

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Махова Виктория Александровна

**Окисление углеводородов различных классов на катализаторах
на основе пористых ароматических каркасов**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре химии нефти и органического катализа
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научные
руководители: **Караханов Эдуард Аветисович**
доктор химических наук, профессор

Куликов Леонид Андреевич
кандидат химических наук

Официальные
оппоненты: **Флид Виталий Рафаилович**
доктор химических наук, профессор,

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина

Тарханова Ирина Геннадиевна

доктор химических наук,

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет, кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Никитин Алексей Витальевич

кандидат химических наук,

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Отдел горения и взрыва, лаборатория окисления углеводородов, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «17» октября 2025 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (e-mail совета)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3510>

Автореферат разослан «___» сентября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук

Н.А. Синикова

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Кислородсодержащие соединения, такие как фенолы, спирты, эпоксиды, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты являются важными продуктами нефтехимической промышленности, и широко используются как в лабораторном синтезе, так и в производстве полимеров, лекарств и других продуктов с высокой добавленной стоимостью. Основным способом получения данных продуктов основан на каталитическом окислении углеводородов, в ходе которого происходит окисление С-Н и С-С связей субстратов. Однако, в большинстве случаев окисление углеводородов протекает с низкой селективностью, в связи с чем всё ещё актуальны задачи разработки новых каталитических систем для реакций окисления углеводородов и установления фундаментальных закономерностей их протекания.

Особый интерес представляют гетерогенные катализаторы окисления углеводородов: их легко отделять от продуктов реакции, а диапазон условий их применения и стабильность выше, чем у их гомогенных аналогов. Однако, гетерогенные катализаторы нередко уступают в активности гомогенным катализаторам, в том числе из-за меньшей доступности активных центров для молекул субстратов и возможной адсорбции участников реакции на поверхности материала носителя. Решение данных проблем напрямую связано с разработкой новых материалов и исследованием их свойств в роли носителей гетерогенных катализаторов. Природа материалов, состав и строение их поверхности, геометрические особенности их пористой структуры и способы их взаимодействия с реагентами и активными центрами катализатора влияют на активность каталитических систем. Изучение катализаторов на основе новых носителей способствует формированию научного базиса для решения фундаментальной задачи установления зависимостей состав-структура-свойство в гетерогенном катализе, а также может приводить к открытию новых явлений, методов и подходов в данной области.

Одним из примеров данных материалов для создания новых гетерогенных катализаторов окисления углеводородов являются пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAFs). Данный тип полимерных носителей образован фрагментами ароматических молекул, связанными друг с другом в жесткий «каркас» при помощи ковалентных связей. Благодаря этому PAF стабильны до 350-400 °С, устойчивы в сильноокислой и сильнощелочной средах, не окисляются перекисью водорода и кислородом воздуха, не растворяются и не набухают в органических растворителях. Ранее они были испытаны в реакциях гидродеоксигенации соединений лигноцеллюлозной бионефти, селективного гидрирования непредельных углеводородов и гидропереработке средних и тяжелых фракций нефти. Использование PAF в окислительных процессах практически не изучено, в связи с чем актуальной остаётся задача создания катализаторов окисления углеводородов на основе пористых ароматических каркасов и исследования их свойств.

Степень разработанности темы диссертации

В процессах окисления углеводородов наиболее изучены гомогенные катализаторы, в том числе металлокомплексные соединения и ферменты, а также гетерогенные катализаторы, которые можно разделить на следующие виды: привитые к поверхности носителя комплексы металлов; гетерогенные

катализаторы с внедрёнными в материал носителя активными центрами; ненанесённые высокодисперсные частицы оксидов металлов. Широкое распространение в качестве катализаторов эпокси́дирования получили катализаторы на основе молибдена и титана, также сообщается о разработке катализаторов на основе ванадия, железа, марганца и рения. В случае катализаторов окисления алкилароматических углеводородов описаны системы на основе меди, железа, кобальта, марганца. Носителями описанных выше катализаторов были SiO_2 , углеродные материалы, слоистые двойные гидроксиды, пористые полимеры (например, полистирол), а также относительно новые типы носителей – MOFs (Metal Organic Frameworks), COFs (Covalent Organic Frameworks) и некоторые виды POPs (Porous Organic Polymers). В настоящий момент применение пористых ароматических каркасов в качестве носителей катализаторов окисления углеводородов практически не описано, за исключением редких работ. В то же время пористые ароматические каркасы успешно зарекомендовали себя в качестве носителей катализаторов селективного гидрирования непредельных соединений, конденсации кетонов, гидродеоксигенации гваяколов, гидрооблагораживания нефтяных фракций, а также окислительной десульфуризации.

Цель работы – разработка новых катализаторов окисления углеводородов на основе молибдена, вольфрама, железа и меди с применением в качестве носителей пористых ароматических каркасов, и изучение закономерностей протекания на них реакций эпокси́дирования олефинов, tandemного эпокси́дирования-карбосилирования олефинов и окисления алкилароматических углеводородов.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи**:

- Синтезировать пористые ароматические каркасы, провести модификацию их структуры хелатирующими и катионообменными группами, а также группами на основе четвертичных солей аммония;
- Разработать на основе исходных и модифицированных хелатирующими группами пористых ароматических каркасов молибден- и вольфрамсодержащие катализаторы эпокси́дирования олефинов;
- Разработать на основе носителей с хелатирующими и катионообменными группами железо- и медьсодержащие катализаторы окисления алкилароматических углеводородов;
- Установить состав и строение синтезированных материалов при помощи физико-химических методов анализа;
- Изучить закономерности протекания эпокси́дирования олефинов на синтезированных молибден- и вольфрамсодержащих катализаторах, карбосилирования эпоксидов на материалах с привитыми четвертичными солями аммония и окисления алкилароматических углеводородов на железо- и медьсодержащих катализаторах, а также tandemного процесса эпокси́дирования-карбосилирования в присутствии катализаторов на основе пористых ароматических каркасов;
- Определить зависимость активности и стабильности катализаторов в выбранных реакциях от их строения.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – катализаторы эпексидирования олефинов, карбоксиирования эпексидов и окисления алкилароматических углеводов, синтезированные с применением пористых ароматических каркасов в качестве носителей.

Предмет исследования – физико-химические характеристики носителей и катализаторов на их основе, активность и стабильность синтезированных катализаторов в реакциях эпексидирования олефинов, карбоксиирования эпексидов и окисления алкилароматических углеводов.

Методология и методы исследования

Носитель PAF-30 был синтезирован при помощи реакции кросс-сочетания Сузуки между *тетракис*(*n*-бромфенил)метаном и 4,4'-дифенилдиборной кислотой. Имобилизацию хелатирующих групп и четвертичных солей аммония проводили при помощи хлорметилирования PAF-30 с последующей обработкой соответствующим амином или ацетилацетоном, либо при помощи введения аминогрупп в структуру PAF-30 и последующей обработкой пиридин-2-карбоксальдегидом с получением основания Шиффа. Введение сульфогрупп проводили при помощи сульфирования PAF-30 раствором хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане. Нанесение металлов проводили при помощи пропитки носителей растворами солей или комплексов данных металлов.

Строение и состав полученных пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе подтверждали методами: ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и твердотельной ЯМР спектроскопии.

Каталитические эксперименты проводили в стеклянных реакторах, снабженных рубашкой для подачи теплоносителя, обратным холодильником и септой для отбора проб. Эксперименты с участием диоксида углерода проводили в стальных автоклавах. Анализ состава продуктов реакции осуществляли методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Научная новизна

- Впервые проведен синтез и исследование активности в реакции карбоксиирования эпексидов катализаторов на основе пористых ароматических каркасов с иммобилизованными четвертичными этаноламмонийными солями;
- Впервые изучены закономерности протекания tandemного процесса эпексидирования олефинов – карбоксиирования эпексидов на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов;
- Впервые разработаны медь- и железосодержащие катализаторы окисления алкилароматических углеводов с применением в качестве носителей катионообменных полимеров.

Теоретическая и практическая значимость

Показана принципиальная возможность использования пористых ароматических каркасов для создания катализаторов окисления углеводородов (эпоксидирования олефинов, окисления алкилароматических соединений). Изучены закономерности протекания конверсии олефинов в эпоксиды, эпоксидов в карбонаты, алкилароматических соединений в соответствующие кетоны на синтезированных катализаторах и установлено влияние структуры катализаторов на их активность и стабильность. Полученные результаты могут найти применение при создании катализаторов других окислительных процессов, в том числе гидроксирования бензола и окисления циклогексана, а также катализаторов на основе нанесённых комплексов металлов.

Результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области нефтехимических процессов и катализаторов для них.

Положения, выносимые на защиту:

- Введение хелатирующих групп в структуру пористых ароматических каркасов позволяет добиваться равномерного распределения молибдена по объёму носителя и увеличивает устойчивость катализаторов эпоксидирования к вымыванию металла;
- Наличие гидроксогрупп в структуре нанесённых на PAF четвертичных аммонийных солей увеличивает активность катализатора в карбоксилировании эпоксидов;
- Катализаторы, разработанные на основе сульфированного PAF, проявляют высокую активность в окислении алкилароматических углеводородов до соответствующих кетонов и отличаются стабильностью при многократном использовании.

Личный вклад автора:

Автор Махова В.А. лично синтезировала пористые ароматические каркасы, модифицированные различными функциональными группами, разрабатывала катализаторы на их основе, а также проводила каталитические эксперименты. Автор принимала участие в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занималась подготовкой статей и тезисов докладов к публикации, участвовала в научных конференциях. В опубликованных в соавторстве работах по теме диссертации вклад Маховой В.А. состоял в постановке целей и задач исследования, проведении каталитических экспериментов, формулировании выводов по полученным результатам и является

основополагающим, за исключением работы¹, в которой вклад автора является существенным и состоял в проведении каталитических экспериментов по эпексидированию олефинов.

Публикации и сведения об апробации работы:

Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Материалы диссертации были представлены на XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2020”, 10 – 27 ноября 2020 г., Москва, Россия; XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2022”, 11 – 22 апреля 2022 г., Москва, Россия.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН, а также оборудования ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22–79-10044), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 120 рисунков и 24 таблицы. Список литературы включает 284 наименования.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и поставлены задачи, сформулирована научная новизна, а также практическая значимость полученных результатов исследования. В **Обзоре литературы** приведены основы процессов окисления углеводородов, примеры реализованных в промышленности реакций окисления, используемые окислители и их преимущества и недостатки, рассмотрены механизмы превращений молекул субстратов и окислителей и роль катализаторов в них, а также современные подходы к разработке гетерогенных катализаторов эпексидирования олефинов и окисления алкилароматических соединений. **Экспериментальная часть** включает методики синтеза и модификации пористых углеродных полимеров, а также катализаторов на

¹ **Makhova V.A.**, Kulikov L.A., Akopyan A.V., Karakhanov E.A. Molybdenum Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks in Epoxidation of Olefins // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 64, No. 4. – P. 492-499. – DOI 10.1134/S0965544124020208. – EDN YTIXEN. **ИФ** 1.4, 0.92 п.л., доля вклада 20%

[**Махова В.А.**, Куликов Л.А., Акопян А.В., Караханов Э.А. Молибденосодержащий катализатор на основе пористых ароматических каркасов в эпексидировании олефинов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9, № 1. – С. 69-77. – DOI 10.56304/S2414215824010064. – EDN TTHGVU. **ИФ РИНЦ** 0.20, 1.04 п.л., доля вклада 20%].

их основе, описаны применяемые физико-химические методы анализа, методики проведения экспериментов и анализа продуктов реакции.

Обсуждение результатов

Эпоксидирование олефинов

В начале работы был синтезирован пористый ароматический каркас PAF-30 с четырьмя бензольными кольцами между узловыми атомами углерода посредством реакции кросс-сочетания Сузуки, протекающей между 4,4'-бифенилдиборной кислотой и *тетракис*(4-бромфенил)метаном под действием полученного *in situ* катализатора *тетракис*(трифенилфосфин)палладия.

На основе синтезированного PAF-30 были получены Mo- и W-содержащие катализаторы эпоксидирования олефинов Mo/PAF-30 и W/PAF-30. Нанесение металла в обоих случаях привело к уменьшению значений площади поверхности и объема пор (таблица 1), что косвенно указывает на иммобилизацию металла в поры материала. Катализаторы также исследовали методом ИК-спектроскопии (рисунок 1). Спектры катализаторов содержат новые полосы поглощения: в случае Mo/PAF-30 – 1944 см^{-1} (Mo-C $\equiv$ O) и 972 см^{-1} (Mo=O), а в случае W/PAF-30 – 1932 см^{-1} (W-C $\equiv$ O) и 976 см^{-1} (W=O).

Вначале было исследовано окисление циклогексена в отсутствие катализаторов и на носителе PAF-30. Ни в одном из рассматриваемых случаев образования продуктов не было замечено. В то же время в присутствии Mo/PAF-30 и W/PAF-30 циклогексен окислялся в оксид циклогексена с выходом 88% и 14% соответственно.

Побочные продукты реакции, такие как продукты окисления α -атома углерода (циклогекс-2-ен-1-ол, циклогекс-2-ен-1-он, 3-(*трет*-бутоксид)циклогекс-1-ен) и продукт гидролиза эпоксида (циклогексан-1,2-диол) либо не образовывались, либо наблюдались в следовых количествах.

Таблица 1. Текстурные характеристики и содержание металлов для материала PAF-30 и катализаторов на его основе

Материал	$S_{\text{БЭТ}}^1, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}^2, \text{ см}^3/\text{г}$	$\omega(\text{Me}), \text{ масс. \%}$
PAF-30	484	0.30	-
Mo/PAF-30	79	0.05	Mo – 9.4 масс. %
W/PAF-30	124	0.08	W – 6.3 масс. %

^а Удельная площадь поверхности, определенная по БЭТ;

^б Общий объем пор в материале, определенный по модели ВЈН

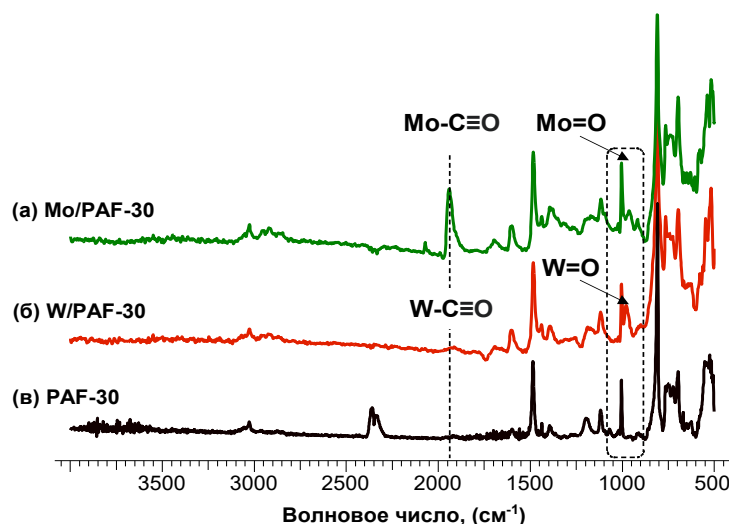


Рисунок 1. ИК-спектры материалов: (а) Mo/PAF-30; (б) W/PAF-30; (в) PAF-30

Таблица 2. Количественное содержание Мо в различных формах в катализаторе до и после реакции

Катализатор	Содержание эл-в на поверхности, ат. %	Валентное состояние и содержание, ат. %	Энергия связывания электронов, эВ
<i>Mo/PAF-30 до реакции</i>	C – 85.8 %	Mo ⁰ , 1%	3d _{5/2} , 227.78, 3d _{3/2} , 230.80
	O – 12.0%	MoO _x (x=2-3), 60%	3d _{5/2} , 231.53, 3d _{3/2} , 234.77
	Mo – 1.8%	MoO ₃ , 39%	3d _{5/2} , 232.86, 3d _{3/2} , 236.02
	P – 0.4%		
<i>Mo/PAF-30 после реакции</i>	C – 88.9 %	MoO _x (x=2-3), 15%	3d _{5/2} , 233.07, 3d _{3/2} , 235.55
	O – 10.2%		
	Mo – 0.6%	MoO ₃ , 84%	3d _{5/2} , 232.89, 3d _{3/2} , 236.11
	P – 0.3%		

Молибденсодержащий катализатор анализировали после реакции эпоксицирования. Было отмечено, что по данным АЭС-ИСП количество молибдена существенно снизилось входе реакции с 9.4 масс. % до 5.2 масс. %, что указывает на вымывание молибдена. Это подтверждается также результатами РФЭС, согласно которым содержание металла в приповерхностном слое снизилось с 1.8 ат. % до 0.6 ат. % (таблица 2). На микрофотографиях катализатора Mo/PAF-30 после реакции (рисунок 2) наночастицы металла всё ещё присутствуют в порах материала, хотя их количество на единицу площади сильно уменьшилось.

Согласно данным РФЭ линии Mo 3d (таблица 2), в исходном катализаторе молибден присутствовал в виде трёх форм: Mo⁰, MoO_x (x=2-3) и MoO₃. Высокая доля оксидной фазы характерна для высокодисперсных частиц переходных металлов, но стоит отметить, что преобладала форма MoO_x (x=2-3) (60%), где молибден представлен в промежуточной степени окисления. После реакции основной формой стал MoO₃ (содержание 85%).

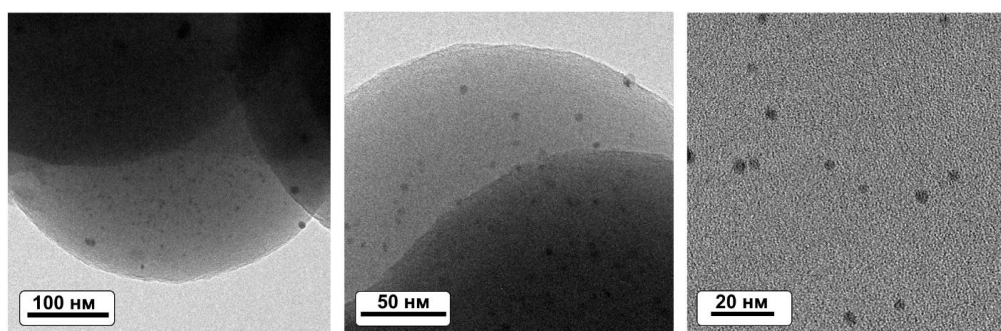


Рисунок 2. Микрофотографии катализатора Mo/PAF-30 после реакции

Для оценки активности вымываемого металла проводили опыт с отделением катализатора, для этого катализатор отделяли от реакционной среды после 60 мин реакции. Как можно видеть на рисунке 3 (а), после отделения катализатора реакция прекращается. Также была исследована возможность его повторного использования. Катализатор Mo/PAF-30 демонстрирует снижение активности: за 3 ч конверсия циклогексена составляет лишь 42%, что связано с уменьшением содержания металла в катализаторе. В последующих циклах наблюдается дальнейшее снижение активности (рисунок 3 (б)): на третьем цикле конверсия – 12%, на четвертом – 3%.

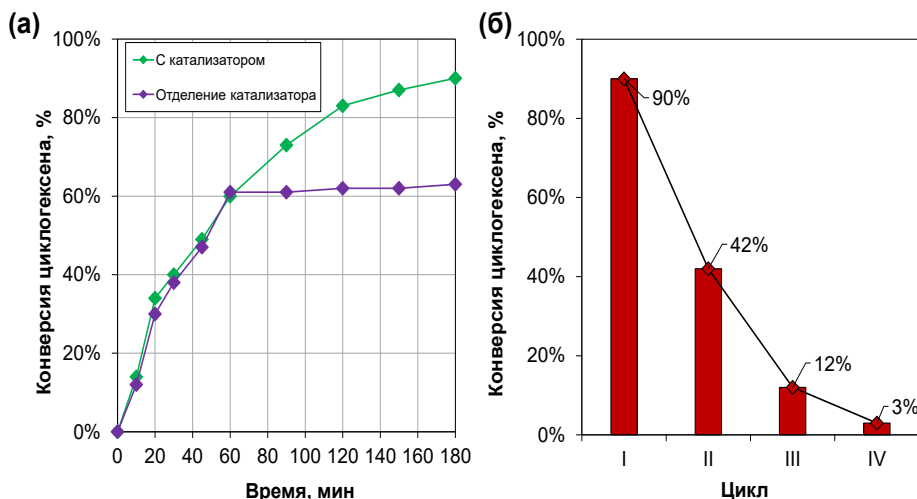


Рисунок 3. (а) Опыт с отделением катализатора Мо/РАФ-30; **(б)** Повторное использование катализатора Мо/РАФ-30 в эпексидировании циклогексена. *Условия реакции:* Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); ТБГП (1 мл, 7 ммоль); 1,2-дихлорэтан (5 мл); Мо/РАФ-30 (Мо – 0.02 ммоль); 80°C; 3 ч

Таким образом, катализаторы Мо/РАФ-30 и W/РАФ-30 активны в эпексидировании олефинов, однако подвержены вымыванию металла из пор носителя, несмотря на его гидрофобность. Реакция протекает на окисленной до MoO_3 поверхности наночастиц молибдена внутри пор РАФ, тогда как вымытый металл не проявляет существенной активности в эпексидировании.

На следующем этапе РАФ-30 модифицировали различными лигандами для иммобилизации $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$. Для этого исходный материал предварительно модифицировали хлорметильными группами и аминогруппами с помощью реакций электрофильного замещения в бензольном кольце.

Полученные материалы обладают развитой пористостью: удельная площадь поверхности уменьшается с 484 $\text{м}^2/\text{г}$ для РАФ-30 до 443 и 420 $\text{м}^2/\text{г}$ для РАФ-30- CH_2Cl (I) и РАФ-30- NH_2 соответственно (таблица 3). При этом доля микропор увеличивается с 50% для РАФ-30 до 55% (РАФ-30- CH_2Cl (I)) и 60% (РАФ-30- NH_2). Содержание азота в случае РАФ-30- NH_2 и хлора в случае РАФ-30- CH_2Cl (I) составило 4.9 и 3.0 масс. %, или 3.5 и 0.85 ммоль/г соответственно. При допущении, что одно бензольное кольцо подвергается модификации только один раз, это означает, что в случае РАФ-30- CH_2Cl (I) было модифицировано около 3.5% бензольных колец, а в случае РАФ-30- NH_2 – около 14.6%.

Таблица 3. Характеристики материалов РАФ-30, РАФ-30- NH_2 , РАФ-30- CH_2Cl (I)

Материал	$S_{\text{БЭТ}}^{\text{a}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{t-plot}}^{\text{б}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}^{\text{в}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega (\text{N}, \text{Cl}), \text{масс. \%}$
РАФ-30	484	220	0.30	–
РАФ-30- NH_2	420	251	0.24	4.9 (N)
РАФ-30- CH_2Cl (I)	443	242	0.26	3.0 (Cl)

^a Удельная площадь поверхности, определенная по БЭТ;

^б Площадь микропор, определенная по модели t-Plot;

^в Общий объем пор в материале, определенный по модели ВЈН

Далее проводили вторую стадию модификации структуры полученных материалов. Для закрепления 2,2'-дипиридиламина, ди(2-пиколил)амина и ацетилацетона носитель РАФ-30- CH_2Cl (I) обрабатывали раствором соответствующего амина в диоксане или ацетилацетона в ацетоне.

Текстурные характеристики полученных материалов представлены в таблице 4. В случае материалов РАФ-30-дра и РАФ-30-АА значение удельной площади поверхности или практически не

изменилось, или даже незначительно возросло. Доля микропор в удельной площади поверхности данных материалов, определяемая как отношение $S_{t\text{-plot}}$ к $S_{\text{БЭТ}}$, незначительно уменьшилась. Для материала PAF-30-dpcl оба параметра уменьшились по сравнению с исходным PAF-30-CH₂Cl(I). По данным элементного анализа содержание азота в материалах PAF-30-dpcl и PAF-30-dpa составило всего 2.05 и 1.18 масс. % соответственно.

Таблица 4. Характеристики синтезированных на основе PAF-30-CH₂Cl(I) материалов

Материал	$S_{\text{БЭТ}}^a$, м ² /г	$S_{t\text{-plot}}^b$, м ² /г	$V_{\text{пор}}^c$, см ³ /г	ω (N или Cl), масс. %
PAF-30-CH ₂ Cl(I)	443	242	0.26	3.0 (Cl)
PAF-30-dpa	427	230	0.24	1.2 (N)
PAF-30-dpcl	335	98	0.21	2.1 (N)
PAF-30-AA	454	222	0.30	-

^a Удельная площадь поверхности, определенная по БЭТ;

^b Площадь микропор, определенная по модели t-plot;

^c Общий объем пор в материале, определенный по модели ВЈН

Для введения в структуру PAF-30 основания Шиффа материал PAF-30-NH₂ обрабатывали раствором пиридин-2-карбоксальдегида в толуоле. Доля модифицированных бензольных колец в PAF-30-NH₂ почти в 4 раза больше (14.6 %), чем в PAF-30-CH₂Cl(I) (3.5 %), поэтому предполагается, что содержание хелатирующих молибден групп в конечном материале PAF-30-NPy будет также больше, чем в синтезированных ранее материалах PAF-30-AA, PAF-30-dpcl и PAF-30-dpa. В то же время введение слишком большого количества функциональных групп в структуру PAF может иметь и негативный эффект в виде уменьшения доступности этих групп из-за блокировки ими части пространства пор.

Так, после введения аминогрупп в структуру PAF-30 удельная площадь поверхности уменьшилась с 471 до 420 м²/г (таблица 5). Дальнейшая обработка пиридин-2-карбоксальдегидом уменьшила удельную площадь поверхности до 140 м²/г, при этом площадь микропор согласно модели t-plot составила всего 8 м²/г.

Таблица 5. Характеристики материалов PAF-30, PAF-30-NH₂ и PAF-30-NPy

Материал	$S_{\text{БЭТ}}^a$, м ² /г	$S_{t\text{-plot}}^b$, м ² /г	$V_{\text{пор}}^c$, см ³ /г	$\omega(N)$, масс. %
PAF-30	471	221	0.39	-
PAF-30-NH ₂	420	250	0.25	4.9
PAF-30-NPy	140	8	0.20	7.2

^a Удельная площадь поверхности, определенная по БЭТ;

^b Площадь микропор, определенная по модели t-Plot;

^c Общий объем пор в материале, определенный по модели ВЈН

катализаторов на основании полученных материалов проводили с помощью обработки носителя раствором $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ в сухом толуоле. ИК-спектры всех катализаторов содержат новые полосы поглощения в районе 914 см^{-1} и 956 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям в фрагменте *цис*- MoO_2 , что подтверждает иммобилизацию комплекса молибдена (рисунок 4). Кроме того, в спектрах присутствуют полосы поглощения в диапазоне $700 - 800\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний связей Mo-O-Mo , что также говорит об образовании кластеров или наночастиц оксида молибдена внутри пор носителя. Наибольшее содержание молибдена

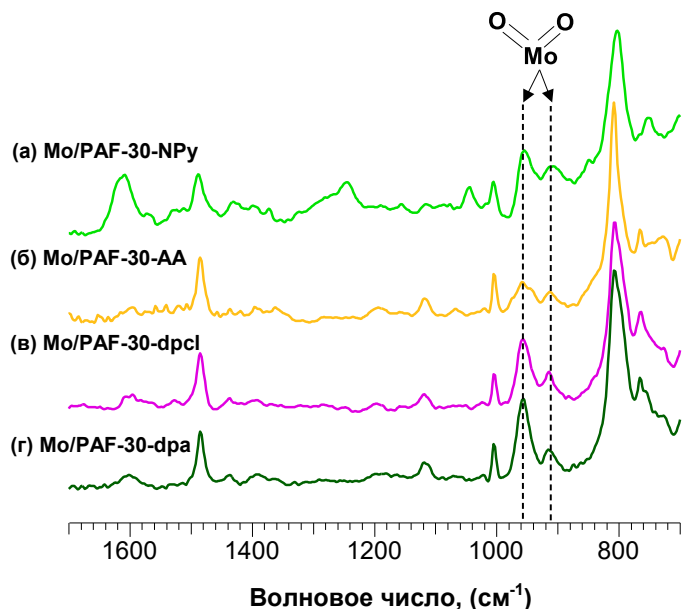


Рисунок 4. ИК спектры катализаторов: (а) Mo/PAF-30-NPy ; (б) Mo/PAF-30-AA ; (в) Mo/PAF-30-dpcl ; (г) Mo/PAF-30-dpa

наблюдается в катализаторах на основе исходного материала $\text{PAF-30-CH}_2\text{Cl(I)}$ (таблица 6). Так, содержание металла варьируется от 9 до 12 масс. %, что соответствует от 0.940 ммоль/г до 1.250 ммоль/г. Таким образом, концентрация металла оказалась выше концентрации функциональных групп в 2.5–3.5 раз. Данный факт может свидетельствовать либо об иммобилизации $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ без химического связывания, либо об образовании внутри пор носителя полиядерных комплексов или наночастиц $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$. В случае материалов на основе PAF-30-NH_2 содержание металла оказалось ниже и составило 2.4 масс. %, что соответствует концентрации металла 0.250 ммоль/г.

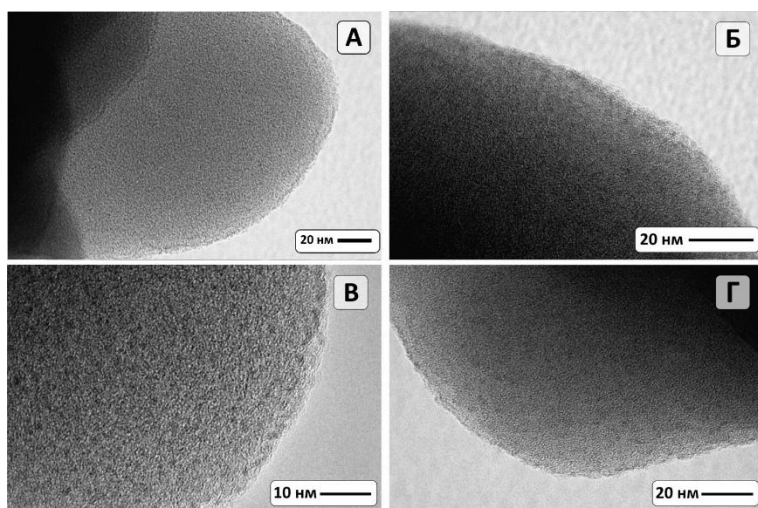


Рисунок 5. ПЭМ катализаторов Mo/PAF-30-NPy (а); Mo/PAF-30-dpa (б); Mo/PAF-30-dpcl (в); Mo/PAF-30-AA (г)

лиганды в составе PAF способствует диффузии $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ и равномерному распределению комплекса по объему носителя. Однако в ходе нанесения молибдена происходит агломерация комплекса, и большая часть молибдена находится в виде равномерно распределённых наночастиц внутри пор PAF-30.

Для оценки валентного состояния металла катализаторы были исследованы методом РФЭС (таблица 6). Согласно полученным данным, молибден во всех катализаторах находится в высшей степени окисления Mo(VI) , причем значение энергий связывания ниже, чем для исходного комплекса $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$. На микрофотографиях (рисунок 5) можно наблюдать небольшие (1.5–2.5 нм) наночастицы, равномерно распределённые внутри пор материалов. Таким образом,

Таблица 6. Энергия связи молибдена в катализаторах Mo/PAF-30-dpa, Mo/PAF-30-dpcl, Mo/PAF-30-AA и Mo/PAF-30-NPy

Катализатор	Содержание Mo, масс. %	$E_{\text{связи}}, \text{эВ}$	
		$\text{Mo}^{6+}, 3d_{3/2}$	$\text{Mo}^{6+}, 3d_{5/2}$
Mo/PAF-30-dpa	9.4 ^a	235.53	232.33
Mo/PAF-30-dpcl	12.1 ^a	235.63	232.43
Mo/PAF-30-AA	9.3 ^a	235.73	232.53
Mo/PAF-30-NPy	2.4 ^b	235.75	232.55

^aСодержание (масс. %) молибдена определено методом ИСП-АЭС;

^bСодержание (масс. %) молибдена определено методом ААС

Катализаторы были исследованы в одинаковых условиях в реакции эпексидирования олефинов (рисунок 6). Все катализаторы продемонстрировали высокую активность, причем наибольшая конверсия субстрата и селективность образования эпексида наблюдались в случае циклических алкенов (циклогексен, циклогептен). Так, на катализаторах Mo/PAF-30-dpa, Mo/PAF-30-dpcl и Mo/PAF-30-AA конверсия циклогексена составляла 90–95% (селективность по эпексиду 91-95%), а циклогептена –82-87% (селективность по эпексиду 94–98%). Конверсия олефинов на катализаторе Mo/PAF-30-NPy была существенно меньше: 49% для циклогексена и 42% для циклогептена (селективности по эпексидам – 97 и 92 % соответственно), что связано с существенно меньшим содержанием металла в данном катализаторе. В то же время при окислении терминальных алкенов конверсия субстрата была низкой (до 30 %). Для гексена-1 и октена-1 отмечено образование побочных продуктов изомеризации олефинов, что, вероятно, связано с Льюисовской кислотностью присутствующих в катализаторах наночастиц оксида молибдена. В то же время продуктов их эпексидирования обнаружено не было. При эпексидировании стирола продукты реакции содержат, помимо целевого оксида стирола, бензальдегид, образующийся в результате радикального окисления субстрата. В случае *транс*-стильбена селективность образования эпексида превышала 91%, однако конверсия субстрата была менее 30%, что, вероятно, обусловлено стерическими затруднениями при диффузии молекулы субстрата внутри пор катализатора и её

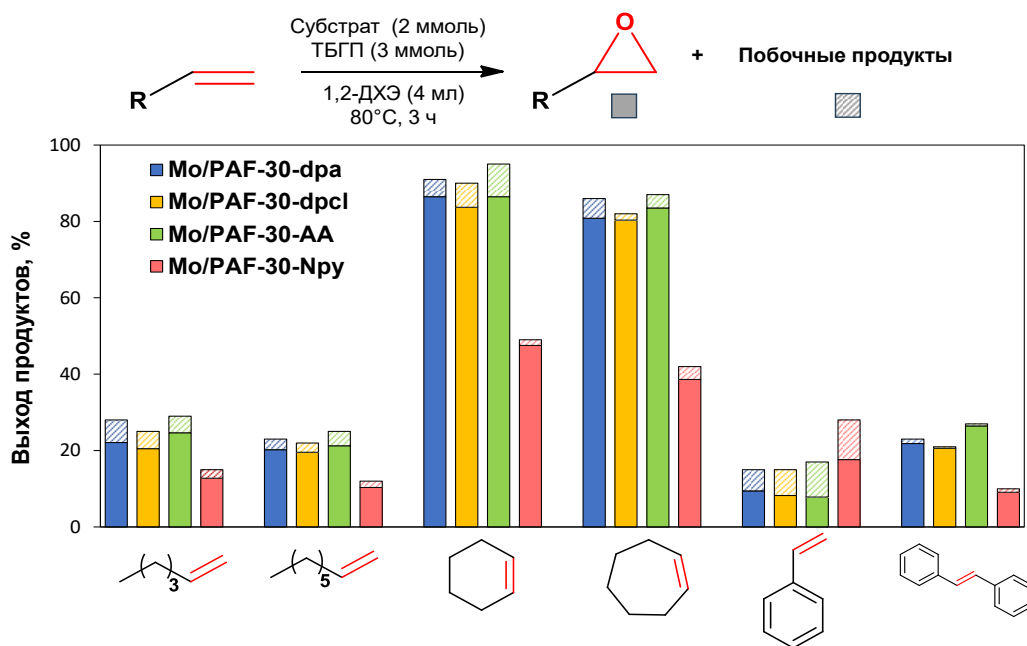


Рисунок 6. Эпексидирование непредельных соединений на молибденовых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов

взаимодействии с активным центром катализатора. Таким образом, бóльшая электронная плотность на двойной связи способствует повышению реакционной способности эпоксида.

Также была исследована возможность повторного использования катализаторов на примере эпоксидирования циклогексена в аналогичных условиях проведения реакции. Катализаторы Мо/PAF-30-dpa, Мо/PAF-30-dpcl и Мо/PAF-30-AA продемонстрировали постепенное снижение активности: конверсия циклогексена на четвертом цикле реакции уменьшилась на 12–20% по сравнению с первым циклом, что, по-видимому, связано с вымыванием молибдена из пор носителя. В то же время катализатор Мо/PAF-30-NPy проявил высокую стабильность: конверсия циклогексена сохранялась на уровне 45–50%, что говорит о сохранении им каталитической активности.

Таким образом, PAF могут быть использованы для получения на их основе катализаторов эпоксидирования олефинов, однако стабильность и активность этих катализаторов существенно зависит от содержания комплексообразующих групп в носителе. В случае отсутствия функциональных групп (катализаторы PAF-30-Mo, PAF-30-W) нанесённый металл вымывается, что ведёт к потере катализатором активности. В случае низкого содержания комплексообразующих групп в материале в порах носителя происходит образование наночастиц оксида молибдена, чему также может способствовать ограниченный объём пор в PAF. Из-за этого полученные катализаторы Мо/PAF-30-dpa, Мо/PAF-30-dpcl-Mo, Мо/PAF-30-AA также постепенно теряют активность из-за вымывания молибдена, что подтверждается тестами на горячее фильтрование. Наконец, при высоком содержании лиганда в носителе металл равномерно наносится по объёму носителя и иммобилизуется в виде комплексов, что было доказано на примере катализатора Мо/PAF-30-NPy при помощи электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и РФЭС. Полученный катализатор Мо/PAF-30-NPy хотя и почти вдвое уступает в активности Мо/PAF-30-dpa, Мо/PAF-30-dpcl-Mo, Мо/PAF-30-AA, но содержит почти в 4 раза меньше молибдена и практически не теряет активности даже после 4 циклов последовательного использования.

Карбоксилирование эпоксидов. Тандемный процесс эпоксидирования олефинов-циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам

В качестве катализаторов карбоксилирования нами были выбраны бромиды четвертичного аммония, привитые к поверхности PAF-30. Для введения четвертичных аминов в структуру PAF-30 первоначально осуществляли модификацию $-\text{CH}_2\text{Cl}$ группами. В качестве аминов были использованы триэтиламин, *N,N*-диметилэтаноламин и *N*-метилдиэтаноламин.

Модификация PAF-30 хлорметильными группами привела к увеличению площади поверхности с 483 м²/г до 530 м²/г, а площади микропор – с 239 м²/г до 300 м²/г. (таблица 7). Дальнейшая модификация PAF-30-CH₂Cl (II) триэтиламином привела к снижению площади поверхности в материале PAF-30-TEA до 443 м²/г, а общего объема пор – до 0.24 см³/г. Данное снижение, вероятно, связано с частичным заполнением пор введенными функциональными группами. Введение *N,N*-диметилэтаноламина оказала более выраженное влияние на текстурные характеристики: площадь поверхности в материале PAF-30-MDEA снизилась до 55 м²/г, а общий объем пор – до 0.04 см³/г. Такое уменьшение, вероятно, обусловлено формированием водородных связей между гидроксогруппами *N,N*-диметилэтаноламина внутри пор, что препятствует адсорбции азота. Кроме того, содержание азота в данном материале выше, чем в PAF-30-TEA (табл. 7), что может способствовать большей блокировке пор. Еще более выраженное уменьшение текстурных характеристик наблюдалось в случае материала PAF-30-MDEA. Площадь поверхности для материала, модифицированного *N*-метилдиэтаноламином, снизилась до 11 м²/г, а общий объем пор – до 0.01 см³/г. Такое резкое уменьшение обусловлено как образованием водородных связей, препятствующих адсорбции азота, так и большим объемом вводимой функциональной группы.

Таблица 7. Текстурные характеристики исходных материала PAF-30 и PAF-30-CH₂Cl(II), а также функционализированными третичными аминами – PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA

Материал	$S_{\text{БЭТ}}^a$, м ² /г	$S_{t\text{-plot}}^b$, м ² /г	$V_{\text{пор}}^c$, см ³ /г	ω (Cl, N, Br), масс. %
PAF-30	483	239	0.28	-
PAF-30-CH ₂ Cl(II)	530	300	0.29	3.9 (Cl)
PAF-30-TEA	443	292	0.24	1.1 (N) 11.9 (Br)
PAF-30-DMEA	55	13	0.04	1.9 (N) 13.7 (Br)
PAF-30-MDEA	11	4	0.01	1.9 (N) 13.7 (Br)

^a Удельная площадь поверхности, определенная по БЭТ;

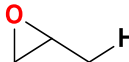
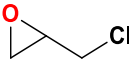
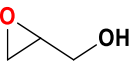
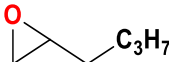
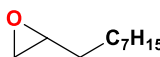
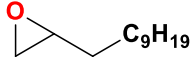
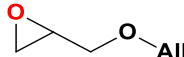
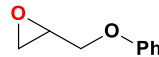
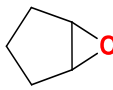
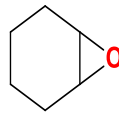
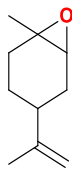
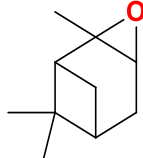
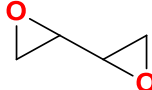
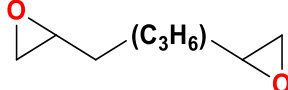
^b Площадь микропор, определенная по модели t-plot;

^c Общий объем пор в материале, определенный по модели BJH

Синтезированные катализаторы PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA были испытаны в реакции циклоприсоединения CO₂ к широкому ряду субстратов – терминальных эпоксидов (глицидол, пропилен оксид, стирол оксид, 1,2-эпоксигексан, 1,2-эпоксидекан, 1,2-эпоксидодекан,

аллилглицидиловый и фенилглицидиловый эфиры), внутренних эпоксидов (циклогексен оксид, циклопентен оксид, лимонен оксид, α -пинен оксид), а также субстратов с двумя оксирановыми циклами, таких как 1,2,7,8-диэпоксиктан и 1,3-бутадиендиэпоксид (таблица 8).

Таблица 8. Циклоприсоединение CO_2 к различным эпоксидам с использованием катализаторов PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA

Циклоприсоединение CO_2 к терминальным эпоксидам ^a					
					
PAF-30-TEA	49%	54%	69%	14%	25%
PAF-30-DMEA	72%	71%	80%	30%	33%
PAF-30-MDEA	58%	57%	78%	26%	33%
					
PAF-30-TEA	2%	9%	49%	49%	
PAF-30-DMEA	6%	3%	72%	72%	
PAF-30-MDEA	9%	10%	58%	58%	
Циклоприсоединение CO_2 к внутренним эпоксидам ^b					
					
PAF-30-TEA	<1%	<1%	<1%	<1%	
PAF-30-DMEA	5%	7%	2%	3%	
PAF-30-MDEA	8%	4%	2%	2%	
Циклоприсоединение CO_2 к диэпоксидам ^a					
					
PAF-30-TEA	16%	18%			
PAF-30-DMEA	38%	26%			
PAF-30-MDEA	27%	27%			

Условия реакции: Субстрат (4.5 ммоль); катализатор (10 мг); CO_2 (10 атм); 110 °C; 4 ч^a; 8 ч^b

Все катализаторы проявили высокую активность в циклоприсоединении CO_2 к эпоксидам, при этом было отмечено несколько общих закономерностей. Так, с увеличением размера молекулы субстрата наблюдается падение его конверсии в карбонат, что, во-первых, доказывает расположение активных центров внутри пор катализаторов, а во-вторых, свидетельствует об их субстратной селективности. Так,

в ряду терминальных алкилэпоксидов с общей формулой $C_nH_{2n+1}-CH_2(C_2H_3O)$ конверсия на PAF-30-TEA снижается с 49 % для $n=0$ (пропиленоксид) до 25 % для $n=3$ (гексен-1-оксид) и падает до 2% для $n=7$ (дец-1-оксид). Во-вторых, реакционная способность эпоксидов коррелирует с электроноакцепторными свойствами заместителей, что наиболее четко наблюдается в ряду замещенных пропиленоксидов с общей формулой $R-CH_2(C_2H_3O)$: при $R=H$ (пропиленоксид) конверсия на PAF-30-TEA составляет 49 %, при $R=Cl$ (эпихлоргидрин) – 54 %, а при $R=OH$ (глицидол) — 69 %. Этим же объясняется и более высокая конверсия аллилглицидилового и фенилглицидилового эфиров (36–37%) по сравнению с гексен-1-оксидом (25%) даже несмотря на больший размер молекулы, а также низкая конверсия эпоксиды стирола (14 %). Кроме того, заместители аллил- (All) и фенил- (Ph) способствуют снижению энергии активации реакции за счёт стабилизации переходного состояния через делокализацию заряда в их π -системах. Конверсия внутренних эпоксидов, такие как лимонен оксид, α -пинен оксид, циклопентен оксид и циклогексен оксид, среди всех субстратов была наименьшей (табл. 9). Их низкая реакционная способность обусловлена слабой полярностью связи C–O и отсутствием групп, которые могли бы повысить электрофильность атомов углерода. Кроме того, данные субстраты отличает значительная стерическая затруднённость, что особенно наблюдается в случае оксидов лимонена и α -пинена. Отдельно стоит отметить реакции с диэпоксидами – 1,3-бутадиен-диэпоксидом и 1,7-октадиен-диэпоксидом. По окончании реакции в пробирке, в отличие от других субстратов, наблюдалось образование плотной массы с равномерно распределёнными частицами катализатора – предположительно представляющую собой поликарбонат. Наконец, можно отметить, что в случае большинства субстратов активность катализаторов уменьшается в ряду $PAF-30-DMEA \geq PAF-30-MDEA > PAF-30-TEA$, что может объясняться описанным выше эффектом наличия доноров водородных связей – гидроксогрупп привитых этаноламинов – в составе катализаторов.

После изучали возможность использования полученных катализаторов эпоксидирования ($Mo/PAF-30-NPy$) и карбоксилирования (PAF-30-DMEA) в tandemном процессе эпоксидирования-циклоприсоединения CO_2 . Для этого на первой стадии олефин (аллиловый спирт) эпоксидировали с помощью раствора ТБГП в декане без растворителя в присутствии катализатора $MoO_2(acac)_2$ (табл. 9). Реакцию проводили в течение 3 ч, после чего в реакционную смесь вводили тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) и осуществляли вторую стадию при давлении диоксида углерода 10 атм и при температуре 110 °С в течение 4 ч. Общая конверсия аллилового спирта в двухстадийном процессе составила 38%. Промежуточный продукт – глицидол – в реакционной смеси не был обнаружен, что позволяет предположить лимитирующую роль стадии эпоксидирования. Замена гомогенных катализаторов на гетерогенные аналоги ($Mo/PAF-30-NPy$ или PAF-30-DMEA) привело к снижению выхода карбоната глицидола до 30% и 34% соответственно. Полный переход к гетерогенным катализаторам ($Mo/PAF-30-NPy$ и PAF-30-DMEA) еще больше уменьшил конверсию аллилового спирта, которая составила 27%.

Таблица 9. Двухстадийный процесс эпоксицирования-циклоприсоединения CO₂ аллилового спирта

Катализатор эпоксицирования ^а	Катализатор циклоприсоединения CO ₂ ^б	Конверсия, (%)	Селективность, (%)
MoO ₂ (асас) ₂	ТБАБ	38	100
MoO ₂ (асас) ₂	PAF-30-DMEA	34	100
Mo/PAF-30-NPy	ТБАБ	30	100
Mo/PAF-30-NPy	PAF-30-DMEA	27	100

^аУсловия реакции: аллиловый спирт (0.14 мл, 2 ммоль); ТБГП (0.55 мл, 3 ммоль); катализатор эпоксицирования (Mo – 1 мкмоль); 90 °С; 3 ч;

^бУсловия реакции: CO₂ (10 атм); катализатор циклоприсоединения CO₂ (Br – 0.02 ммоль); 110 °С; 4 ч

Таким образом, на основе пористых ароматических каркасов возможен синтез катализаторов циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам с образованием циклических карбонатов. Впервые на основе PAF синтезированы катализаторы на основе привитых четвертичных солей этаноламинов. Новые катализаторы были активнее в рассматриваемой реакции за счёт наличия гидроксогрупп – доноров водородных связей, способствующих более лёгкой активации эпоксидного кольца. Катализаторы могут быть использованы как минимум в пяти последовательных циклах реакции, а основной причиной потери катализаторами активности является блокировка пор материала не вымываемыми продуктами реакции. Также синтезированные на основе PAF катализаторы могут быть использованы для tandemного процесса циклоприсоединения-эпоксицирования, при чем их активность будет практически сопоставима с использованием гомогенных аналогов.

Окисление алкилароматических соединений

Катализаторы окисления алкилароматических соединений были получены с использованием двух различных подходов: хелатирование и ионный обмен. Для этого исходный PAF-30 модифицировали катионообменными сульфогруппами, либо группами на основе моноэтаноламина, способными хелатировать катионы металлов. Сульфирование исходного материала PAF-30 для синтеза PAF-30-SO₃H включало в себя обработку носителя хлорсульфоновой кислотой в хлористом метиле. Для введения функциональных групп (-MEA), полученный ранее материал PAF-30-CH₂Cl(II) обрабатывали раствором моноэтаноламина в диоксане. Полученные материалы PAF-30-SO₃H и PAF-30-MEA были затем обработаны растворами солей хлорида железа (III) и ацетата меди (II) в этаноле.

Площадь поверхности и объем пор синтезированных материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица 10). Следует подчеркнуть, что площадь поверхности увеличивается в ряду PAF-30 (483 м²/г) < PAF-30-CH₂Cl (II) (530 м²/г) < PAF-30-MEA (670 м²/г). Доля микропор в материале PAF-30 составляет 50%, а в материале PAF-30-MEA – 66%. Дальнейшая иммобилизация солей Fe(III) и Cu(II) на PAF-30-MEA закономерно снижает площадь поверхности: для катализатора Fe/PAF-30-MEA она составила 439 м²/г, а для Cu/PAF-30-MEA – 556 м²/г. В случае материала PAF-30-SO₃H площадь поверхности уменьшилась до 340 м²/г. Однако, нанесение металла привело, в отличие от катализаторов на основе PAF-30-MEA, не к дальнейшему уменьшению удельной

площади поверхности, а наоборот, к её увеличению: в случае катализатора Fe/PAF-30-SO₃H – до 482 м²/г, а в случае Cu/PAF-30-SO₃H – до 306 м²/г.

По данным элементного анализа, содержание серы в PAF-30-SO₃H составило 4.8 масс. %, что близко к расчётному значению (таблица 10). После иммобилизации металлов содержание серы в катализаторах уменьшилось до 4.6 масс. %, а содержание железа в катализаторе Fe/PAF-30-SO₃H и меди в катализаторе Cu/PAF-30-SO₃H составило 3.0 масс. % и 3.6 масс. % соответственно. В свою очередь, содержание хлора в материале PAF-30-CH₂Cl (II) составило 3.9 масс. % (1,1 ммоль/г), а после обработки материала моноэтаноламином содержание азота в PAF-30-MEA составило 1.3 масс. % (0,93 ммоль/г), что свидетельствует о практически полном замещении атома хлора на азот. При этом содержание железа и меди в катализаторах Fe/PAF-30-MEA и Cu/PAF-30-MEA составило 2.4 масс. % и 3.9 масс. % соответственно.

Таблица 10. Текстульные характеристики синтезированных материалов

<i>Материал</i>	<i>S_{БЭТ}, м²/г</i>	<i>S_{t-plot}, м²/г</i>	<i>V_{пор}, см³/г</i>	<i>ω (S, N, Cl), масс. %</i>	<i>ω (Me), масс. %</i>
<i>PAF-30</i>	483	239	0.28	—	—
<i>PAF-30-SO₃H</i>	340	164	0.26	4.8 (S)	—
<i>Fe/PAF-30-SO₃H</i>	482	354	0.25	4.6 (S)	3.0 (Fe)
<i>Cu/PAF-30-SO₃H</i>	306	115	0.16	4.6 (S)	3.6 (Cu)
<i>PAF-30-CH₂Cl(II)</i>	530	300	0.29	3.9 (Cl)	—
<i>PAF-30-MEA</i>	670	443	0.37	1.3 (N)	—
<i>Fe/PAF-30-MEA</i>	439	291	0.24	1.1 (N)	2.4 (Fe)
<i>Cu/PAF-30-MEA</i>	556	373	0.30	1.1 (N)	3.9 (Cu)

^a Удельная площадь поверхности, определенная по БЭТ;

^b Площадь микропор, определенная по модели t-plot;

^в Общий объем пор в материале, определенный по модели ВЈН

Оценку концентрации элементов на поверхности катализаторов проводили методом РФЭС (таблица 11). В катализаторах Fe/PAF-30-SO₃H и Cu/PAF-30-SO₃H концентрация металлов не превышала 1 ат. %, что может свидетельствовать о равномерном их распределении по всему объему носителя. Напротив, в случае Fe/PAF-30-MEA и Cu/PAF-30-MEA концентрация металлов на поверхности чрезвычайно высокая.

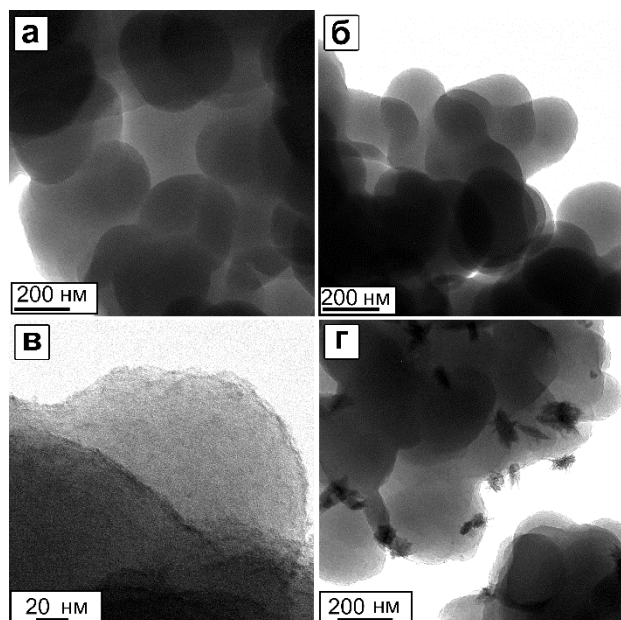


Рисунок 7. Микрофотографии ПЭМ для катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H (а); Cu/PAF-30-SO₃H (б); Fe/PAF-30-MEA (в); Cu/PAF-30-MEA (г)

Катализаторы были также охарактеризованы методом ПЭМ (рисунок 7). Все катализаторы представляют собой сферические однородные частицы размером до 600 нм, агломерированные друг с другом. Однако, на микрофотографиях катализаторов на основе PAF-30-SO₃H (рисунок 7 (а,б)) отсутствуют какие-либо посторонние фазы, что согласуется с гипотезой об однородном распределении металлов по объёму носителя. В то же время на поверхности катализаторов на основе PAF-30-MEA (рисунок 7 (в, г)) присутствуют четко различимые частицы: в случае Fe/PAF-30-MEA – размером порядка 4-5 нм, равномерно распределенных на внешней поверхности носителя, а в случае Cu/PAF-30-MEA – агломераты частиц и большие кристаллиты, вероятно представляющие собой частицы оксида меди.

Полученные результаты также согласуются с результатами РФЭС, согласно которым содержание металлов на поверхности катализаторов на основе PAF-30-MEA было высоким (таблица 11).

Синтезированные катализаторы были исследованы в жидкофазном окислении этилбензола (ЭБ). Основными продуктами окисления ЭБ являлись ацетофенон (АФ), 1-фенилэтанол (1-ФЭ), бензальдегид (БА) и гидропероксид этилбензола (ГПЭБ).

Таблица 11. Концентрация элементов в приповерхностном слое железо- и медьсодержащих катализаторов, ат. %

Катализатор	C	O	N	S	Cu	Fe
Fe/PAF-30-SO ₃ H	80.9	13.4	-	3.0	-	1.0
Cu/PAF-30-SO ₃ H	81.5	16.2	-	1.8	0.6	-
Fe/PAF-30-MEA	54.2	36.6	1.3	-	-	7.9
Cu/PAF-30-MEA	82.5	11.5	1.9	-	4.1	-

Катализаторы были оценены на возможность повторного использования в реакции окисления ЭБ. Согласно полученным результатам, наибольшей стабильностью обладали катализаторы на основе PAF-30-SO₃H. Так, для Fe/PAF-30-SO₃H конверсия этилбензола снизилась в 63% до 48 % за пять циклов, в то время как для Fe/PAF-30-MEA конверсия этилбензола упала вдвое. Для медьсодержащих катализаторов наблюдалась аналогичная ситуация: активность Cu/PAF-30-SO₃H сохранялась на протяжении пяти циклов; для Cu/PAF-30-MEA, напротив, было зафиксировано устойчивое снижение конверсии с 55 % до 35%.

Полученные катализаторы были протестированы в окислении различных алкилароматических субстратов: *м*-этилтолуола, *н*-пропилбензола, индана и тетралина. Во всех случаях основным продуктом

был соответствующий α -кетон, а побочными – продукты разрыва С-С связи (бензальдегид), в случае индана – соответствующий α - спирт, а в случае тетралина – 1,4-нафтахинон и нафталин (таблица 12). Однако следов β -кетонов или гидроксирования бензольного кольца не наблюдалось. В целом, катализаторы Fe/PAF-30-SO₃H и Cu/PAF-30-SO₃H демонстрируют схожую активность и селективность по отношению к α -кетону, особенно в случае субстратов с одним вторичным α -углеродным атомом. Катализатор Cu/PAF-30-MEA был столько же активен, как и катализатор Cu/PAF-30-SO₃H, в то время как катализатор Fe/PAF-30-MEA был примерно вдвое менее активным, чем Fe/PAF-30-SO₃H. При окислении молекул с двумя вторичными α -углеродными атомами, индана и тетралина, медьсодержащие катализаторы показали более высокую активность, а железосодержащие катализаторы более высокую селективность. Однако следует отметить, что данное сравнение проведено при разных значениях конверсии субстрата: если бы реакция на катализаторах на основе железа проводилась в течение более длительного времени, то с ростом конверсии селективность образования α -кетонов могла бы снизиться. Следует отметить, что конверсия субстрата коррелирует с размером молекулы субстрата и количеством вторичных α -углеродных атомов. Однако из-за возможности дальнейшего окисления образовавшегося α -кетона селективность его образования ниже, чем в случае других субстратов. Конверсия этилбензола, линейный размер молекул которого сопоставим с инданом и тетралином, несколько ниже, но селективность образования продукта моноокисления (ацетофенона) выше. В свою очередь, активность всех катализаторов была самой низкой в окислении *n*-пропилбензола, линейный размер молекул которого является самым высоким среди всех субстратов. Степень конверсии *m*-этилтолуола сопоставима с этилбензолом, однако селективность по целевому продукту ниже. Несмотря на два α -углеродных атома, преимущественно окисляется вторичный, что связано с лучшей стабилизацией образующегося радикала.

Таким образом, пористые ароматические каркасы могут быть использованы для создания катализаторов окисления алкилароматических углеводородов в соответствующие кетоны. Несмотря на то, что более распространённым вариантом закрепления металлов на поверхности носителя является их хелатирование привитыми лигандами, более эффективным подходом для синтеза стабильных катализаторов окисления в случае пористых ароматических каркасов оказался метод закрепление металлов при помощи ионного обмена. В полученных катализаторах Fe/PAF-30-SO₃H и Cu/PAF-30-SO₃H металлы распределены равномерно по объёму носителя, что было доказано несколькими методами анализа, в результате чего они проявляют более высокую стабильность по сравнению с катализаторами Fe/PAF-30-MEA и Cu/PAF-30-MEA при сопоставимой активности. Ароматическая природа пористых ароматических каркасов и их высокая дисперсность и жесткая структура обеспечивала катализаторам диспергирование по всему объёму реакционной смеси без набухания материалов. Так же, как и в случае катализаторов эпоксидирования олефинов и карбоксилирования эпоксидов, в катализаторах окисления алкилароматических углеводородов наблюдается эффект субстратной селективности, проявляющийся в большей конверсии субстратов с меньшим линейным размером молекулы.

Заключение

1) На основе пористого ароматического каркаса PAF-30 были синтезированы носители для катализаторов, содержащие привитые на поверхность лиганды, координирующие ионы металлов, ионообменные сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$), а также материалы с привитыми солями четвертичного аммония. Мо- и W-содержащие катализаторы эпокси́дирования были синтезированы на основе PAF-30 и носителей с хелатирующими группами, Cu и Fe-содержащие катализаторы окисления углеводов – на основе носителей с хелатирующими и ионообменными группами. Материалы с привитыми солями четвертичного аммония применяли в качестве катализаторов карбокси́лирования эпоксидов.

2) Было установлено, что молибденсодержащие катализаторы на основе пористых ароматических каркасов проявляют активность в эпокси́дировании широкого ряда олефинов, причём наибольшая конверсия достигается для субстратов с двойной связью, обладающей повышенной электронной плотностью, таких как субстраты с внутренней двойной связью. Кроме того, конверсия возрастает с уменьшением размера молекулы субстрата. Было выявлено, что наличие привитых на поверхность лигандов способствует равномерному распределению комплексов молибдена по объёму носителя, но не предотвращает образование наночастиц окси́да молибдена внутри ограниченного объёма пор в ходе нанесения металла. Стабильность катализаторов при повторном использовании практически не зависит от строения хелатирующих лигандов, а определяется их концентрацией и содержанием металла в катализаторе: наиболее стабильным при повторном использовании оказался катализатор Mo/PAF-30-NPy, в котором по данным элементного анализа содержание молибдена составило 0.25 ммоль/г, а хелатирующих групп – 2.57 ммоль/г.

3) Катализаторы на основе четвертичных солей этаноламинов, нанесённых на пористых ароматических, впервые были испытаны в процессе карбокси́лирования эпоксидов. Было установлено, что катализаторы, содержащие диметилэтаноламин и метилдиэтаноламин, демонстрируют более высокую активность в данной реакции по сравнению с катализаторами на основе четвертичной соли триэтиламина. Данный эффект объясняется способностью гидроксогрупп в составе этаноламинов выступать в качестве доноров водородных связей для молекул эпоксидов, что облегчает их активацию. Конверсия субстратов на синтезированных катализаторах коррелировала с размером их молекул и способностью заместителя при эпоксидном кольце оттягивать электронную плотность, увеличивая тем самым расстояние между атомами углерода в оксирановом кольце и увеличивая его реактивность. Впервые на катализаторах на основе PAF был реализован tandemный процесс эпокси́дирования-карбокси́лирования аллилового спирта. Катализаторы Mo/PAF-30-NPy и PAF-30-DMEA продемонстрировали высокую активность в двухстадийном процессе в одном реакторе. Выход карбоната глицидола составил 27%, что несколько ниже по сравнению с использованием гомогенных аналогов $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ и ТБАБ, при которых выход целевого продукта достигал 38% в аналогичных условиях.

4) Впервые на основе катионообменного полимера, PAF-30- SO_3H , были синтезированы катализаторы окисления алкилароматических углеводов в α -кетоны. Катализаторы обладали равномерным распределением металлов по объёму носителя, благодаря чему они были стабильнее аналогов, полученных на основе носителя с хелатирующими группами PAF-30-MEA при сопоставимой с ними активности. Было установлено, что, как и в случае катализаторов эпокси́дирования олефинов и карбокси́лирования эпоксидов, катализаторы окисления алкилароматических углеводов обладают субстратной селективностью, проявляющейся в большей конверсии субстратов с меньшим линейным размером молекулы.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия

1. **Makhova V.A.**, Kulikov L.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Cu and Fe Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks for Oxidation of Alkylaromatics // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2025. – Vol. 64, No. 1. – P. 143-157. – DOI 10.1021/acs.iecr.4c03159. – EDN SUHYYX. Импакт-фактор **3,9 (JIF)**, 1.73 п.л., доля вклада 65%;
2. **Makhova V.A.**, Kulikov L.A., Akopyan A.V., Karakhanov E.A. Molybdenum Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks in Epoxidation of Olefins // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 64, No. 4. – P. 492-499. – DOI 10.1134/S0965544124020208. – EDN YTIXEN. Импакт-фактор **1,1 (JIF)**, 0.92 п.л., доля вклада 20%
[Махова В.А., Куликов Л.А., Акопян А.В., Караханов Э.А. Молибденсодержащий катализатор на основе пористых ароматических каркасов в эпоксицировании олефинов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9, № 1. – С. 69-77. – DOI 10.56304/S2414215824010064. – EDN TTHGVU. Импакт-фактор **0,148 (РИНЦ)**, 1.04 п.л., доля вклада 20%]²;
3. **Ярчак В.А.**, Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Эпоксицирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. – 2023. – Т. 63, № 1. – С. 100-109. – DOI 10.31857/S0028242123010094. – EDN ULBEKM. Импакт-фактор **0,792 (РИНЦ)**, 1.16 п.л., доля вклада 65%
[перевод: **Yarchak V.A.**, Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Epoxidation of Olefins in the Presence of Molybdenum Catalysts based on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – Vol. 63, No. 3. – P. 327-335. – DOI 10.1134/s0965544123010012. – EDN TKITAC. Импакт-фактор **1,1 (JIF)**, 1.04 п.л., доля вклада 65%];
4. Куликов Л.А., **Ярчак В.А.**, Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Катализаторы эпоксицирования циклогексена на основе пористых ароматических // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 5. – С. 701-707. – DOI 10.31857/S0028242120050160. – EDN DCNNTE. Импакт-фактор **0,792 (РИНЦ)**, 0.81 п.л., доля вклада 65%
[перевод: Kulikov L.A., **Yarchak V.A.**, Zolotukhina A.V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Cyclohexene Epoxidation Catalysts Based on Porous Aromatic // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, No. 9. – P. 1087-1093. – DOI 10.1134/S0965544120090169. – EDN QTKSAR. Импакт-фактор **1,1 (JIF)**, 0.81 п.л., доля вклада 65%].

Благодарности

Отдельную благодарность автор выражает д.х.н., акад. РАН А.Л. Максимову за консультации по интерпретации результатов каталитических экспериментов, Р.С. Борисову – за анализ продуктов реакции методом ГХ-МС и помощь в интерпретации полученных данных.

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям к.х.н. Л.А. Куликову и д.х.н. Э.А. Караханову за чуткое руководство, помощь в обсуждении и представлении результатов, а также коллективу лаборатории катализа и нефтехимического синтеза за поддержку при выполнении научной работы.