92,5 |
| $Cu^{2+}$         | $SiO_2$     | 10,1                                          | 1,95                                               | 8,15                  | 81,5 |

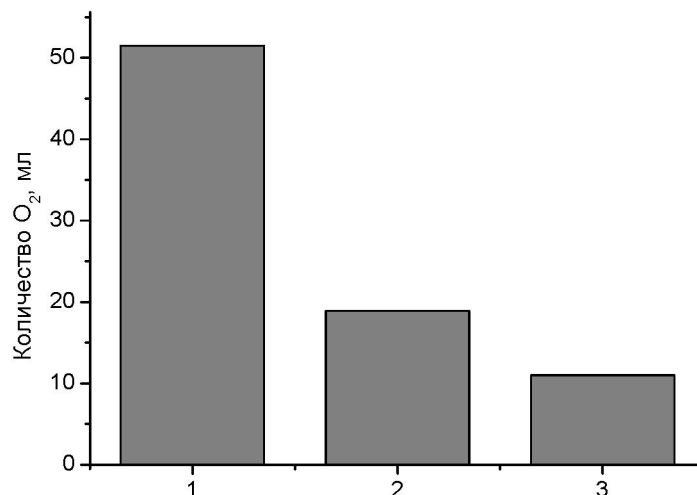
Были проведены эксперименты по изучению активности 1%Cu-X3/ $SiO_2$ , 1%Fe-X3/ $SiO_2$ , 0,8%Cu/ $SiO_2$ , каталитических систем при разложении пероксида водорода (рисунок 1, 2), так как окисление циклогексана пероксидом водорода включает две параллельные реакции: а) каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов; б) стехиометрическое разложение  $H_2O_2$  на воду и неактивный молекулярный кислород, который выходит из системы в виде газа.



Условия опыта:  $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $CH_3CN - 5$  мл,  $m_{кат} = 0,03$ г,  $T=40$  °C,  $P= 1$  атм, 240 мин

Рисунок 1 - Разложение пероксида водорода на синтезированных катализаторах:  
1 - 1%Cu-X3/ $SiO_2$ ; 2 - 1%Fe-X3/ $SiO_2$ ; 3 - 0,8%Cu/ $SiO_2$

На медном хитозан-содержащем катализаторе наблюдается наиболее высокое выделение кислорода - 51,5 мл (рисунок 1). В присутствии железосодержащего катализатора количество выделившегося газа составило 18,9 мл. Система без полимера имеет низкие значения количества выделенного газа.



Условия опыта:  $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $CH_3CN - 5$  мл,  $m_{кат} = 0,03$  г,  $T = 40^\circ C$ ,  $P = 1$  атм, 240 мин

Рисунок 2 - Количество выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода на синтезированных катализаторах: 1 – 1%Cu-X3/SiO<sub>2</sub>; 2 – 1%Fe-X3/SiO<sub>2</sub>; 3 – 0,8%Cu/SiO<sub>2</sub>

В процессе окисления образуется только смесь двух соединений, часто называемых в литературе КА-ойл: циклогексанон и циклогексанол, т.е. селективность по КА-ойлу составляет 100% (таблица 1). В зависимости от природы катализатора изменяется только соотношение компонентов смеси.

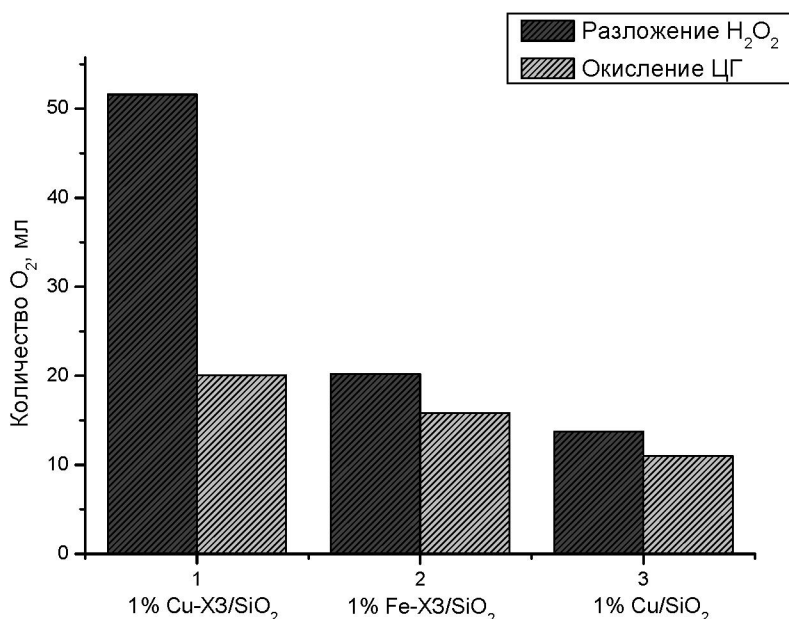
Таблица 1 - Окисление циклогексана на синтезированных хитозан-модифицированных катализаторах

Условия опыта:  $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $CH_3CN - 5$  мл,  $m_{кат} = 0,03$  г,  $T = 40^\circ C$ ,  $P = 1$  атм, 240 мин

| Катализатор                | Продукты реакции |        | Конверсия, % | S, %                                               | S <sub>по КА-ойлу</sub> , % |
|----------------------------|------------------|--------|--------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|
|                            | ЦОН, %           | ЦОЛ, % |              |                                                    |                             |
| 1% Fe-X3/ SiO <sub>2</sub> | 6,0              | 5,4    | 11,4         | S <sub>ЦОН</sub> – 52,9<br>S <sub>ЦОЛ</sub> – 43,6 | 100                         |
| 1%Cu-X3/SiO <sub>2</sub>   | 11,8             | 10,9   | 22,7         | S <sub>ЦОН</sub> – 51,9<br>S <sub>ЦОЛ</sub> – 48,1 | 100                         |
| 0,8% Cu/SiO <sub>2</sub>   | 6,9              | 6,2    | 13,1         | S <sub>ЦОН</sub> – 52,7<br>S <sub>ЦОЛ</sub> – 42,3 | 100                         |

Продукты реакции окисления циклогексана пероксидом водорода анализировались хроматографически. Результаты экспериментов показывают, что селективность по циклогексанону в присутствии систем, нанесенных на оксид кремния, имеет близкие значения 51,9-52,9%. Максимальная конверсия циклогексана наблюдается на медном хитозан-модифицированном катализаторе, нанесенном на оксид кремния и составляет 22,7%. Данный контакт проявил максимальную активность и в реакции разложения пероксида водорода.

При исследовании активности синтезированных катализаторов в реакциях разложения пероксида водорода и окислении циклогексана было установлено, что в процессе окисления циклогексана в сравнении с разложением  $H_2O_2$  выделяется меньше кислорода, что свидетельствует об его участии в образовании кислородсодержащих соединений (рисунок 3).



Условия опыта:  $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $CH_3CN - 5$  мл,  $m_{кат} = 0,03$  г,  $T=40^\circ C$ ,  $P = 1$  атм, 240 мин.

Рисунок 3 - Количество выделившегося кислорода при разложении  $H_2O_2$  и окислении циклогексана на синтезированных системах

### Выводы

Таким образом, изучены каталитические свойства хитозан-модифицированных катализаторов меди (II) и железа (II), закрепленных на оксид кремния, в реакциях разложения пероксида водорода и жидкофазного окисления циклогексана при  $40^\circ C$  и атмосферном давлении.

Выбор металлов определялся их способностью к осуществлению окислительных процессов в составе оксидных катализаторов [21]. Данные спектрофотометрии подтвердили формирование полимер-модифицированных каталитических систем с содержанием активной фазы  $\sim 1\%$ .

Сопоставление данных по разложению пероксида водорода все изученные полимер-содержащие каталитические системы проявили активность в образования кислорода в процессе вышеуказанной реакции. Процесс образования молекулярного кислорода при разложении пероксида водорода преобладает над реакцией окисления циклогексана. Значения количества выделения кислорода при распаде  $H_2O_2$  в присутствии катализаторов могут быть использованы для оценки активности металлосодержащих каталитических систем.

Показано, что катализатор, приготовленный без полимер-модификатора, проявляет меньшую способность к разложению пероксида водорода и окислению циклогексана. В присутствии полимера наблюдается наибольшее закрепление активной фазы на поверхности хитозан-модифицированного неорганического носителя, что способствует повышению их активности.

*Работа выполнена в рамках научных грантов «Разработка процессов получения продукции газонефтехимии на основе реакций окислений» (0330/ГФ4) и «Создание полисахарид-содержащих композитов переходных металлов природными сорбентами Казахстана и их применение в катализе» (0331/ГФ4).*

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Khirsariya, R. K. Mewada. Review of a cyclohexane oxidation reaction using heterogeneous catalyst, «International Journal of Engineering Development and Research», vol. 2, 4, 2014, pp. 3911-3914.
- [2] J. Zhou, X. Yang, Y. Wang, W. Chen. An efficient oxidation of cyclohexane over  $Au@TiO_2/MCM-41$  catalyst prepared by photocatalytic reduction method using molecular oxygen as oxidant, «Catalysis Communications», vol. 46, 2014, pp. 228-233.

- [3] G. Huang, Y.-An Guo, H. Zhou, Shu-Kai Zhao, S.-Y. Liu, Ai-P. Wang, J.-F. Wei. Oxidation of cyclohexane with a new catalyst (TPPFeII)<sub>2</sub>O supported on chitosan, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 273, 2007, pp. 144-148.
- [4] G. Huang, Y.-An Guo. Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by chitosan-supported cobalt tetraphenylporphyrin, «Chinese Journal of Catalysis», vol. 26, 2005, pp. 765-768.
- [5] Huang C., Zhang H.Y., Sun Z.Y., Liu Z.M. Chitosan-mediated synthesis of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their applications in catalyzing selective oxidation of cyclohexane, «Sci China Chem.», vol. 53, 2010, pp. 1502-1508.
- [6] G. Huang, C.-C. Guo, S.-S. Tang. Catalysis of cyclohexane oxidation with air using various chitosan-supported metallotetraphenylporphyrin complexes, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 261, 2007, pp. 125-130.
- [7] J. Tong, Z. Li, C. Xia. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 231, 2005, pp. 197-203.
- [8] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge, «Appl. Catal. A: Gen.», vol. 211, 2001, pp. 1-17.
- [9] Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono. Alkane oxidation with mixed addenda heteropoly catalysts containing Ru(III) and Rh(III), «J. Mol. Catal. A: Chem.», vol. 114, 1996, pp. 161-168.
- [10] W. Nam, S. J. Yang, H. Kim. Catalytic oxygenation of alkenes and alkanes by oxygen donors catalyzed by cobalt-substituted polyoxotungstate, «Bull. Korean Chem. Soc.», vol. 17, 1996, pp. 625-630.
- [11] N. Mizuno. Synthesis of di-iron-containing inorganic synzyme,  $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>{Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>O 386-, and the liquid-phase oxidation catalysis, «Catal. Surv. Jpn.», vol. 4, 2000, pp. 149-154.
- [12] S.S. Ray, M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, «Progress in Polymer Science», vol. 28, 2003, pp. 1539-1641.
- [13] D. Mansuy, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. K. Lyon, R. G. Finke. Highly oxidation resistant inorganic-porphyrin analogue polyoxometalate oxidation catalysts. 2. Catalysis of olefin epoxidation and aliphatic and aromatic hydroxylations starting from  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>(Mn<sup>+</sup>+Br)(n-1) (Mn<sup>+</sup> = Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, «J. Am. Chem. Soc.», vol. 113, 1991, pp. 7222-7226.
- [14] D.P. Mohanty, Y.P. Palve, D. Sahoo and P.L. Nayak. Synthesis and Characterization of Chitosan/Cloisite 30B(MMT) Nanocomposite for Controlled Release of Anticancer Drug Curcumin, «International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences», vol. 1, 2012, pp. 52-62.
- [15] N. V. Kramareva, E. D. Finashina, A. V. Kucherov, L. M. Kustov. Copper Complexes Stabilized by Chitosans: Peculiarities of the Structure, Redox, and Catalytic Properties, «Kinetics and Catalysis», vol. 44, 2003, pp. 793-800.
- [16] A.B. Sorokin, F. Quignard. Chitosan supported phthalocyanine complexes: Bifunctional catalysts with basic and oxidation active sites, «Applied Catalysis A: General. vol. 309, 2006, pp. 162-168.
- [17] X. Caia, H. Wanga, Q. Zhanga, J. Tonga, Z. Lei. Magnetically recyclable core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@chitosan-Schiff base complexes as efficient catalysts for aerobic oxidation of cyclohexene under mild conditions, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», vol. 383-384, 2014, pp. 217-224.
- [18] Kumar S., Singhal, N., Singh R.K., Gupta P., Singh R., Jain S.L. Dual catalysis with magnetic chitosan: Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins with carbon dioxide using isobutyraldehyde as the sacrificial reductant, «Dalton Trans.», vol. 44, 2015, pp. 11860-11866.
- [19] Baig R.B.N., Varma R.S. Copper on chitosan: A recyclable heterogeneous catalyst for azide-alkyne cycloaddition reactions in water, «Green Chem.», vol. 15, 2013, pp. 1839-1843.
- [20] Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алумосиликате, «Изв. НАН РК. Серия хим.», 3, 2005, с. 3-10.
- [21] Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. Гидропероксидное окисление трудноокисляемых субстратов: беспрецедентный разрыв связи С-С в алканах, окисление молекулярного азота, «Кинетика и катализ», том 45, 2004, с. 45-66.

## REFERENCES

- [1] P. Khirsariya, R. K. Mewada. *International Journal of Engineering Development and Research*, **2014**, 2, 4, 3911-3914 (in Eng.).
- [2] J. Zhou, X. Yang, Y. Wang, W. Chen. *Catalysis Communications*, **2014**, 46, 228-233 (in Eng.).
- [3] G. Huang, Y.-An Guo, H. Zhou, Shu-Kai Zhao, S.-Y. Liu, Ai-P. Wang, J.-F. Wei. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 273, 144-148 (in Eng.).
- [4] G. Huang, Y.-An Guo. *Chinese Journal of Catalysis*, **2005**, 26, 765-768 (in Eng.).
- [5] Huang C., Zhang H.Y., Sun Z.Y., Liu Z.M. *Sci. China Chem.*, **2010**, 53, 1502-1508 (in Eng.).
- [6] G. Huang, C.-C. Guo, S.-S. Tang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **2007**, 261, 125-130 (in Eng.).
- [7] J. Tong, Z. Li, C. Xia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 231, 197-203 (in Eng.).
- [8] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 211, 1-17 (in Eng.).
- [9] Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 161-168 (in Eng.).
- [10] W. Nam, S. J. Yang, H. Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1996**, 17, 625-630 (in Eng.).
- [11] N. Mizuno. *Catal. Surv. Jpn.*, **2000**, 4, 149-154 (in Eng.).
- [12] S.S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1539-1641 (in Eng.).
- [13] D. Mansuy, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. K. Lyon, R. G. Finke. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7222-7226 (in Eng.).

- [14] D.P. Mohanty, Y.P. Palve, D. Sahoo and P.L.Nayak. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences*, **2012**, 1, 52-62 (in Eng.).
- [15] N. V. Kramareva, E. D. Finashina, A. V. Kucherov, L. M. Kustov. *Kinetics and Catalysis*, **2003**, 44, 793-800 (in Eng.).
- [16] A.B. Sorokin, F. Quignard. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 309, 162-168 (in Eng.).
- [17] X. Caia, H. Wanga, Q. Zhanga, J. Tonga, Z. Lei. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2014**, 383-384, 217-224 (in Eng.).
- [18] Kumar S., Singhal, N., Singh R.K., Gupta P., Singh R., Jain S.L. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 11860-11866 (in Eng.).
- [19] Baig R.B.N., Varma R.S. *Green Chem.*, **2013**, 15, 1839-1843 (in Eng.).
- [20] Safarov R.Z., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. *Izv. NAN RK. Seriya him.*, **2005**, 3, 3-10 (in Russ.).
- [21] Gehman A.E., Stoljarov I.P., Ershova N.V., Moiseeva N.I., Moiseev I.I. *Kinetika i kataliz*, **2004**, 45, 45-66 (in Russ.).

**А.К. Жармагамбетова<sup>1</sup>, А.С. Ауезханова<sup>1</sup>,  
А.И. Джумекеева<sup>1</sup>, Е.А. Бектуров<sup>2</sup>, С.Н.Ахметова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;  
<sup>2</sup> Абай атындағы Қазақ Ұлттық Педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

### **ЦИКЛОГЕКСАНДЫ ТОТЫҚТЫРУДЫҢ БЕКІТІЛГЕН ХИТОЗАН-МОДИФИЦИРЛЕНГЕН МЫС ЖӘНЕ ТЕМІР КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ**

**Андатпа.** Жұмсақ жағдайда сутектің асқын тотығымен циклогександы селективті тотықтыруға арналған полисахаридпен модифицирленген кремний оксидіне бекітілген (II) мыс және (II) темір катализаторлары алынды. Кремний оксидінің беті табиғи полимер – хитозанмен (ХЗ) модифицирленген. Салыстыру үшін полимерсіз дайындалған мыс жүйесі синтезделді. Катализаторларды дайындау әдісі тотықсыздандыру және қыздыру сатыларысыз іске асырылады. Спектрофотометр әдісі арқылы белсенді фаза - 1% хитозанмен модифицирленген катализаторлардың қалыптасуы көрсетілген. Полимерсіз жүйеде белсенді фаза 0,8% құрады. Катализатор құрамына макролиганда енгізу тасымалдағыштың бетінде метал иондардың бекітілуіне ықпал етеді.

Алынған бекітілген полимерметалды комплекстер 40°C температурада және атмосфералық қысымда H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ыдырау және циклогександы сутектің асқын тотығымен парциалды тотықтыру процестерінде зерттелінді. Хитозанның бар болуы бекітілген мыс (II) және темірдің (II) полимер-металды комплекстерінің каталитикалық қасиеттеріне зор әсерін тигізетіні анықталды. Полимерсіз жүйе төмен каталитикалық белсенділік көрсетеді. Циклогександы сутектің асқын тотығымен селективті тотықтырудың оптималды катализаторы болып 1%Cu-X3/SiO<sub>2</sub> табылады. Циклогексан конверсиясы бұл катализатордың қатысуында 22,7%, циклогексанон: циклогексанола (КА-ойл) қоспасы бойынша селективтілік 100 % құрайды.

**Түйін сөздер:** полимер-металды комплекс, хитозан, тотықтыру, циклогексан, сутек асқын тотығы, кремний оксиді.

#### **Сведения об авторах:**

Жармагамбетова Алина Кайнекеевна - доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, [zhalima@mail.ru](mailto:zhalima@mail.ru)

Ауезханова Асемгуль Сейтхановна - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, [a.assemgul@mail.ru](mailto:a.assemgul@mail.ru)

Джумекеева Айгуль Иембергеновна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972.

Бектуров Есен Абикенович - Академик НАН РК, Казахский Национальный Педагогический Университет им. Абая. Адрес работы: 050010, Алматы, пр. Достык,13.

Ахметова Сандугаш Нурболовна - магистрант Казахского Национального Педагогического Университета им. Абая. Адрес учебы: 050010, Алматы, пр. Достык,13.