

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Махова Виктория Александровна

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

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Караханов Эдуард Аветисович

кандидат химических наук

Куликов Леонид Андреевич

Москва – 2025

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы.....	10
2.1. Процессы окисления в промышленности.....	10
2.2. Окислители, используемые в лаборатории и промышленности.....	11
2.3. Особенности механизмов жидкофазного окисления углеводородов.....	14
2.4. Эпоксидирование олефинов.....	19
2.4.1. Гомогенные катализаторы эпоксидирования олефинов.....	21
2.4.2. Гетерогенные катализаторы эпоксидирования олефинов.....	25
2.4.2.1. Катализаторы на основе неорганических носителей.....	27
2.4.2.2. Катализаторы на основе углеродных материалов.....	30
2.4.2.3. Катализаторы на основе металл-органических каркасов.....	32
2.4.2.4. Катализаторы на основе полимеров.....	41
2.5. Окисление алкилароматических соединений.....	49
2.5.1. Гомогенные катализаторы окисления алкилароматических соединений.....	50
2.5.2. Гетерогенные катализаторы окисления алкилароматических соединений.....	53
2.5.2.1. Катализаторы на основе неорганических носителей.....	53
2.5.2.2. Катализаторы на основе углеродных материалов.....	56
2.5.2.3. Катализаторы на основе металл-органических каркасов.....	59
2.5.2.4. Катализаторы на основе полимеров.....	61
3. Экспериментальная часть.....	69
3.1. Реактивы, использованные в работе.....	69
3.2. Синтез пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе.....	70
3.3. Проведение каталитических экспериментов.....	81
3.4. Используемое оборудование.....	82
4. Обсуждение результатов.....	88
4.1. Эпоксидирование олефинов.....	88
4.2. Карбоксилирование эпоксидов. Тандемный процесс эпоксидирования олефинов-циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам.....	112
4.3. Окисление алкилароматических соединений.....	127

5. Заключение	149
6. Список сокращений, условных обозначений и терминов	152
7. Список литературы	154

1. Введение

Актуальность темы исследования

Кислородсодержащие соединения, такие как фенолы, спирты, эпоксины, 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. Основной способ 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; нанесённые высокодисперсные частицы оксидов металлов. Широкое распространение в качестве катализаторов эпоксирирования 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 SiO₂, 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 эпоксирирования олефинов, tandemного эпоксирирования-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 эпоксирирования олефинов;

- Разработать на основе носителей с хелатирующими и катионообменными группами железо- и медьсодержащие катализаторы окисления алкилароматических углеводов;
- Установить состав и строение синтезированных материалов при помощи физико-химических методов анализа;
- Изучить закономерности протекания эпоксирирования олефинов на синтезированных молибден- и вольфрамсодержащих катализаторах, карбоксилирования эпоксидов на материалах с привитыми четвертичными солями аммония и окисления алкилароматических углеводов на железо- и медьсодержащих катализаторах, а также тандемного процесса эпоксирирования-карбоксилирования 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 эпоксирирования олефинов, карбоксилирования эпоксидов 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 эпоксирирования олефинов, карбоксилирования эпоксидов 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 спектроскопии 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 проведён синтез и исследование активности в реакции карбоксилирования эпоксидов катализаторов на основе пористых ароматических каркасов с иммобилизованными четвертичными этаноламмонийными солями;
- Впервые изучены закономерности протекания тандемного процесса эпоксидирования олефинов – карбоксилирования эпоксидов на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов;
- Впервые разработаны медь- и железосодержащие катализаторы окисления алкилароматических углеводородов 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 РАФ 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 эпоксидированию 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 и опубликованы в виде тезисов.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, оборудования ЦКП «Аналитический

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. **ЖФ** **1.4**, 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 эпоксидировании 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%].

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.

2. Обзор литературы

Текущий обзор литературы посвящен основам процессов окисления углеводов и современным катализаторам эпоксицирования и окисления α -атомов углерода алкилароматических углеводов. В обзоре рассмотрены 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. Особое внимание уделено современным подходам к разработке гетерогенных катализаторов для эпоксицирования олефинов и окисления алкилароматических соединений.

2.1. Процессы окисления в промышленности

Процессы селективного окисления занимают ключевую позицию в современной химической промышленности, охватывая как нефтехимию и газохимию, так и тонкий органический синтез, и играют важную роль в производстве как крупнотоннажных, так и продуктов тонкой органической химии (таблица 1) [1]. Примерно 60% химического сырья и полупродуктов, синтезируемых с помощью каталитических методов, получаются в результате реакций окисления [2]. В 1990-х годах гетерогенные и гомогенные процессы каталитического окисления применялись в промышленности приблизительно в равной степени. Тем не менее, в настоящее время гетерогенные катализаторы все чаще вытесняют гомогенные системы благодаря их способности снижать затраты на разделение продуктов реакции, уменьшать воздействие на окружающую среду и использовать более доступное сырье [3]. Параллельно разрабатываются новые технологии, которые минимизируют или полностью исключают образование побочных и опасных промежуточных продуктов. Например, при использовании хлоргидринного метода (*chlorohydrin process* (англ.) - *CHPO*) синтеза оксида пропилена образуется значительное количество загрязненных сточных вод (~40 т на 1 т продукта), что ведет к повышенной коррозии оборудования [4].

Таблица 1. Основные процессы окисления углеводородов в промышленности

Сырье	Продукт	Окислитель	Катализатор	Процесс
н-бутан	Уксусная кислота	Воздух	Co(CH ₃ COO) ₂ / CH ₃ COOH	—
п-ксилол	Терефталевая кислота	O ₂	Co ²⁺ /Mn ²⁺ /Br ⁻ ; CH ₃ COOH	Mid-Century/ Amoco
Циклогексан	Циклогексанол/ Циклогексанон		Нафтенат кобальта (II)	—
Этилен	Этиленоксид	O ₂	Ag-K-Cl/α-Al ₂ O ₃	Shell
Этилен	Ацетальдегид	O ₂	PdCl ₂ /CuCl ₂	Wacker
Бутадиен	3,4-эпокси-1-бутен	O ₂	Ag-Cs/ α-Al ₂ O ₃	Eastman Chemical
Пропилен	Пропиленоксид	RO ₂ H	комплексы Mo	Halcon/AR CO
Пропилен	Пропиленоксид	H ₂ O ₂	TS-1	HPPO
Метанол	Формальдегид	Воздух	Ag/α-Al ₂ O ₃	—
Бензол	Малеиновый ангидрид	Воздух	Оксиды V-Mo	—
о-ксилол	Фталевый ангидрид	Воздух	V-P-Cs-Sb@TiO ₂	—
Толуол	Бензойная кислота	O ₂	Co ²⁺ /Mn ²⁺ /Br ⁻ ; CH ₃ COOH	—
Циклогексанол	Адипиновая кислота	HNO ₃	—	—

2.2. Окислители, используемые в лаборатории и промышленности

Применяемый катализатор и условия проведения процесса окисления с его участием зависят от выбранного окислителя. В случае малотоннажной химии встречается использование перманганатов, дихроматов, хромовых ангидридов, пероксидов металлов в качестве окислителей. Однако в случае крупнотоннажных процессов применяются более доступные и дешевые окислители – молекулярный кислород (O₂), пероксид водорода (H₂O₂), органические гидропероксиды (ROOH), надкислоты (RO₃H), озон (O₃), азотная кислота, хлор и его производные (таблица 2).

Таблица 2. Окислители, используемые в лаборатории и промышленности

Окислитель	Со-продукт продукт	Энергия диссоциации связи O-O $\Delta H_{f298}^{\circ}(\text{O-O})$, кДж/моль	Недостатки, связанные с использованием окислителя
O_2	H_2O	498 [5]	Жесткие условия реакции из-за сложности активации молекулы
H_2O_2	H_2O	214 [6]	Не смешивается с органическими соединениями
O_3	$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$	203 [5]	Токсичен в больших концентрациях; химически неустойчивый и потенциально взрывоопасный в жидком виде; высокая стоимость
Гидропероксиды (ROOH)	Спирты (ROH)	192 ${}^t\text{BuOOH}$ [6]	Необходимость получения окислителя и отделения со-продуктов реакции
Надкислоты (RCO ₃ H)	Кислоты (RCO ₂ H)	187 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ [5]	Необходимость получения окислителя и отделения со-продуктов реакции
N_2O	N_2	167 (N-O) [5]	Парниковый газ; Пригоден больше для окисления C-H связей, чем для эпоксицирования (побочное протекание изомеризации до кетонов)
HNO_3	$\text{NO}; \text{NO}_2$; N_2O_3	—	Высокая коррозионная активность, образование токсичных оксидов азота
NaClO	NaCl	—	Образование большого количества побочных продуктов, требующих утилизации

Кислород (O_2) является одним из наиболее распространенных окислительных агентов благодаря своей доступности и низкой стоимости. Преимуществом использования кислорода является также и его экологическая безопасность, поскольку продуктом реакций с его участием является вода. Однако главным недостатком кислорода является его относительно низкая реакционная способность при стандартных условиях, что требует повышения температуры и давления. Так, молекула кислорода имеет высокоэнергетическое триплетное основное состояние, характеризующееся наличием двух неспаренных электронов на разных орбиталях с параллельными спинами. Однако, для большинства соединений характерно синглетное состояние со спаренными электронами, что делает такое взаимодействие «запрещенным» с точки зрения квантовой механики. Вследствие этого требуется активация кислорода в активные формы кислорода (АФК),

такие как синглетный кислород ($^1\text{O}_2$) или различные кислородные радикалы ($\text{O}_2^{\cdot-}$ – супероксид анион-радикал, $\cdot\text{OH}$ – гидроксильный радикал) [7].

Пероксид водорода (H_2O_2) также является привлекательным в использовании окислителем благодаря своей высокой активности и экологичности. Со-продуктом окисления при помощи H_2O_2 является вода, что делает этот реагент привлекательным для использования с точки зрения «зеленой химии». Одним из важных преимуществ пероксида водорода является возможность его использования в мягких условиях, что снижает энергоемкость процессов. Однако среди недостатков следует отметить нестабильность и склонность к разложению, что требует специальных условий хранения и транспортировки. Кроме того, пероксид водорода не смешивается с органическими соединениями, из-за чего процесс жидкофазного окисления углеводородов становится двухфазным. С одной стороны, это облегчает дальнейшее выделение продуктов реакции, с другой – требует применения различных способов по увеличению площади контакта двух фаз.

Данного недостатка лишены органические окислители (рисунок 1), такие как *трет*-бутилгидропероксид (ТБГП), *м*-хлорнадбензойная кислота (*м*-ХНБК) или надуксусная кислота (НУК). Данные классы соединений нашли широкое применение в реакциях окисления, особенно в лабораторном синтезе. В отличие от пероксида водорода, ТБГП демонстрирует гораздо большую стабильность при использовании и хранении. Также они обладают одним из самых низких значений энергии диссоциации связи O-O, что позволяет применять их в относительно мягких условиях. Однако их применение сопровождается образованием органических со-продуктов, которые требуется отделять от продуктов окисления. Кроме того, их широкое применение в промышленности ограничено их высокой стоимостью.

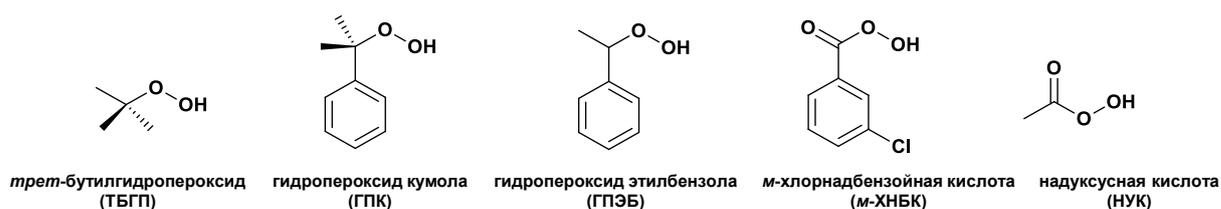


Рисунок 1. Примеры органических окислителей, используемые в лаборатории и промышленности

Азотная кислота, хлор и его производные, такие как гипохлорит натрия (NaOCl), также используются в качестве окислительных агентов. Их преимуществом является низкая стоимость и доступность. Тем не менее, они обладают гораздо большей коррозионной активностью, что требует применения специального оборудования и экипировки, а в результате их применения образуется больше отходов (в том числе и токсичных).

2.3. Особенности механизмов жидкофазного окисления углеводов

Катализируемые соединениями металлов реакции окисления углеводов можно условно разделить на две группы по способу передачи электронов от молекул субстратов (или катализатора) молекулам окислителя [3]. Первая группа включает реакции с одноэлектронными процессами и гомолитическим разрывом связей, интермедиатами в которых являются свободные радикалы. Вторая группа включает реакции с одновременным переносом двух электронов, что часто сопровождается гетеролитическим разрывом связей (рисунок 2). Реализация того или иного пути протекания реакции зависит от условий её проведения и природы, участвующих в ней веществ.

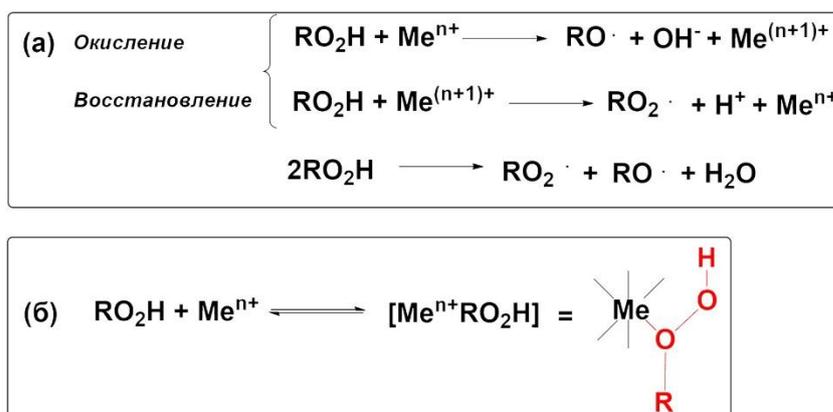


Рисунок 2. Гомолитический и гетеролитический пути диссоциации связи О-О в органических гидропероксидах

Реализации реакций по первому пути обычно способствуют высокие температуры, воздействие света и присутствие переходных металлов, которые могут инициировать одноэлектронные процессы ($\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$ [8], $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$ [9], $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ [10], $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{+2}$ [11]) и обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В данных условиях разрыв связей в молекулах происходит гомолитически, и в случае молекул окислителей приводит к образованию алкоксильных радикалов ($\text{R-O}\cdot$), гидроксильных радикалов ($\cdot\text{OH}$) и алкилпероксильных радикалов ($\text{R-O-O}\cdot$) (рисунок 3). Также к данной группе стоит отнести реакции с участием молекул кислорода, которые представляют собой бирадикалы ($\cdot\text{O-O}\cdot$). Металл инициирует радикальный цепной механизм реакции, причем скорость протекания процесса коррелирует с величиной окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Me}^{+n}/\text{Me}^{+(n+1)}$. При этом атом металла может принимать участие не на каждой стадии процесса: его главной задачей является инициирование образования радикалов, которые далее реагируют с другими участниками реакции с образованием новых радикалов и продуктов реакции (развитие цепи) или с другими радикалами (обрыв цепи, рекомбинация свободных радикалов).

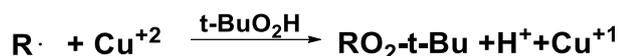


Рисунок 3. Пример стадий инициирования, развития и обрыва цепи в ходе реакции окисления С-Н связи ТБГП в присутствии медного катализатора

Эффективность окисления субстрата – селективности преобразования субстрата и окислителя в целевой продукт – определяется способностью субстрата к разрыву связи С-Н под действием присутствующих в реакционной среде радикалов. Данная способность прямо коррелирует с прочностью связи С-Н, зависящей от устойчивости образующегося в результате радикала R• (рисунок 4). По этой причине окисление большинства алканов протекает медленнее и с большими затратами энергии, чем алкилароматических соединений, а тех в свою очередь – медленнее, чем спиртов, простых эфиров или кетонов. Устойчивость радикалов определяется возможностью стабилизации атома с неспаренным электроном соседними атомами или группами в результате эффектов сопряжения, перераспределения электронов или изменения геометрической структуры молекулы.

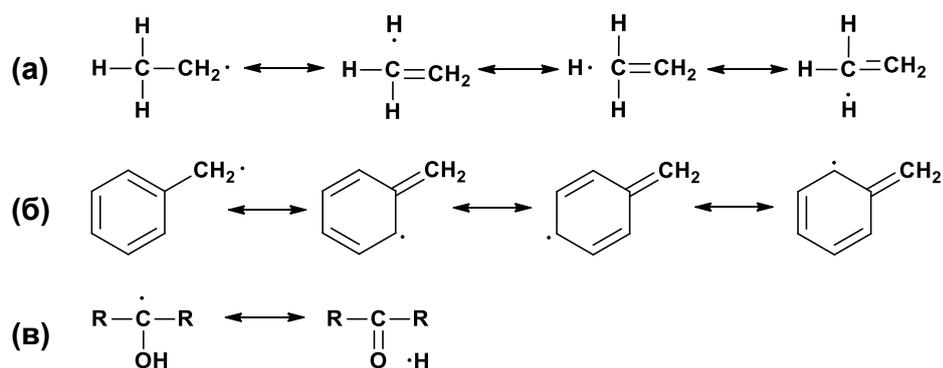


Рисунок 4. Резонансные структуры (а) алканов; (б) алкилароматических соединений; (в) спиртов

В число промышленных процессов, основанных на реакциях окисления с гомолитическим разрывом связей и образованием в реакционной среде радикалов, входит: жидкофазное окисление алкилароматических соединений, например окисление *n*-ксилола до терефталевой кислоты [12], толуола до бензойной кислоты [13], кумола до фенола и ацетона [14]; окисление алканов, например, циклогексана до смеси циклогексанола/циклогексанона [15], *n*-бутана до уксусной кислоты [16], метана до метанола кислородом воздуха [17]; окисление бензола до фенолов и хинонов пероксидом водорода по реакции Фентона (катализаторы на основе систем Fe(II)/H₂O₂ или Cu(II)/H₂O₂/Cl⁻) [18]. В то же время к недостаткам реакций, основанных на образовании радикалов, относится часто наблюдаемая невысокая селективность образования целевых

продуктов. Поэтому для данного типа реакций выбирают субстраты или с ограниченным числом реакционноспособных С-Н связей, или с эквивалентными окисляемыми фрагментами молекул.

В отличие от реакций с гомолитическим разрывом связей, в реакциях с гетеролитическим разрывом связей промежуточные соединения представляют собой ионы или отдельные молекулы. Для их образования требуются металлы, для которых более характерен перенос сразу двух электронов (одновременно или в две стадии, протекающие практически одновременно): V^{3+}/V^{5+} [19], Mo^{4+}/Mo^{6+} [20], W^{4+}/W^{6+} [21], а также Fe^{2+}/Fe^{4+} [22], Pd^0/Pd^{2+} [23], Au^+/Au^{3+} [24], Ru^0/Ru^{2+} [25]. Возможность протекания реакции гетеролитического разрыва связей, а также её скорость, зависит как от строения катализатора, так и от кислотности среды и возможности стабилизации образующихся ионов молекулами растворителей. Механизм окисления углеводородов в реакциях с гетеролитическим разрывом связей существенно отличается от описанного выше механизма реакций, основанных на гомолитическом разрыве связей. Все преобразования структуры молекул происходят на катализаторе или с его участием, поэтому его строение начинает играть ключевую роль в процессе.

Также важно отметить, что в одном и том же процессе в зависимости от условий возможно протекание реакций как по радикальному (гомолитическому), так и по ионному (гетеролитическому) пути, причём состав образующихся в результате продуктов может отличаться. Так, в работе [26] исследован процесс окисления толуола перхлоратом железа $Fe(ClO_4)_2$ в системе $H_2O_2-H_2O-CH_3CN$ (рисунок 5). В случае высокой загрузки катализатора (2 мольн. %) основными продуктами были бензальдегид и бензиловый спирт, образующиеся в результате окисления sp^3 С-Н связей по гомолитическому (радикальному) пути, в то время как при низкой загрузке катализатора (0.1 мольн. %) продуктами окисления были фенолы и хиноны, образующиеся при окислении sp^2 С-Н связей по гетеролитическому (ионному) пути. При радикальном окислении толуола образование активных радикалов $\bullet OH$ происходит по механизму Габера-Вайса, в то время как при ионном окислении толуола происходит образование каталитически активных соединений четырёхвалентного железа $Fe(IV)=O$ в ходе двухэлектронного окисления $Fe(II)$ с переносом O-атома по механизму Брея-Горина.

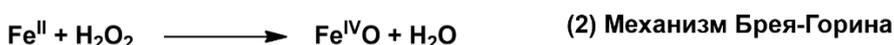
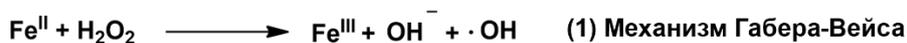
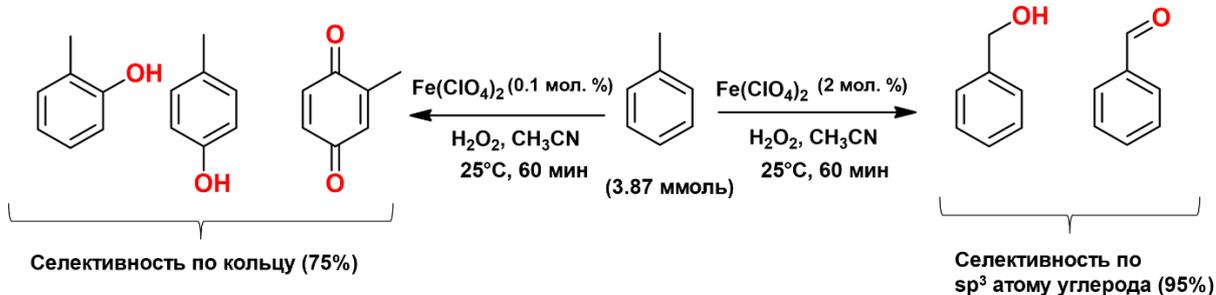


Рисунок 5. Каталитическое окисление толуола различными количествами $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ с использованием водного раствора пероксида водорода в ацетонитриле приводит к окислению sp^2 C-H связи или sp^3 C-H связи [18,26]

Наиболее важным примером гетеролитического окисления углеводородов является промышленное производство пропиленоксида из пропилена и *трет*-бутилгидропероксида (Халкон-процесс), катализируемое соединениями молибдена. Механизм эпоксирирования включает последовательный перенос активированного атома кислорода на двойную связь алкена с образованием трехчленного циклического соединения. В таком случае алкилгидропероксид активируется с помощью координации с металлическим центром, увеличивая доступность кислорода к нуклеофильной атаке алкеном (рисунок 6 (а)).

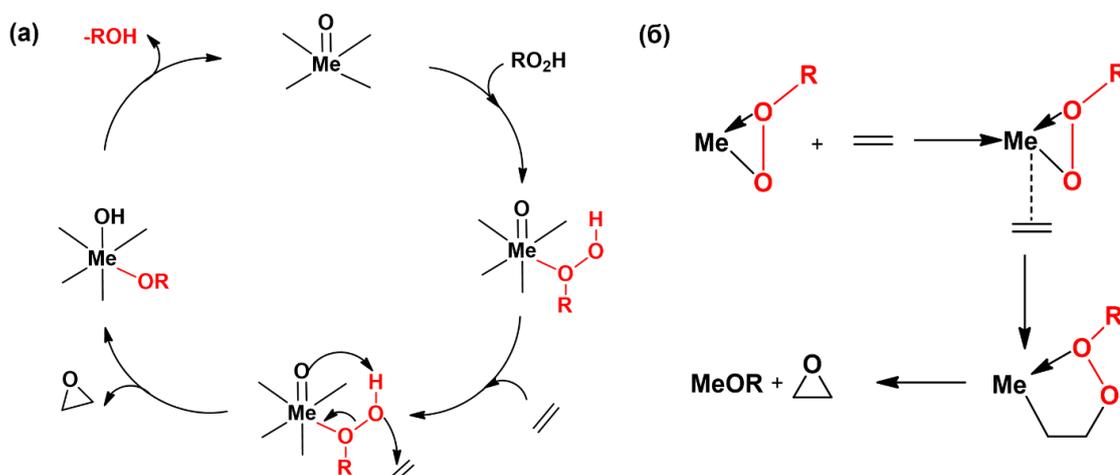


Рисунок 6. Механизм эпоксирирования: (а) включающий прямой перенос кислорода алкилгидропероксидом, предложенный Шелдоном [27]; (б) включающий образование пероксометаллического интермедиата, предложенный Мимуном [28]

Также был предложен альтернативный механизм взаимодействия алкилгидропероксида с молибденом (рисунок 6 (б)). На первом этапе происходит образование алкилпероксокомплекса молибдена, который затем координирует алкен, образуя пятичленный пероксо-металлациклический комплекс. Впоследствии этот комплекс разлагается с образованием эпоксида.

Рассмотренные выше примеры реакций окисления углеводородов основаны на прямом взаимодействии молекул окислителя и субстрата в присутствии катализатора. В то же время стоит упомянуть ещё одну промышленно важную реакцию окисления углеводородов, основанную на непрямом взаимодействии молекул окислителя и субстрата: катализируемое палладием аэробное окисление олефинов до карбонильных соединений (альдегидов или метилкетонов), или Вакер-процесс [29]. Данный процесс был разработан в 1950-х годах компанией Wacker Chemie и стал первым промышленным процессом с катализом переходными металлами, применяемым для синтеза ацетальдегида из этилена. Механизм Вакер-процесса, представленный на рисунке 7, включает несколько последовательных стадий. На первой стадии происходит координация Pd (II) по двойной связи алкена, образуя π-комплекс. Затем следует нуклеофильное присоединение воды, при котором гидроксильная группа присоединяется к более замещенному атому углерода, а атом водорода — к менее замещенному. В результате образуется алкилпаллидиевый комплекс. Далее происходит β-элиминирование, при котором палладий захватывает атом водорода и образуется енольный промежуточный продукт, который быстро таутомеризуется в карбонильное соединение, а палладий восстанавливается до Pd (0). На последнем этапе восстановленный Pd (0) окисляется обратно до активного Pd (II) с помощью хлорида меди (II), который сам восстанавливается до хлорида меди (I) и затем регенерируется кислородом воздуха.

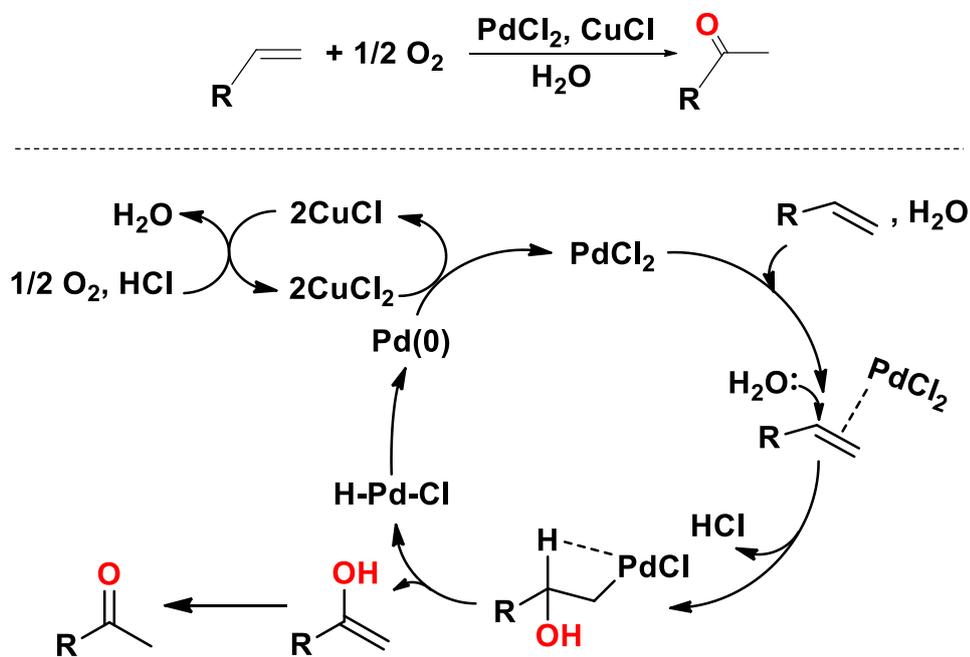


Рисунок 7. Механизм палладий-катализируемого окисления α-олефинов

Именно по той причине, что по стехиометрии уравнения реакции окислителем является кислород, но фактическим окислителем олефина выступает Pd (II), регенерируемый далее в ходе каталитического цикла, данная реакция представляет пример

непрямого окисления углеводов. Продуктами реакции являются соответствующие кетоны, за исключением реакции окисления этилена, продуктом которой является ацетальдегид. Вакер-окисление этилена до ацетальдегида реализовано в промышленности и является в настоящий момент основным способом получения ацетальдегида.

Таким образом, по типу расщепления связи O-O в молекуле окислителя реакции можно разделить на протекающие по гомолитическому и гетеролитическому механизмам. Гомолитическое окисление протекает по радикальному цепному механизму, инициируемым металлом (катализатором), и, как отмечалось выше, скорость протекания процесса коррелирует с величиной окислительно-восстановительного потенциала пары $Me^{+n}/Me^{+(n+1)}$. Образующиеся радикалы обладают высокой реакционной способностью, из-за чего в протекающих по гомолитическому механизму реакциях часто образуются побочные продукты окисления. При гетеролитическом окислении каждая стадия механизма непосредственно связана с активным центром катализатора – атомом (или атомами) металла. Это снижает число возможных направлений протекания реакции, поскольку геометрически и энергетически они оказываются более детерминированы, чем реакции с участием радикалов. Поэтому реакции окисления углеводов по гетеролитическому механизму часто оказываются более селективными, чем реакции по гомолитическому механизму. Далее обзор будет сфокусирован на рассмотрении двух примеров реакций окисления углеводов: эпоксициклирования олефинов, протекающего в основном по гетеролитическому механизму, и окисления алкилароматических углеводов, протекающего в большинстве случаев по гомолитическому механизму. Для каждого типа реакций будут рассмотрены возможные пути протекания окисления и применяемые катализаторы. Особенное внимание будет уделено катализаторам на основе полимерных или гибридных (металл-органических) материалов.

2.4. Эпоксициклирование олефинов

Эпоксиды представляют собой высокореакционные трехчленные циклические эфиры. Высокая реакционная способность эпоксидов обусловлена полярностью связи C-O, а также угловым напряжением трехчленного цикла. Вследствие этого эпоксиды легко вступают в реакции раскрытия кольца с образованием соответствующих продуктов (рисунок 8), которые в дальнейшем могут быть использованы в производстве ароматизаторов, клеев, красок и фармацевтических препаратов [30].

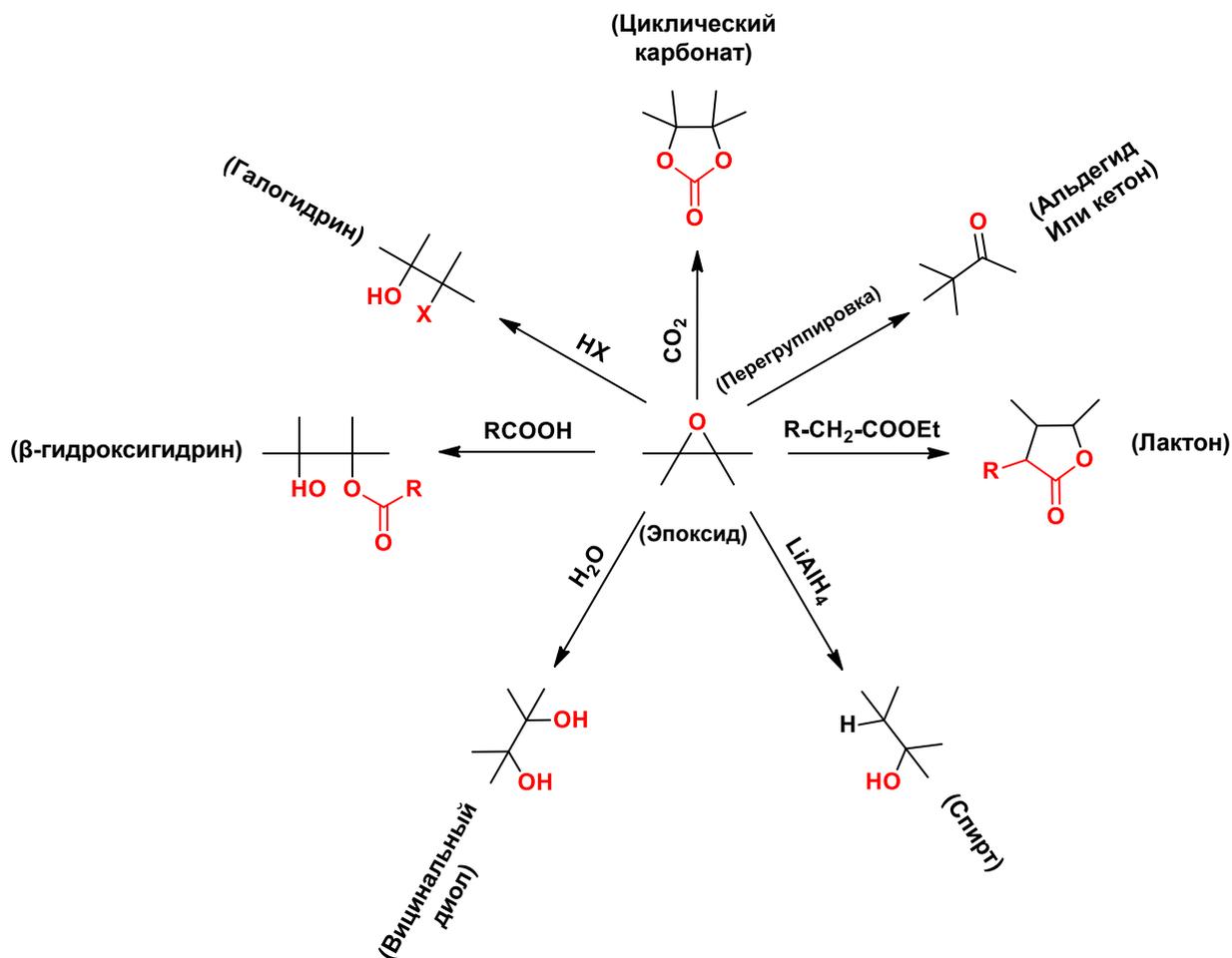


Рисунок 8. Схема превращения эпоксида в различные продукты [30]

Наиболее крупнотоннажными эпоксидами являются этиленоксид (ЭО) и пропиленоксид (ОП), мировое производство которых, по состоянию на 2022 год, составляло 32 млн тонн [31] и 12.5 млн тонн [32] в год соответственно. До начала 1970-х годов ОП производили с использованием хлоргидринного метода, основанном на взаимодействии пропилена с хлорноватистой кислотой. В 1970-е годы был разработан новый способ получения различных эпоксида, который заключался во взаимодействии олефинов с органическими гидропероксидами, такими как *трет*-бутилгидропероксид (ТБГП), гидропероксид кумола (ГПК) и гидропероксид этилбензола (ГПЭБ), в присутствии молибденовых катализаторов с образованием α-оксида и соответствующего спирта. В случае окисления пропилена данный процесс получил название Халкон-процесс (PO/SM (“propylene oxide and styrene monomer process”), PO/TBA (“propylene oxide and tertiary butyl alcohol”). В России практически весь оксид пропилена (более 99%) производится на ПАО “Нижнекамскнефтехим” по технологии PO/SM с совместным производством оксида пропилена и стирола [33,34]. Далее в обзоре литературы будут рассмотрены различные примеры гомогенных и гетерогенных катализаторов эпоксида олефинов.

2.4.1. Гомогенные катализаторы эпокси́рования олефинов

Наиболее активными гомогенными катализаторами в гидропероксидном эпокси́ровании олефинов являются комплексы и соли ранних переходных металлов в высоких степенях окисления (Mo^{+6} , W^{+6} , Ti^{+4} , V^{+5}). Среди них особенно выделяются катализаторы на основе молибдена благодаря их высокой активности. Например, в промышленном производстве ОП на ПАО «Нижнекамскнефтехим» используется так называемый комплексный молибденовый катализатор (КМК), который получают путем растворения металлического молибдена в виде порошка в смеси этилового спирта и ГПЭБ [35,36]. Однако данная каталитическая система склонна к разложению как в процессе эпокси́рования, так и во время хранения. Поэтому современные исследования в данной области направлены на создание более стабильных и активных комплексов молибдена. Так, в работе [35] было установлено, что добавление полиэтиленгликоля (ПЭГ) ($M_r=2000$ г/моль) к раствору КМК позволяет увеличить его термическую стабильность.

Помимо описанного выше КМК, в Халкон-процессе в качестве пре-катализатора используется $\text{Mo}(\text{CO})_6$, который в ходе реакции окисляется до активных форм молибдена – $\text{Mo}(\text{VI})$ -оксо и пероксокомплексов [37], что приводит к наличию индукционного периода [37,38]. Однако, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ чувствителен к влаге и кислороду, что способствует его разложению, а также является летучим и токсичным соединением, что требует строгих мер безопасности. Поэтому в качестве альтернативы КМК и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в частности разрабатываются новые комплексы молибдена, превосходящие КМК в активности и стабильности. Например, в работе [39] в качестве пре-катализатора использовали комплекс CrMoCl_3 , (Cr – циклопентаденил, C_5H_5) который в ходе реакции претерпевал окисление до активного в эпокси́ровании комплекса CrMoO_2Cl . Наличие циклопентаденильного лиганда в структуре комплекса увеличивало стабильность катализатора к агломерации, благодаря чему он дольше сохранял активность в эпокси́ровании олефинов. Также перспективными катализаторами являются комплексы с фторированными лигандами, такие как $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{Vz-m-CF}_3$ или $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{CF}_3$ [40]. Введение в состав комплекса таких лигандов увеличивает кислотность Льюиса металлического центра, что способствует повышению каталитической активности.

Широкое распространение получили катализаторы на основе молибдена с лигандами типа Сален (SALEN – аббр. SALicylaldehyde + EthylenediamiNe), типичная структура которых представлена на рисунке 9. Тетракоординация атомов металлов делает такие комплексы крайне стабильными, а возможность варьировать структуру используемых для синтеза лигандов типа Сален соединений позволяет настраивать не только активность, но и селективность, в том числе и энантиоселективную, катализаторов.

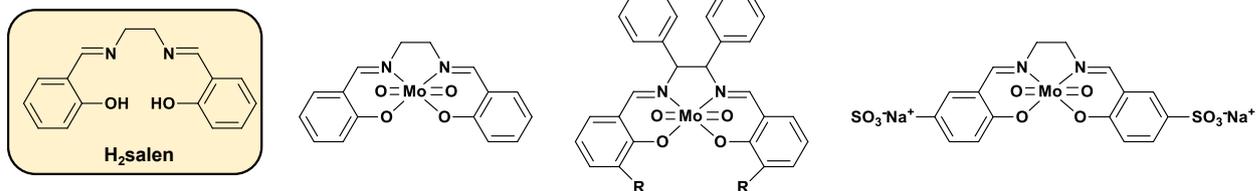


Рисунок 9. Структуры молибденсодержащими комплексами с лигандами типа Сален [41,42]

Катализаторы с Сален лигандами по типу строения можно упрощённо отнести к классу $\text{MoO}_2(\text{N-O})_2$, где N-O – бидентатный лиганд. Также в литературе описаны примеры катализаторов и других классов, например, $\text{MoO}_2(\text{N-N})_2$, $\text{MoO}_2(\text{O-O})_2$, $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{N-N})$, $\text{MoO}_2\text{X}(\text{O-N-O})$ и других (рисунок 10). Несмотря на отличия в характеристиках, большинство катализаторов данных классов отличает высокая стабильность и активность в эпоксирировании, что предопределило дальнейшие работы по их гетерогенизации на поверхности различных носителей.

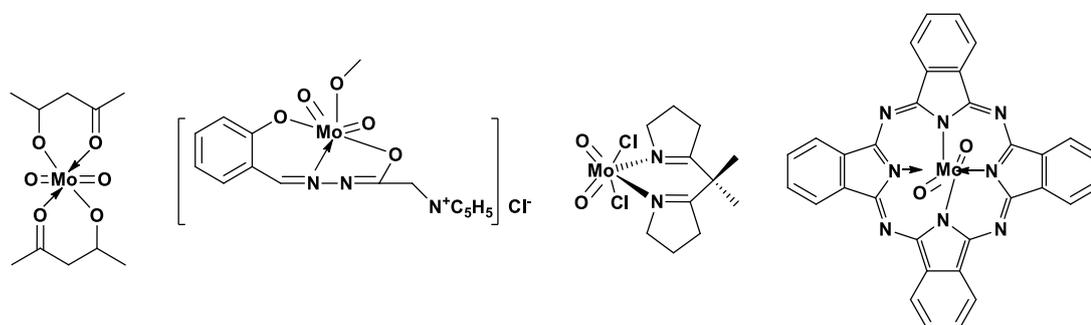


Рисунок 10. Примеры молибденсодержащих комплексов различных классов [37,38,43]

Помимо молибденсодержащих комплексов, катализировать эпоксирирование как природных, так и синтетических субстратов могут катализаторы природного происхождения, такие как ферменты цитохрома P450 и различные биомиметические катализаторы, имитирующие структуру и свойства последних [44,45]. Активность данных катализаторов в эпоксирировании объясняется наличием у ферментов семейства P450 гема – комплекса порфирина с двухвалентным железом (рисунок 11 (а)). Атом железа в составе этого комплекса способен связывать молекулярный кислород (рисунок 11 (б)), в ходе взаимодействия с которым, происходит перенос электрона, приводящий к образованию гидропероксидного комплекса железа (III) (Fe(III)-OOH). Ключевым этапом является гетеролитический разрыв связи O-O, результатом которого становится формирование оксоферрильного комплекса (Fe(IV)=O). Данный активный комплекс атакует двойную связь в субстрате, перенося атом кислорода на олефин, таким образом образуя эпоксид.

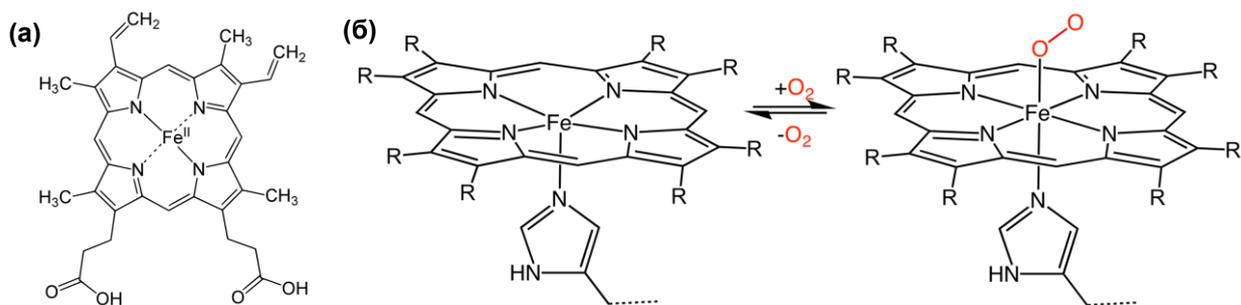


Рисунок 11. (а) Структура гема В; **(б)** Связывание молекулярного кислорода железным комплексом порфирина [46]

Несмотря на высокую каталитическую активность железопорфириновых комплексов, их промышленное применение ограничено сложностью синтеза и склонностью к дезактивации. Основной причиной дезактивации является окислительная деградация, вызванная побочными радикальными процессами, особенно при использовании в качестве окислителя пероксида водорода. В общем случае, селективность эпоксирирования зависит от способа разрыва связи O-O (по гетеролитическому или гомолитическому механизму), что определяется структурой молекулы самого окислителя [47]. Так, тенденция к гетеролизу связи O-O изменяется в ряду следующим образом: *m*-ХНБК > H₂O₂ > ТБГП > ГПК. Наличие ацильных групп в структуре молекулы гидропероксида (например, *m*-ХНБК) способствует гетеролитическому расщеплению, тогда как алкильные заместители (в случае ТБГП и ГПК) увеличивают вероятность гомолитического разрыва связи с образованием гидроксильных радикалов. Кроме того, на путь разрыва связи O-O влияет и строение самого макроциклического комплекса: наличие в его структуре электроноакцепторных заместителей способствует стабилизации образующегося гетеролитического интермедиата, делая энергетически более выгодным гетеролитический разрыв связи O-O. Напротив, электронодонорные заместители повышают вероятность гомолитического расщепления, способствуя образованию свободных радикалов.

Кроме описанного примера порфирина железа, для эпоксирирования олефинов были разработаны и испытаны порфиринаты и других металлов: молибдена [48,49], марганца [50], ванадия [51], кобальта [52], а также рутения [53] и платины [54]. Некоторые из данных катализаторов, так же, как и в случае комплексов на основе Сален лигандов, позволяют осуществлять энантиоселективное эпоксирирование, позволяющее получать оптически чистые эпоксиды, которые имеют ключевое значение в фармацевтической химии. В настоящий момент синтез данных соединений практически всегда осуществляется при помощи гомогенных катализаторов, хотя новейшие гетерогенные катализаторы энантиоселективного эпоксирирования уже приближаются по активности и селективности к гомогенным аналогам. Среди наиболее известных, ставших уже

классическими, примеров гомогенных катализаторов энантиоселективного эпоксицирования можно выделить титановые катализаторы эпоксицирования по Шарплессу [55] (рисунок 12 (а)) и по Якобсену [56] (рисунок 12 (б)). В первом случае эпоксицирование аллиловых спиртов *трет*-бутилгидропероксидом проводится в присутствии хирального комплекса титана, полученного взаимодействием изопророксида титана (IV) с диэтиловым эфиром винной кислоты (DET), и позволяет получать энантиомерные чистые 2,3-эпоксициспирты. В эпоксицировании по Якобсену в качестве катализатора используется селеновый комплекс марганца (III), а в качестве окислителя – гипохлорит натрия. Этот метод применяется для энантиоселективного эпоксицирования незамещенных олефинов.

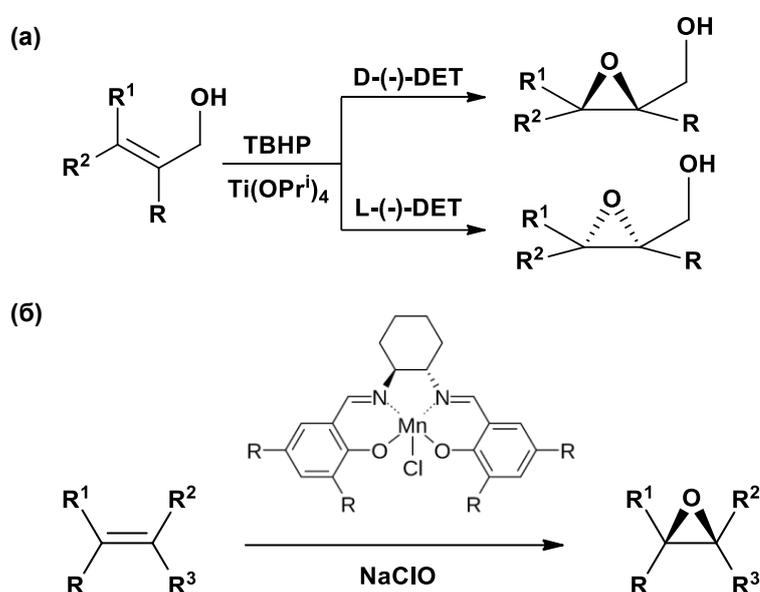


Рисунок 12. (а) Эпоксицирование по Шарплессу; (б) Эпоксицирование по Якобсену

Несмотря на высокую активность и селективность гомогенных металлокомплексных катализаторов в реакциях эпоксицирования, их применение ограничено сложностями в отделении от реакционной смеси и повторном использовании, а также склонностью катализаторов к дезактивации. В связи с этим особый интерес представляет разработка гетерогенных аналогов катализаторов эпоксицирования олефинов, в том числе основанная на гетерогенизации комплексов и солей металлов на поверхности носителей. Ниже будут рассмотрены примеры гетерогенных катализаторов эпоксицирования с использованием различных классов носителей и обсуждено влияние природы последних на характеристики получаемых катализаторов.

2.4.2. Гетерогенные катализаторы эпексидирования олефинов

В настоящее время разработаны и успешно применяются промышленные технологии получения крупнотоннажных эпексидов с использованием гетерогенных катализаторов. Так, ЭО получают путем окисления этилена молекулярным кислородом в присутствии серебряного катализатора, нанесенного на оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). В другом случае, ПО синтезируют путем окисления пропилена пероксидом водорода с использованием микропористого титансодержащего силиката.

Промышленный процесс получения ЭО на основе серебряных катализаторов был внедрен в конце 1930-х годов компанией «Union Carbide» и остается основным методом его производства и по сегодняшний день [57,58]. Механизм селективного окисления этилена включает адсорбцию молекулы кислорода на поверхности металла с образованием атомарного электрофильного кислорода, который взаимодействует с адсорбированным этиленом. В результате образуется ЭО, который десорбируется с поверхности катализатора, освобождая активные центры для следующего цикла реакции (рисунок 13). Таким образом, для достижения высокой селективности процесса необходимо строго контролировать концентрацию кислорода в системе и температуру реакции.

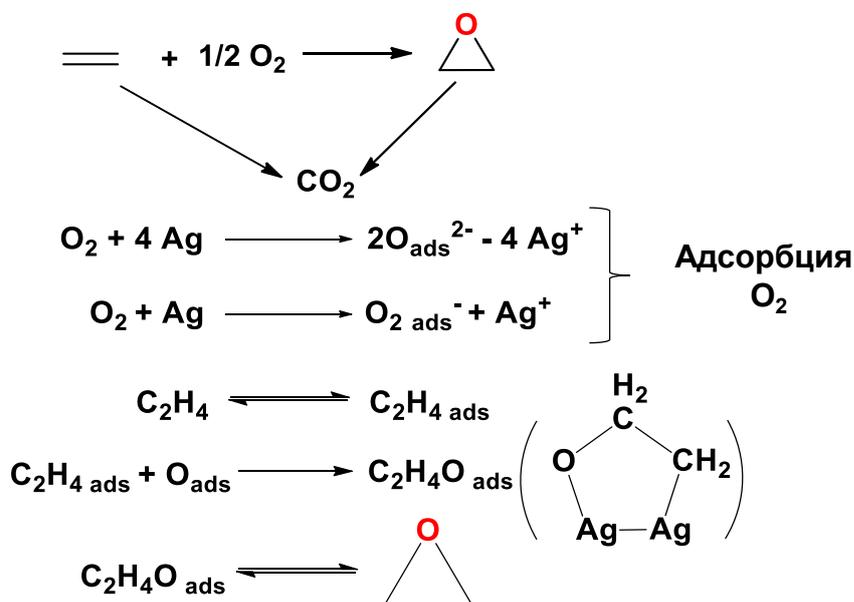


Рисунок 13. Механизм окисления этилена до ЭО на Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [59]

Однако данный метод не пригоден для эпексидирования других олефинов, поскольку в их случае происходит окисление аллильного атома углерода с образованием большого количества побочных продуктов. Таким образом, для эпексидирования гомологов этилена требуются альтернативные катализаторы, способные обеспечивать высокие выходы целевого продукта. Решением данной задачи стало создание компанией EniChem в 1980-х годах катализатора TS-1 – микропористого цеолита со структурой типа

MFI, в котором часть атомов кремния (Si^{4+}) замещена на катионы титана (Ti^{4+}) в процессе гидротермального синтеза [60] (рисунок 14). Было установлено, что синтезированный катализатор демонстрирует высокую активность и селективность по эпексиду в реакциях окисления пропилена и ряда других олефинов с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. В конце 1990-х - начале 2000-х годов компании BASF и DOW Chemical разработали промышленный процесс НРРО («Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide») с использованием TS-1 в качестве катализатора [61].

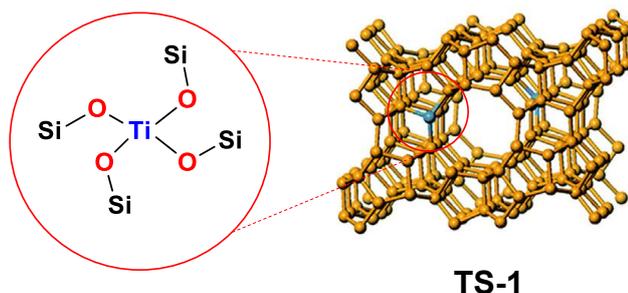


Рисунок 14. Структура микропористого цеолита TS-1 со структурой типа MFI [62]

Высокая активность катализатора TS-1 объясняется присутствием в его структуре тетраэдрически координированных катионов титана (Ti^{4+}), которые, являясь кислотами Льюиса, координируют молекулы пероксида водорода (H_2O_2) с образованием активных пероксидных комплексов (Ti-O-O) (рисунок 15 (а)). Эти пероксидные комплексы затем переносят атом кислорода на двойную связь пропилена, что приводит к образованию пропиленоксида (рисунок 15 (б)). Однако катализатор TS-1 обладает достаточно маленькими по размеру порами ($\sim 5.5 \text{ \AA}$), что снижает его эффективность в окислении крупных молекул субстратов. Стоит отметить, что эпексидирование олефинов на титансиликатах с бóльшим размером пор протекало с меньшей скоростью, что связано с меньшей концентрацией активных центров и присутствием в материалах неактивных фаз TiO_2 .

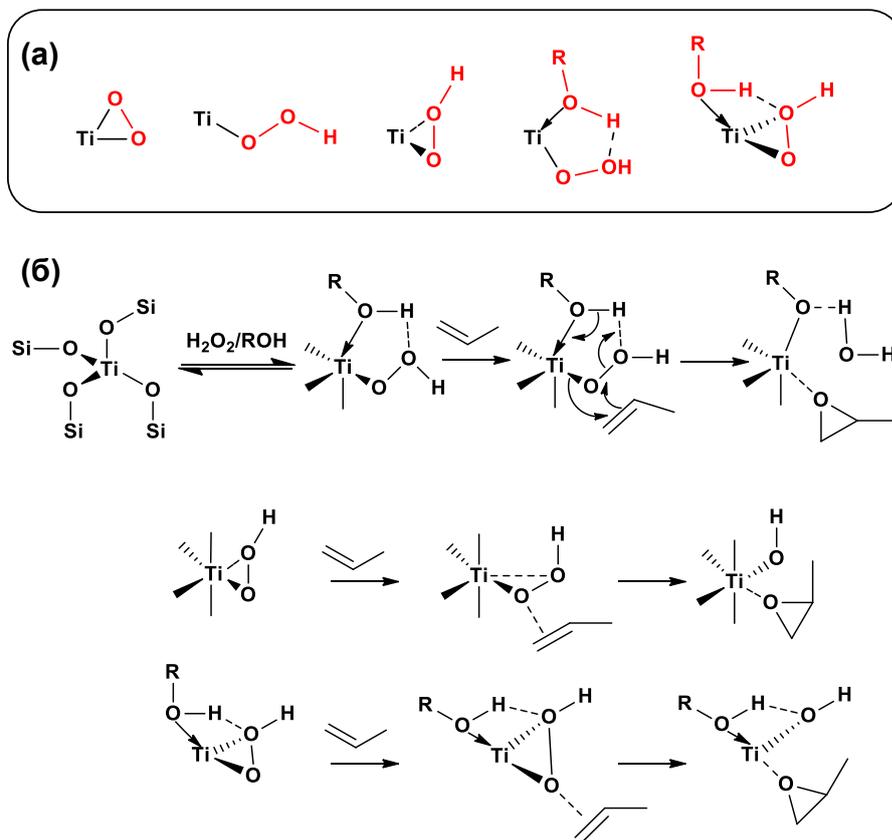


Рисунок 15. (а) Структуры пероксокомплексов титана; (б) Механизм эпокси́дирования пропилена на цеолите TS-1 с участием различных пероксидных комплексов Ti [59]

Широкое распространение в качестве катализаторов эпокси́дирования получили гетерогенизированные соли и комплексы металлов, традиционно применяемые в качестве гомогенных катализаторов эпокси́дирования. Существует несколько подходов к гетерогенизации данных комплексов: иммобилизация комплексов на поверхность готового носителя; внедрение комплексов в структуру носителя; закрепление при помощи ионного обмена; подход «корабль в бутылке» - физическое инкапсулирование комплексов металла в пористое пространство носителя. Далее будет описана реализация данных подходов с использованием носителей различной природы.

2.4.2.1. Катализаторы на основе неорганических носителей

Большое количество исследований посвящено разработке гетерогенных катализаторов эпокси́дирования на основе неорганических носителей, таких как оксидные материалы (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и т. п.), алюмосиликаты и цеолиты. Данные носители обладают развитой поверхностью и относительно низкой стоимостью, химически инертны по отношению к участникам реакции, а в случае цеолитов позволяют регулировать селективность катализатора за счёт варьирования структурных особенностей носителя. Иммобилизация на данные носители комплексов металлов в большинстве случаев предполагает химическую модификацию поверхности носителя хелатирующими группами

с последующим нанесением металла. Модификацию поверхности проводят при помощи силилирования различными кремнийорганическими соединениями, содержащими необходимые терминальные функциональные группы, например, с помощью 3-аминопропилтриметоксисиланом или 3-хлорпропилтриметоксисиланом. Далее модифицированный носитель обрабатывают раствором необходимого лиганда, в результате чего последний ковалентно связывается с терминальной функциональной группой (рисунок 16 (а)). Данный подход был реализован в работах для синтеза катализаторов [63–71], где предварительно проводили силирование поверхности с последующим закреплением лиганда и использования в качестве прекурсора молибдена коммерчески доступные соединения, такие как $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ или Na_2MoO_4 . Альтернативный подход предполагает предварительный синтез комплекса переходного металла, после чего его уже иммобилизуют на поверхность носителя [72,73] (рисунок 16 (б)).

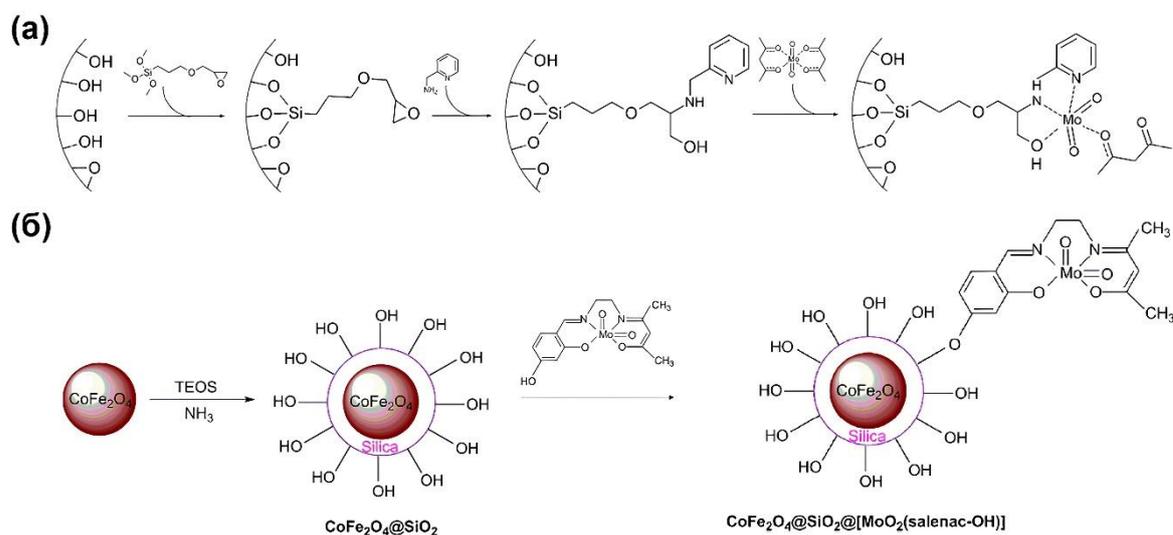


Рисунок 16. Подходы к гетерогенизации комплексов металлов: (а) модификация носителя хелатирующими группами с последующим нанесением металла [67]; (б) предварительный синтез комплекса металла с последующей его иммобилизацией на поверхность носителя [73]

В тоже время данная стратегия синтеза имеет и недостатки. Например, введение объемных хелатирующих групп в поры носителя может затруднять доступ субстрата к активным центрам катализатора, что снижает его активность. Так, в работах [63,64] на основе носителя SBA-15, поверхность которого модифицировали, соответственно, тридентатным лигандом H_2FSAP (рисунок 17) и салициловым альдегидом, были получены катализаторы эпоксирирования олефинов $\text{Mo-FSAP-CH}_3\text{-Cl-SBA-15}$ и $\text{Mo-SA-CH}_3\text{-Cl-SBA-15}$. При эпоксирировании циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом в среде 1,2-дихлорэтана при 80 °С в присутствии катализатора $\text{Mo-FSAP-CH}_3\text{-Cl-SBA-15}$ выход эпоксида за 8 ч реакции составил 73%, в то время как для катализатора $\text{Mo-SA-CH}_3\text{-Cl-SBA-15}$ в аналогичных условиях – 83% (конверсия – 89%, селективность по эпоксиду – 93%).

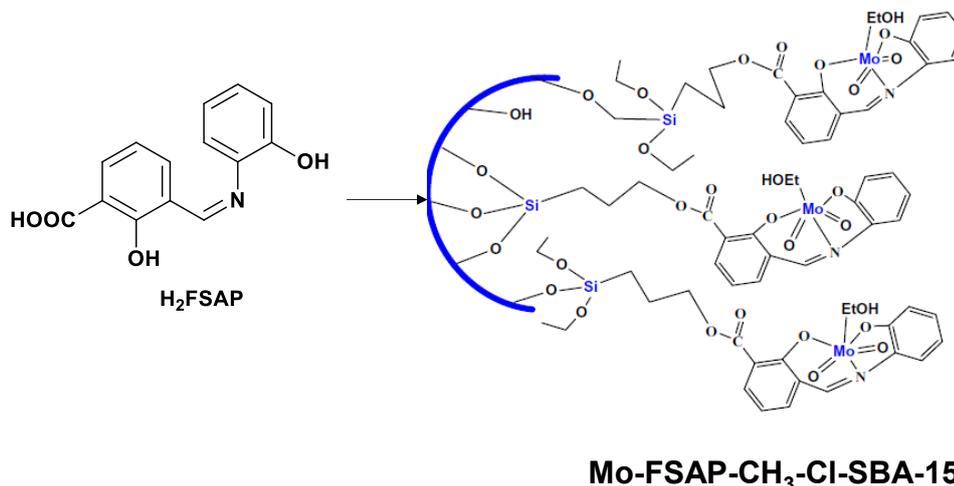


Рисунок 17. Строение хелатирующего агента H₂FSAP и катализатора Mo-FSAP-CH₃-Cl-SBA-15 [63]

С другой стороны, увеличение дентатности лиганда способствует повышению стабильности катализатора, предотвращая вымывание металла с поверхности носителя. В работе [73] показано, что использование тетрадентатного лиганда типа Сален (рисунок 16 (б)) в качестве хелатирующей группы позволило сохранить активность катализатора CoFe₂O₄@SiO₂@[MoO₂(salenac-OH)] практически неизменной: на первом цикле реакции эпоксирирования циклооктена (мольное соотношение окислитель : субстрат : металл = 246 : 123:1, 50 °С, 3 ч, растворитель 1,2-дихлорэтан) выход эпоксида составил 92%, а к пятому циклу он лишь незначительно снизился до 85%.

К преимуществам катализаторов на основе неорганических носителей можно отнести их относительную дешевизну, большое количество материалов с различной морфологией, размером частиц носителя и их пор, а также в ряде случаев их химическую инертность. Они также обладают и своими недостатками, главный из которых связан с их гидрофильной поверхностью: из-за неё в ходе реакции происходит адсорбция полярных молекул, в первую очередь воды и спиртов, на поверхность катализатора, что затрудняет доступ к активным центрам катализатора для неполярных молекул субстратов. Частично эту проблему можно решить путем гидрофобизации поверхности носителя органосиланами. Например, в работе [63] было показано, что катализатор Mo-FSAP-CH₃-Cl-SBA-15 на основе обработанной при помощи триметилхлорсилана (CH₃)₃SiCl поверхности носителя SBA-15 был активнее, чем его аналог Mo-FSAP-Cl-SBA-15 без данной обработки. Так, при эпоксирировании циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом (ТБГП: циклогексен (мольн.) = 1:1) при 80 °С в течение 16 ч конверсия субстрата на первом катализаторе составила 88%, а на втором – всего лишь 48%.

2.4.2.2. Катализаторы на основе углеродных материалов

Катализаторы эпокси́дирования олефинов также возможно синтезировать на основе различных углеродных материалов – активированного угля [74], оксида графена [75–80], углеродных нанотрубок [81,82], фуллеренов [83], а также нитрида углерода C_3N_4 . Наличие на их поверхности кислород-содержащих групп ($-OH$, $-COOH$, $-C=O$) позволяет проводить непосредственную иммобилизацию комплексов металлов. В то же время, состав поверхности углеродных материалов часто неоднородный, из-за чего нанесённый металл часто присутствует на поверхности в виде комплексов, кластеров и наночастиц. В свою очередь, это влияет на активность и стабильность катализаторов. Так, в работах [74] и [83] путём иммобилизации на комплекса $(dme)MoO_2Cl_2$ на поверхность активированного угля (АУ) и фуллерена $C_{60}(OH)_{32}(ONa)_9$ были синтезированы катализаторы АУ/ MoO_2 и Ful*/ MoO_2 , соответственно. В отличие от активированного угля, состав поверхности фуллеренов возможно определить достаточно точно для отработки методов нанесения комплексов металлов (рисунок 18). Благодаря этому в катализаторе Ful*/ MoO_2 весь молибден находился в виде нанесённых моноядерных комплексов, в то время как в катализаторе АУ/ MoO_2 авторы наблюдали агрегацию комплексов металла в полиядерные кластеры и наночастицы. Это также влияло и на активность катализаторов: при эпокси́дировании лимонена при помощи ТБГП (мольное соотношение окислитель : субстрат : катализатор = 120 : 67 : 1) при 80 °С в течении 24 ч выход эпоксида на катализаторе Ful*/ MoO_2 составил 78%, в то время как на катализаторе АУ/ MoO_2 – всего 11%.

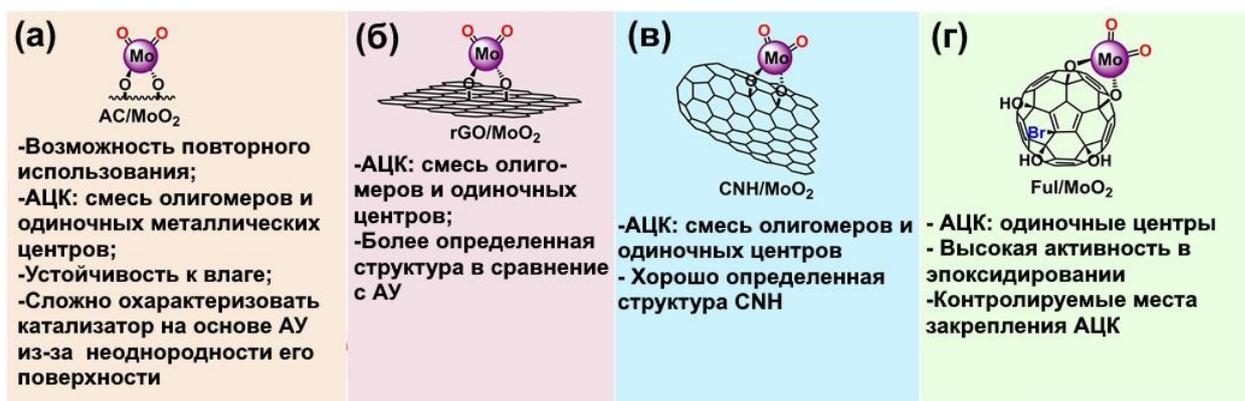


Рисунок 18. Структуры и сравнение диоксо-молибденовых катализаторов с моноатомными центрами: **(а)** АУ/ MoO_2 ; **(б)** ВОГ/ MoO_2 ; **(в)** УНТ/ MoO_2 ; **(г)** гидроксильированный фуллерен/ MoO_2 [83]

Для иммобилизации комплексов металлов на поверхность углеродных материалов можно также использовать описанный выше подход предварительной обработки поверхности носителей органическими силанами с функциональными группами (например, 3-аминопропилтриэтоксисиланом) для последующего нанесения комплекса металла.

Данный подход был использован, например, в работе [77] для синтеза катализатора V(IV) Schiff-base/GO на основе функционализированного аминогруппами оксида графена.

Помимо обеспечения возможности закрепления комплексов металлов, кислородсодержащие группы на поверхности углеродных материалов определяют их гидрофобные свойства. Одним из наиболее гидрофильных углеродных материалов является оксид графена (ОГ), в то время как активированный углерод или углеродные нанотрубки (УНТ) [81,82] обладают более выраженной гидрофобностью. При синтезе катализаторов на основе углеродных носителей важно добиваться оптимальной концентрации кислородсодержащих групп на поверхности носителя: их должно быть достаточно для закрепления требуемого количества комплексов металлов, но не слишком много для сохранения гидрофобных свойств катализатора. Регулировать гидрофобные свойства углеродных материалов можно путём частичного восстановления поверхности [84] или посредством модификации поверхности гидрофобными силанами [85]. Введение дополнительного количества кислородсодержащих групп можно осуществить путём частичного окисления поверхности углеродного материала, что было продемонстрировано на примере окисления поверхности УНТ азотной кислотой (рисунок 19) [81].

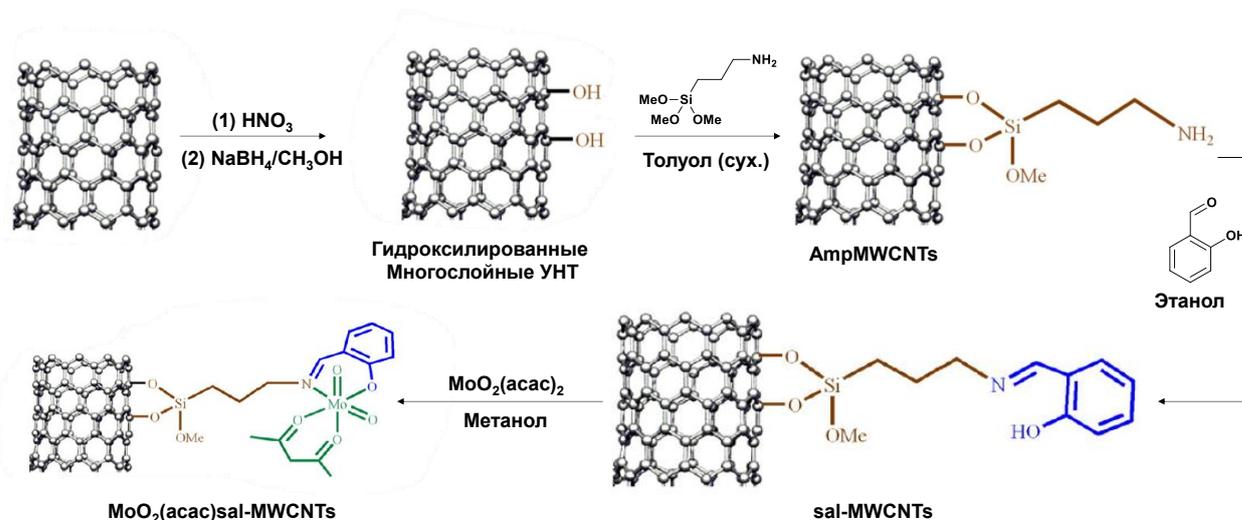


Рисунок 19. Синтез катализатора MoO₂(acac)sal-MWCNTs на основе многослойных УНТ [81]

Важным свойством некоторых углеродных материалов является их фотоактивность – возможность создавать пары электрон (e⁻) –дырка (h⁺) под воздействием излучения света. Благодаря этому данные материалы могут быть использованы для эпоксицирования олефинов сами по себе, хотя их активность и меньше по сравнению с традиционными катализаторами эпоксицирования на основе комплексов металлов. Высокой активности катализаторов можно добиться путём нанесения комплексов металлов на фотоактивные носители. Так, в работе [86] на поверхность C₃N₄, одного из наиболее фотоактивных углеродных материалов, наносили селеновый комплекс железа FeCl(Сален). Полученный

катализатор $[\text{C}_3\text{N}_4\text{-FeCl}(\text{Сален})]_{\text{Chem}}$ проявил высокую активность в эпоксирировании олефинов кислородом воздуха под действием излучения синим светом (длина волны 467.5 нм, мощность лампы 12 Вт): так, за 12 ч реакции окисления циклогексена конверсия субстрата составила 51%, а селективность образования циклогексен оксида – 68 %. В работе [75] похожий подход был использован для создания композитного катализатора Mo-GO/g-C₃N₄, полученного путём смешения графитоподобного нитрида углерода g-C₃N₄ с нанесённым на оксид графена комплекса молибдена с основанием Шиффа на основе салицилового альдегида Mo-GO (рисунок 20). Стабильность каталитической системы обеспечивалась за счёт π-π взаимодействий между слоями ОГ и g-C₃N₄. В процессе эпоксирирования циклооктена в ацетонитриле при УФ-облучении в течение 6 ч была достигнута конверсия субстрата 44% при селективности 98% по эпоксииду.

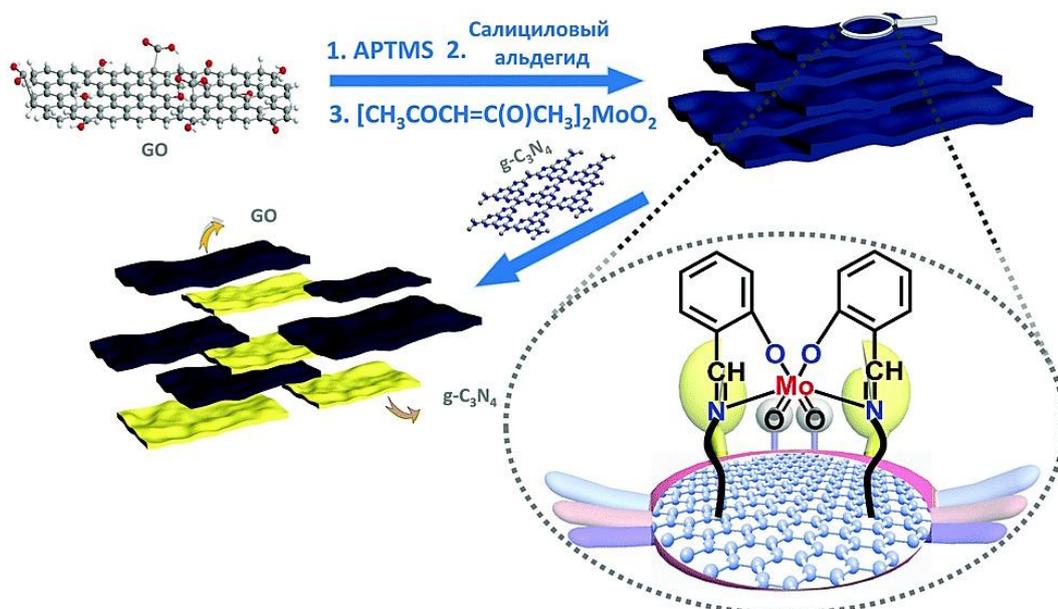


Рисунок 20. Синтез молибденсодержащего катализатора Mo-GO/g-C₃N₄ на основе композитного материала GO/g-C₃N₄ [75]

2.4.2.3. Катализаторы на основе металл-органических каркасов

Металл-органические каркасы (МОК) – это класс кристаллических пористых материалов, в которых ионы или кластеры металлов соединены друг с другом с помощью координационных связей с органическими линкерами [87]. Данные материалы характеризуются высокой удельной площадью поверхности (>1000 м²/г по модели БЭТ), широким диапазоном размеров пор (0.4 – 3.6 нм) с однородным распределением их по размеру и форме, а также высокой степенью кристалличности/упорядоченности структуры [88]. Варьирование применяемых в ходе синтеза МОК соединений металлов и связывающих их кластеры линкеров позволяет получать материалы с требуемыми параметрами структуры, разнообразие которых существенно выше, чем у традиционных неорганических и углеродных носителей. Существует три основных стратегии

формирования активных центров катализаторов эпоксирирования олефинов с использованием МОК в качестве носителей (рисунок 21).

- 1) Модификации неорганических узлов каркаса,
- 2) Имобилизация соединений металлов на органических линкерах, и
- 3) Формирование активных в эпоксирировании комплексов и частиц металлов внутри свободного внутривурикристаллического пространства.

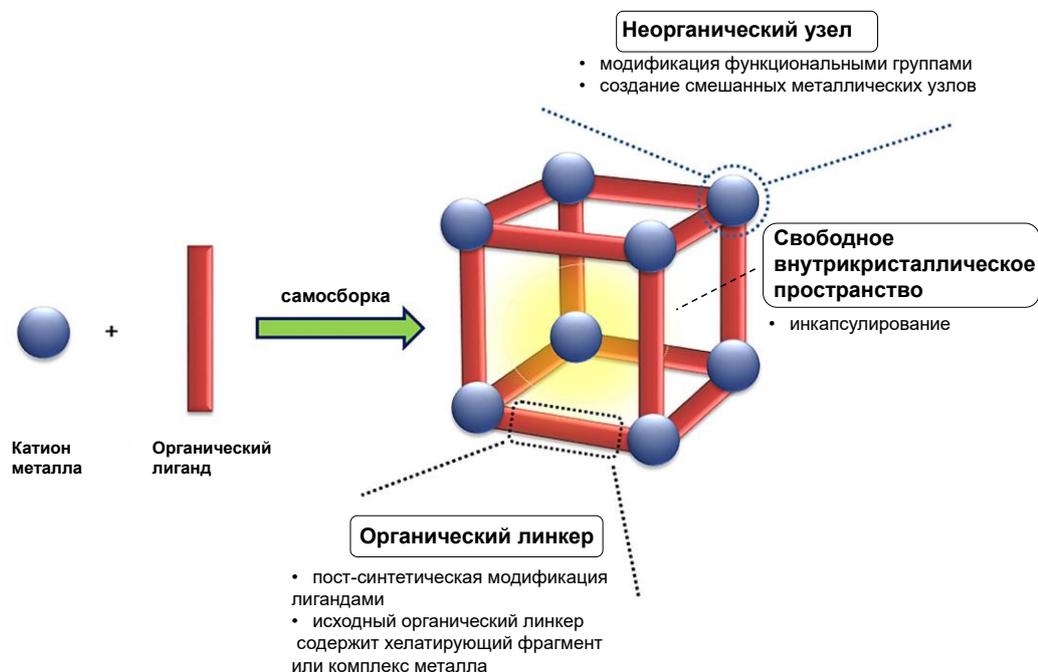


Рисунок 21. Стратегии создания катализаторов на основе МОК [89]

Реализация первой стратегии – формирование активного центра на неорганическом строительном блоке МОК – возможна благодаря наличию координационно-ненасыщенных металлических центров, которые могут быть модифицированы для придания каталитических свойств материалу. В частности, в работе [90] неорганические узлы металл-органического каркаса $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ были функционализированы 4-аминопиридином, что позволило в дальнейшем закрепить на них комплекс $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (рисунок 22). Полученный катализатор Mo-AMP-CuBTC, согласно данным ААС, содержал 0.73 масс. % молибдена и продемонстрировал высокую активность в эпоксирировании различных олефинов и непредельных спиртов. Так, при использовании ТБГП в качестве окислителя выход оксида циклогексена достиг 90% за 2 ч в среде хлороформа при температуре кипения растворителя. Реакцию проводили при мольном соотношении ТБГП:субстрат равным 1.8 : 1 и соотношении молибден:субстрат равным 1 к 1050. Однако при окислении объемных субстратов, таких как *транс*-стильбен и *цис*-стильбен, конверсия не превышала 10%, что свидетельствует о затруднении доступа субстратов к активным центрам катализатора. Напротив, при использовании гомогенного аналога $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ в аналогичных условиях конверсии алкенов были значительно выше и составляли 89% для *транс*-изомера и 82% для

цис-изомера. Полученные результаты коррелируют с изменениями текстурных характеристик МОК после модификации. В ходе синтеза катализатора доступный объем пор уменьшился с 0.54 см³/г до 0.07 см³/г, а удельная площадь поверхности снизилась с 861 м²/г до 14 м²/г, что, вероятно, ограничило диффузию объемных молекул к активным центрам.

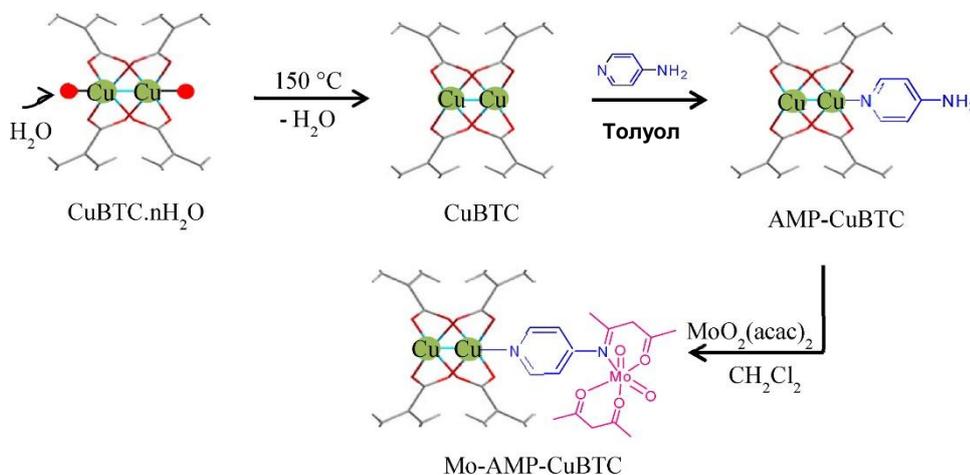


Рисунок 22. Синтез катализатора эпоксирирования алкенов и непредельных спиртов Mo-AMP-CuBTC [90]

В другой работе [91] Шо и соавторы разработали катализатор, содержащий хиральный комплекс (Сален)Mn, закрепленный в структуре МОК, путем координации с ионами цинка в узлах каркаса. Данный катализатор, являющийся аналогом гомогенного катализатора Якобсена, был исследован в реакции эпоксирирования 2,2-диметил-2Н-хромена (рисунок 23 (а)). В результате выход эпоксида составил 71%, а энантиоселективность достигла 82% ее. Кроме того, катализатор проявил высокую стабильность (TON = 1430 в первом цикле реакции), в отличие от гомогенного аналога, который терял активность вследствие деградации лиганда. В работе также была изучена зависимость скорости реакции от размера исходного субстрата. В начале реакции соотношение скоростей для небольшого (рисунок 23 (в)) и крупного субстратов (рисунок 23 (б)) составило и 2:1, но при достижении конверсии 45% это соотношение увеличилось до 18:1. Это указывает на то, что объемные молекулы преимущественно реагируют на поверхности катализатора, тогда как субстраты меньшего размера подвергаются превращениям внутри пор материала.

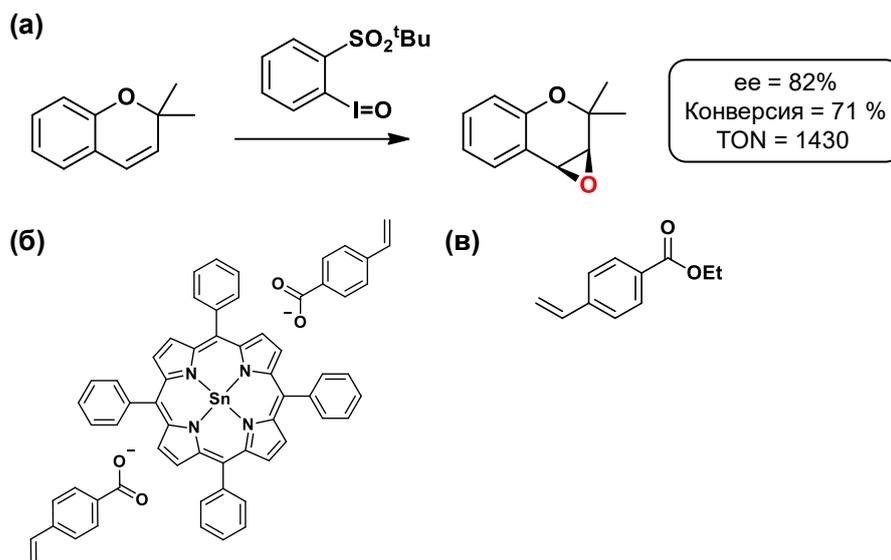


Рисунок 23. (а) Эпоксидирование 2,2-диметил-2Н-хромена с использованием катализатора (Сален)Mn@МОК; (б) порфирин-содержащий алкен; (в) этиловый эфир 4-винилбензоата [91]

В исследованиях [92,93] методом пост-синтетического металлирования закрепляли молибден на Zr₆-узлах металл-органического каркаса NU-1000 для создания катализаторов эпоксидирования циклогексена. В первом случае [92] реакция проводилась в метаноле с использованием пероксида водорода в качестве окислителя, при этом в первые 10 мин наблюдалось образование только эпоксида. Однако дальнейшее протекание реакции приводило к образованию продукта гидролиза эпоксида – *транс*-циклогексан-1,2-диола, а также продуктов окисления атома углерода в аллильном положении (циклогексен-2-ола и циклогексен-2-она). В другом исследовании [93] окисление алкена проводили с использованием ТБПП в толуоле в инертной атмосфере азота. Катализатор проявил высокую активность – конверсия циклогексена за 7 ч составила 93 %, а селективность по оксиду циклогексена и циклогексан-1,2-диолу составила 99%. Важно отметить, что в данном случае образование побочных продуктов окисления углерода в аллильном положении не наблюдалось.

Еще одно исследование [94] было посвящено изучению влияния природы прекурсора металла на селективность парофазного эпоксидирования циклогексена пероксидом водорода при 120 °С. При использовании в качестве прекурсора нитрата железа(III) был синтезирован катализатор NU-1000-Fe-NO₃, в котором Fe⁺³ образовывал сильные координационные взаимодействия с атомами кислорода узлов каркаса (рисунок 24). Согласно данным рентгеноструктурного анализа на монокристалле (SCXRD), длины связей Fe-O составляли 2.02 Å и 2.77 Å. Такая структура активного центра повышала Льюисовскую кислотность металла, что способствовало гетеролитическому разрыву связи в H₂O₂ с образованием гидропероксидного аниона (HO₂⁻) и протона (H⁺). В результате основным продуктом реакции оставался оксид циклогексена, однако также наблюдалось

значительное образование *транс*-1,2-циклогександиола. При использовании хлорида железа(II) был получен NU-1000-Fe-Cl, в котором, по данным РФЭС, в процессе синтеза катализатора железо окислялось до Fe^{+3} под воздействием кислорода воздуха. Однако взаимодействие Fe^{+3} с атомами кислорода было значительно слабее (длины связей Fe-O составляли 3.08 Å и 3.57 Å), что снижало кислотность Льюиса металлического центра. В этом случае катализатор инициировал гомолитический разрыв связи в перексиде водорода с образованием гидроксильного радикала ($\bullet OH$), что приводило к снижению активности и селективности катализатора в отношении целевого эпоксида.

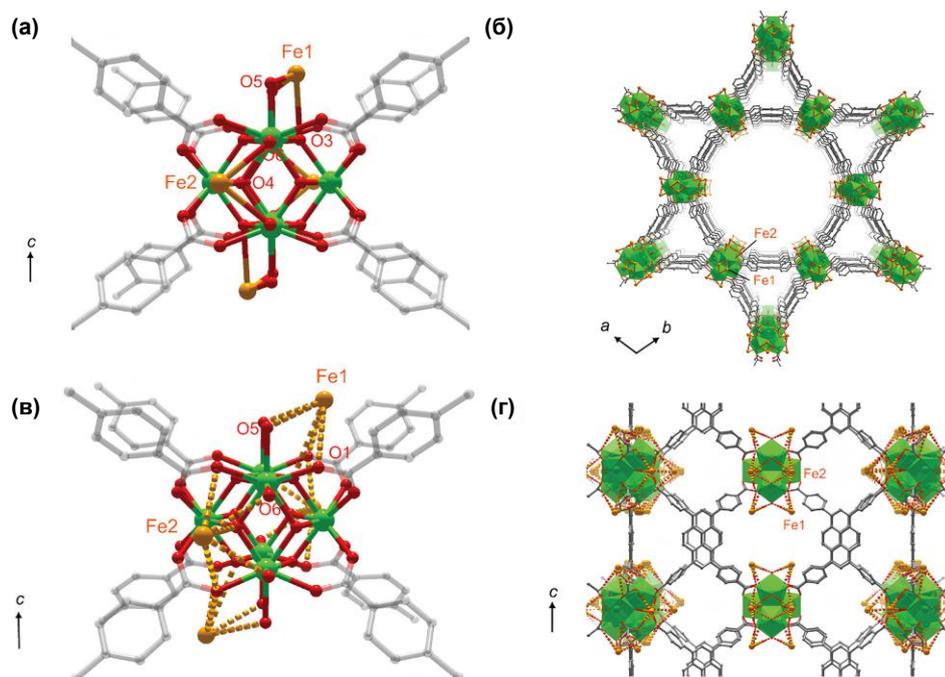


Рисунок 24. Кристаллические структуры NU-1000-Fe-NO₃ и NU-1000-Fe-Cl: (а) узловая структура NU-1000-Fe-NO₃; (б) 3D-структура NU-1000-Fe-NO₃ в плоскости ab; (в) узловая структура NU-1000-Fe-Cl; (г) 3D-структура NU-1000-Fe-Cl вдоль оси с [94]

Вторая стратегия – формирование активных центров катализатора на органических линкерах – может быть осуществлена либо при помощи непосредственной иммобилизации металла на хелатирующих линкерах, либо путём химической модификации линкеров с последующим закреплением комплексов металлов. В частности, использование 2-аминотерефталевой кислоты в качестве линкера в металл-органических каркасах UiO-66(NH₂) и MIL-125(Ti)-NH₂ позволило модифицировать их салициловым альдегидом для закрепления в дальнейшем молибденсодержащих комплексов [95,96]. В работе [95] проводили иммобилизацию комплексов MoO(O₂)₂·2ДМФА и MoO₂(асас)₂ на функционализированный салициловым альдегидом металл-органический каркас UiO-66-sal (рисунок 25). В обоих случаях катализаторы демонстрировали высокую активность в эпоксидировании циклооктена: выход эпоксида составил 98% за 24 ч реакции при 80 °С, используя ацетонитрил в качестве растворителя и ТБГП в качестве окислителя при мольном соотношении ТБГП:циклооктен равным 4:1. Также было исследовано

эпокси́дирование других циклических эпокси́дов. Так, при эпокси́ровании циклопентена и циклогексена, конверсия субстратов снижалась до 97% и 71% соответственно, а основным продуктом являлся соответствующий диол. В случае 1,5-циклооктадиена конверсия составила 58%, при этом основным продуктом реакции был 9-оксобикакло[6.1.0]-нон-4-ен.

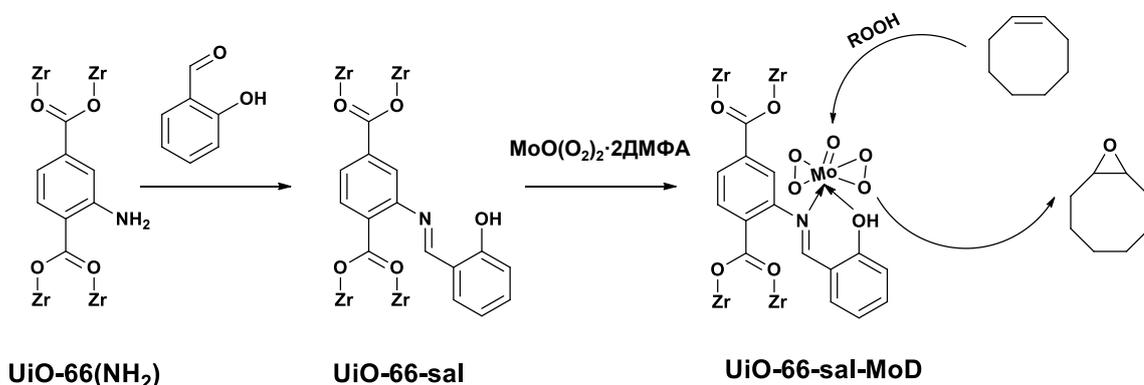


Рисунок 25. Эпокси́рование циклооктена на катализаторе UiO-66-sal-MoD [95]

В работе [96] Браво-Санабрия и соавторы проводили иммобилизацию комплекса $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{DMFA}$ на функционализированный салициловым альдегидом металл-органический каркас MIL-125(Ti)-NH₂. Наличие в структуре носителя оксо-кластеров Ti(IV) позволило использовать полученный катализатор MIL-125-N-O-MoO(O₂)₂ в фотокаталитическом эпокси́ровании α -пинена молекулярным кислородом (рисунок 26 (а)). Ключевую роль в процессе играет генерация пар электрон (e^-) -дырка (h^+) в МОК под воздействием УФ-излучения. Их образование инициирует разрыв связи (O–O) в иммобилизованном комплексе $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$, способствуя переносу атома кислорода на двойную связь α -пинена. Регенерация катализатора происходит за счет окисления молибдена молекулярным кислородом с образованием вновь активного комплекса $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$. Катализатор MIL-125-N-O-MoO(O₂)₂ продемонстрировал высокую активность, обеспечивая конверсию субстрата – 95% за 8 ч при комнатной температуре в среде этанола с селективностью по эпоксиду – 85%. Однако в ходе реакции происходило образование активных форм кислорода (АФК), таких как супероксид-анионы ($\bullet\text{O}_2^-$) и гидроксильные радикалы ($\bullet\text{OH}$), что приводило к образованию побочного продукта — вербенона (рисунок 26 (б)).

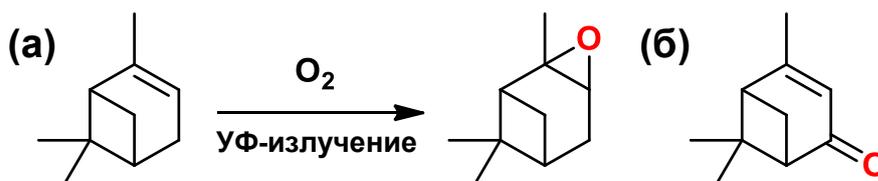


Рисунок 26. (а) Эпокси́рование α -пинена с использованием MIL-125-N-O-MoO(O₂)₂ [96]; (б) побочный продукт эпокси́рования α -пинена – вербенон

Использование хелатирующих агентов в качестве органических линкеров в МОК позволяет не только равномерно распределить активные центры в процессе иммобилизации катионов или комплексов металлов. В работе [97] в качестве такого линкера использовали макроциклический лиганд – *тетраakis*(4-карбоксифенил)порфирин (ТСРР). Для получения катализатора синтезированный каркас Zr-ТСРР обрабатывали хлоридом железа(II) в *N,N*-диметилформамиде (рисунок 27). Согласно данным ИСП-МС, полученный материал 2D Zr-ТСРР(Fe) содержал 1.53 масс. % железа. Катализатор продемонстрировал высокую активность ($\text{TOF}=63 \text{ ч}^{-1}$) в эпоксирировании стирола молекулярным кислородом при комнатной температуре в присутствии изобутиральдегида в качестве сокатализатора. Реакцию проводили при соотношении металл:субстрат = 1:167, а выход оксида стирола составил 97 % за 3 ч в среде 1,2-дихлорэтана. Анализ методом ЭДС подтвердил, что включение ТСРР в структуру МОК обеспечило равномерное распределение активных центров.

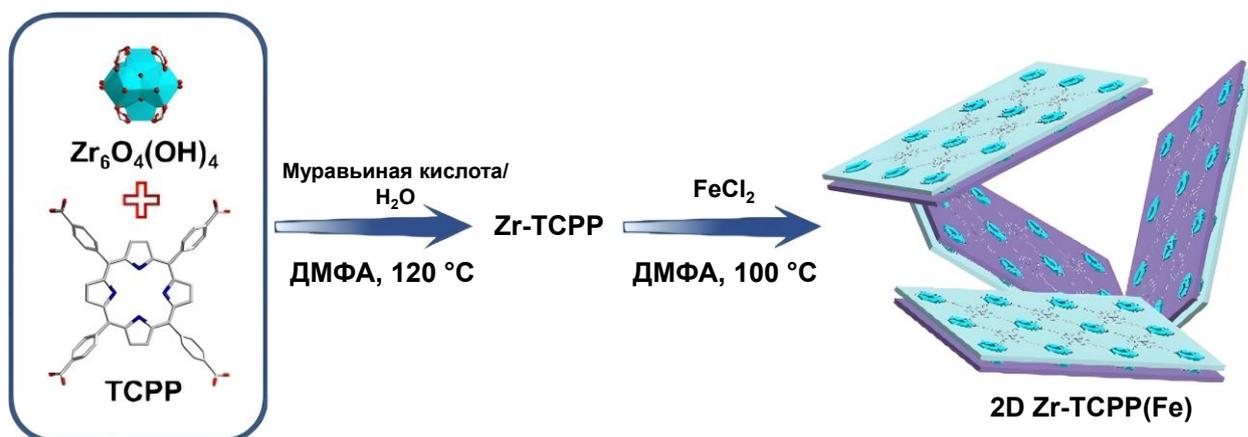


Рисунок 27. Схема синтеза 2D Zr-ТСРР(Fe) [97]

В ряде исследований [98–100] дихлордиоксомолибден(VI) (MoO_2Cl_2) использовался в качестве источника молибдена для иммобилизации на галлийсодержащем микро-мезопористом МОК – СОМОС-4 (рисунок 28). Так, в работе [98] исследовали активность данного катализатора в эпоксирировании циклоалкенов с различным числом атомов углерода в цикле. Наилучшие результаты были достигнуты для циклооктена: конверсия субстрата составила 68% с селективностью по эпоксиду – 100% за 24 ч при температуре 50°C . В качестве окислителя использовали ТБГП, а хлороформ служил реакционной средой. Для циклододецена в аналогичных условиях конверсия оказалась ниже, составив 42%, при этом образование побочных продуктов не наблюдалось. Ситуация изменилась при использовании циклогексена в качестве субстрата. Конверсия достигла 21% за 7 ч, а селективность по эпоксиду составила 67%, что сопровождалось образованием значительного количества побочных продуктов, связанных с окислением аллильного атома

углерода. Тем не менее, увеличение температуры реакции до 80 °С существенно повысило скорость процесса обеспечив 81% конверсии циклогексена за 7 ч при 100% селективности по эпоксиду.

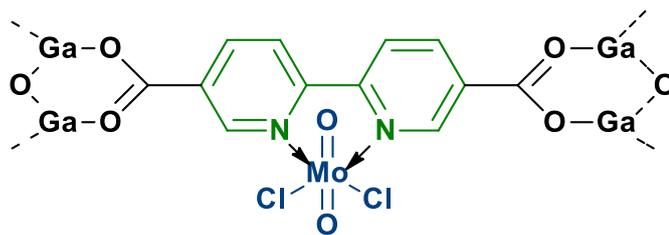


Рисунок 28. Комплекс MoO_2Cl_2 иммобилизованный на COMOC-4 [98–100]

В другой работе [99] исследовали возможность эпоксирирования крупных молекул триглицеридов, входящих в состав соевого масла, с использованием ТБГП в качестве окислителя с помощью катализатора $\text{MoO}_2\text{Cl}_2@ \text{COMOC-4}$. Конверсия субстрата достигла 29% при температуре 110°C за 4 ч в толуоле, а селективность по эпоксиду составила 91%. Однако было отмечено уменьшение размеров пор катализатора с 14 нм до 12 нм после первого цикла реакции, что указывает на частичное блокирование пор вследствие адсорбции крупных молекул субстрата. Ни и соавторы [100] аналогичный катализатор исследовали в реакции эпоксирирования пропилена с использованием ГПК в качестве окислителя. Выход пропиленоксида составил 40% за 8 ч при температуре 95 °С.

В другом подходе к созданию катализаторов изначально используются мономеры, представляющие собой комплексы переходных металлов. В частности, макрогетероциклические комплексы металлов широко применяются в качестве таких исходных линкеров для синтеза металл-органических каркасов и пористых органических полимеров. В работе [101] был получен кобальтсодержащий координационный полимер $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}_2)] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$, где $\text{L} = 3$ -(4-гидроксифенил)-2-(пиридин-4-илметиламино)пропановая кислота, путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ (РСА) показал, что материал формировал одномерные спиральные цепочки, стабилизированные водородными связями, что приводило к образованию 3D супрамолекулярной сети. Катализатор был исследован в реакции окисления циклогексена с использованием ТБГП в качестве окислителя в среде 1,2,4-трихлорбензола. Основным продуктом реакции стал *трет*-бутил-2-циклогексенил-1-пероксид, полученный с выходом 77% за 5 ч при 35°C. В свою очередь выход оксида циклогексена составил 12%.

Наконец, третий метод создания катализаторов, инкапсулирование активного центра в свободное внутрикристаллическое пространство МОК, представляет собой альтернативный подход к созданию гетерогенных катализаторов, позволяющий стабилизировать комплексы, предотвращая их вымывание. Однако данный способ обладает

рядом недостатков, включающий вероятное снижение доступности активных центров. В исследовании [102] катализатор был синтезирован на основе МОК UiO-66(Hf) путем инкапсулирования комплекса $\text{Mo}(\text{CO})_6$ методом сольвотермической пропитки (STI). Полученный материал $\text{Mo}(8.8\text{-STI})/\text{Hf-MOF}$, содержащий 8.8 масс. % молибдена, проявил высокую активность в эпоксидировании *цис*-циклооктена. При 70°C в среде α,α,α -трифтортолуола и с использованием ТБГП в качестве окислителя конверсия субстрата достигла 91% за 4 ч. Для сравнения был синтезирован аналогичный катализатор $\text{Mo}(15\text{-VPI})/\text{Hf-MOF}$ методом парофазной пропитки (VPI), содержащий 15 масс. % молибдена. Этот образец демонстрировал 100%-ную конверсию *цис*-циклооктена за 4 ч, однако его активность снижалась при повторных циклах использования. К третьему циклу конверсия уменьшалась до 75 %, что объясняется более слабым закреплением активных центров в структуре носителя. Ключевой стадией реакции эпоксидирования является активация $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с помощью окислительного декарбонилирования, в ходе которого ТБГП взаимодействует с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и способствует последовательному удалению карбонильных лигандов и образованию активных оксо- и пероксокомплексов молибдена ($\text{Mo}=\text{O}$ или $\text{Mo}(\text{O}_2)$).

В другой работе [100] в структуру МОК MIL-101(Cr) инкапсулировали фосформолибденовую гетерополиоксиду со структурой Кеггина ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Однако высокая кислотность Бренстедовских кислотных центров катализатора PMA@MIL-101(Cr) приводила к разложению ГПК, использованной в качестве окислителя при эпоксидировании пропилена. В результате образовывались фенол и 2-фенилпропан-2-ол, что значительно снижало селективность реакции и приводило к низкому выходу оксида пропилена (14% за 8 ч при 95°C).

Схожий подход по синтезу инкапсулированных катализаторов на основе МОК был реализован в работе [103], где частицы фосформолибденовой гетерополиоксиды, модифицированные переходными металлами (Fe, Ni, Cu, Co) были встроены в структуру МОК UiO-66 непосредственно в ходе синтеза каркаса. Наибольшую каталитическую активность в аэробном эпоксидировании стирола в ацетонитриле с использованием пивалинового альдегида продемонстрировал кобальтсодержащий катализатор Co-NPA@UiO-66 . Конверсия стирола достигала 80%, а селективность по оксиду стирола – 65% за 2 ч при 40°C . При этом наблюдалось образование побочных продуктов – бензальдегида и фенилацетальдегида, выходы которых составили 25% и 3% соответственно.

Однако, несмотря на широкие возможности для создания катализаторов на основе металл-органических каркасов, они обладают рядом недостатков. В частности, их устойчивость к окислительным средам ограничена, а координационные связи в структуре каркаса подвержены гидролизу, что может приводить к деградации в присутствии влаги и

кислот. Тем не менее, разнообразие структур МОК и широкий спектр возможных методов их модификации делают МОК интересным объектом для разработки новых катализаторов эпокси́дирования олефинов.

2.4.2.4. Катализаторы на основе полимеров

Следующим классом носителей для катализаторов эпокси́дирования олефинов являются органические полимеры, в том числе и относительно новые материалы – пористые органические каркасы, ковалентные органические каркасы, полимеры с внутренними микропорами и тп. Аналогично МОК, варьирование мономеров и методов синтеза позволяют получать материалы с различными особенностями строения структуры, что делает их привлекательными объектами для синтеза катализаторов широкого круга процессов.

Наибольшее распространение для создания катализаторов эпокси́дирования получил полистирол (ПС). Благодаря наличию ароматических фрагментов структуру данного материала легко модифицировать при помощи реакций электрофильного или нуклеофильного замещения. Для повышения устойчивости к набуханию и формированию 3D пористой структуры ПС сшивают различными агентами, такими как, например, дивинилбензол (ДВБ). Одним из производных ПС является смола Меррифилда, содержащая хлорметильные группы, которые позволяют напрямую модифицировать материал хелатирующими лигандами для дальнейшей гетерогенизации металлокомплексов. Гривани и соавторы [104–110] использовали смолу Меррифилда для функционализации ее различными лигандами, включая фосфины, имидазол, пиперазин, алифатические амины и этилендиамин (рисунок 29), что позволило эффективно иммобилизовать молибденовые комплексы ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$). Содержание молибдена в катализаторах по данным нейтронно-активационного анализа (НАА) варьировалось в диапазоне от 1.3 до 6.5 масс. %. Полученные катализаторы проявили высокую активность в эпокси́дировании олефинов, используя ТБГП в качестве окислителя. Наиболее активными катализаторами на основе ПС оказались материалы, модифицированные алифатическими аминами: при эпокси́дировании циклогексена в среде тетрахлорметана конверсия составила 100% за 2 ч реакции. Катализатор также показал высокую активность при эпокси́дировании линейных алкенов (1-гептен и 1-додецен) и объемными субстратами (стильбены), демонстрируя высокую селективность.

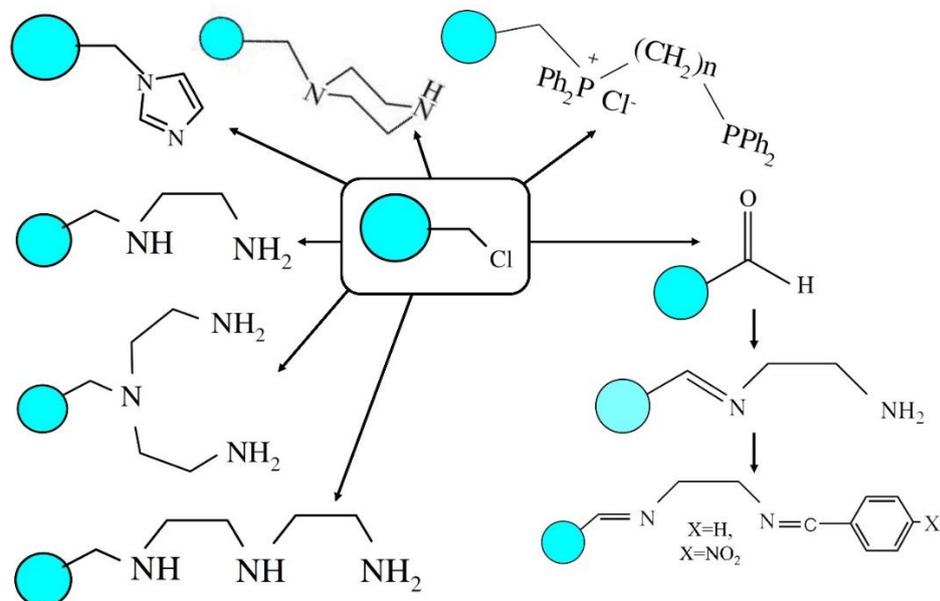


Рисунок 29. Функционализация хлорметилированного ПС различными лигандами [104–110]

Функционализация смолы Меррифилда не ограничивается только вышеперечисленными лигандами. Например, Мохаммед и соавторы [111] использовали 2-(аминометил)пиридин для хелатирования комплекса $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$. Полученный катализатор Ps.AMP.Mo содержал 7.1 масс. % молибдена. Активность катализатора была исследована в эпоксидировании 1-гексена и 4-винил-1-циклогексена безводным ТБГП. В случае 1-гексена выход 1,2-эпоксигексана составил $\sim 50\%$ за 4 ч при температуре 60°C . При окислении 4-винил-1-циклогексена наблюдалось образование 4-винил-1-циклогексан-1,2-эпоксида с выходом 95% уже через 5 мин при температуре 80°C .

Маурья и соавторы [112] синтезировали катализаторы на основе комплексов меди, координированных лигандами, представляющими собой основания Шиффа с различной дентатностью. Полученные комплексы были иммобилизованы на хлорметилированный ПС. Согласно данным ААС, содержание меди в катализаторах варьировалось от 0.75 до 1.65 масс. %. Катализаторы проявили высокую активность в реакциях окисления олефинов с использованием 30%-ного водного раствора H_2O_2 . Так, в случае окисления циклооктена конверсия составила 80%, однако основной продукт — циклооктеноксид — был получен с селективностью 48%.

Гао и соавторы [113] использовали схожий подход для закрепления молибдена на хлорметилированном ПС: материал обрабатывали последовательно *n*-гидроксибензальдегидом и глицином, что приводило к образованию бидентатного основания Шиффа с иминным и карбоксильным фрагментами. После нанесения $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ содержание металла составило 3.84 масс. %. Катализатор проявил высокую стабильность и активность при окислении ТБГП в *n*-гептане, обеспечивая 65% конверсию

циклогексена за 12 ч при 80 °С. Кроме того, катализатор проявил высокую стабильность, сохраняя активность на протяжении 6 циклов.

Как и металл-органические каркасы, полимеры также могут содержать в своей структуре центры для адсорбции комплексов металлов. Так, в работе [114] для закрепления $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ использовали сополимер стирола и 4-винилпиридина, который обеспечивает прочную координацию металла с помощью азота в пиридиновых фрагментах. Содержание металла в полученных катализаторах составляло 1.25 – 1.62 масс. %. В работе авторы делали акцент на изучении влияния степени сшивки полимера на стабильность получаемого катализатора. Было установлено, что наибольшее значение TON проявил катализатор MoAC/PVPS-4 (Mo – 1.62 масс. %) на основе носителя, в котором степень сшивки полимера составила 4%: катализатор сохранял активность в эпоксицировании циклогексена ТБГП на протяжении не менее 5 ч, причем значение TON за 4 ч составляло около 500 и было сопоставимо с таковым для гомогенного катализатора – $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ (около 568).

Помимо полистирола для синтеза катализаторов эпоксицирования можно использовать и другие полимеры. Так, в исследовании [115] проводилась иммобилизация комплекса $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ на полибензимидазол (ПБИ), где координация молибденсодержащего соединения осуществлялась за счет координации с бензимидазольными фрагментами полимера. Полученный катализатор содержал 7.9 масс. % молибдена. Катализатор PBI.Mo использовали в реакции эпоксицирования 1,5-гексадиена без растворителя и при недостатке окислителя. Было установлено, что образование моноэоксида происходило при мольном соотношении олефин:ТБГП=2.76:1 и концентрации катализатора 0.56 моль. % по молибдену.

Дальнейшее развитие в области синтеза полимерных материалов привело к появлению широкого класса пористых органических полимеров (POP), включающий как кристаллические, так и аморфные структуры. К кристаллическим POP относятся ковалентные органические (*Covalent organic frameworks*, COFs), тогда как к аморфным – сверхсшитые полимеры (*Hypercrosslinked polymers*, HCPs), полимеры с внутренней микропористостью (*Polymers of intrinsic microporosity*, PIMs), пористые ароматические каркасы (*Porous aromatic frameworks*, PAFs) [116]. Данные материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, контролируемым размером пор, низкой плотностью и вариативностью подходов к функционализации (рисунок 30).

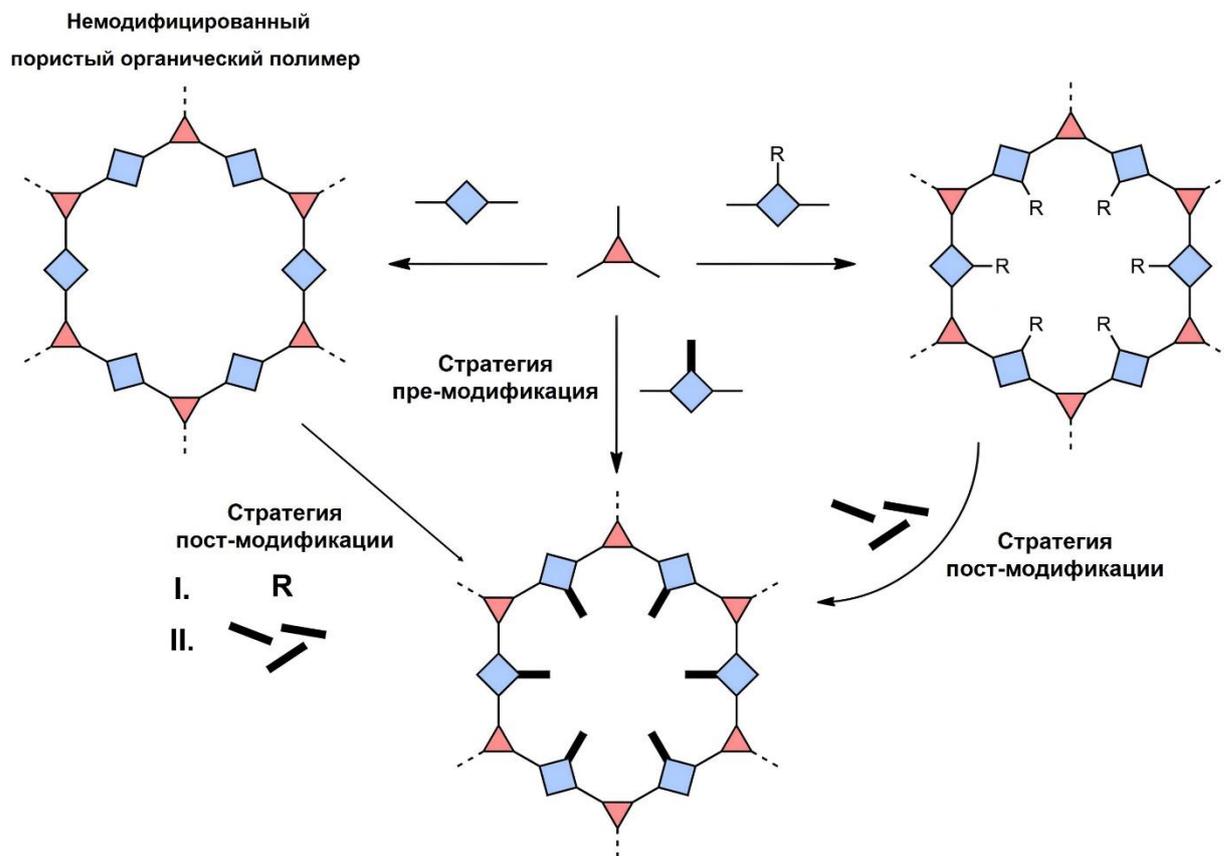


Рисунок 30. Подходы к функционализации пористых органических полимеров [117]

Чжан и соавторы [118] получили по реакции кросс-сочетания Ямамото пористый органический полимер на основе порфирина (PPOP) обрабатывали хлоридом марганца (II) в *N,N*-диметилформамиде (рисунок 31). Катализатор обладал высокой площадью поверхности (1600 м²/г) и иерархической пористой структурой с микропорами (0.7 – 1.2 нм) и мезопорами (2.0 – 4.0 нм), что способствовало эпексидированию объемного субстрата – дивинилбензола (ДВБ) до диэпоксида. Так, выход диоксида ДВБ составил 51% за 26 ч при комнатной температуре. Добавление имидазола в реакционную смесь уменьшило кислотность каталитических центров, за счёт чего удалось подавить протекание побочных реакций изомеризации и избыточного окисления, а выход целевого эпоксида увеличился до 71%. В случае окисления стирола выход эпоксида составил 80% за 15 ч. Окисление в обоих случаях проводили с использованием 2-(*трет*-бутилсульфонил)йодозобензол и ацетонитрила в качестве растворителя.

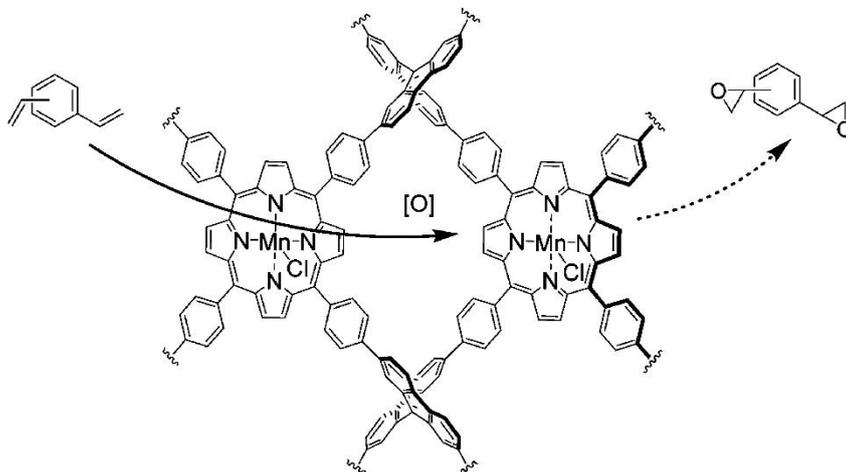


Рисунок 31. Эпоксидирование ДВБ с использованием PPOP на основе марганца [118]

В работе [119] в качестве азотсодержащего линкера использовали 5,5'-этинил-2,2'-бипиридин. В данном случае POP получали по реакции азид-алкинового циклоприсоединения между линкером и *тетракис*(4-азидофенил)метаном в атмосфере азота (рисунок 32 (а)). Полученный катализатор с содержанием меди 6.3 масс. % обладал трехмерной мезопористой структурой с площадью поверхности 421 м²/г и средним размером пор 17.8 нм. Авторами был предложен радикальный механизм реакции, где ключевой стадией являлось образование радикалов *t*-BuOO• и *t*BuO•, катализируемое медью (рисунок 32 (б)). Однако наличие свободных радикалов в качестве интермедиатов способствовало образованию побочных продуктов реакции, таких как кетоны, спирты и альдегиды. В частности, в реакции окисления циклопентена *трет*-бутилгидропероксидом в среде ацетонитрила при температуре 85 °С за 24 ч выход эпоксида составил 65% при конверсии субстрата 97%. В случае линейных олефинов, таких как 1-гексен и 1-октен, образование побочных продуктов окисления атома углерода в аллильном положении не наблюдалось.

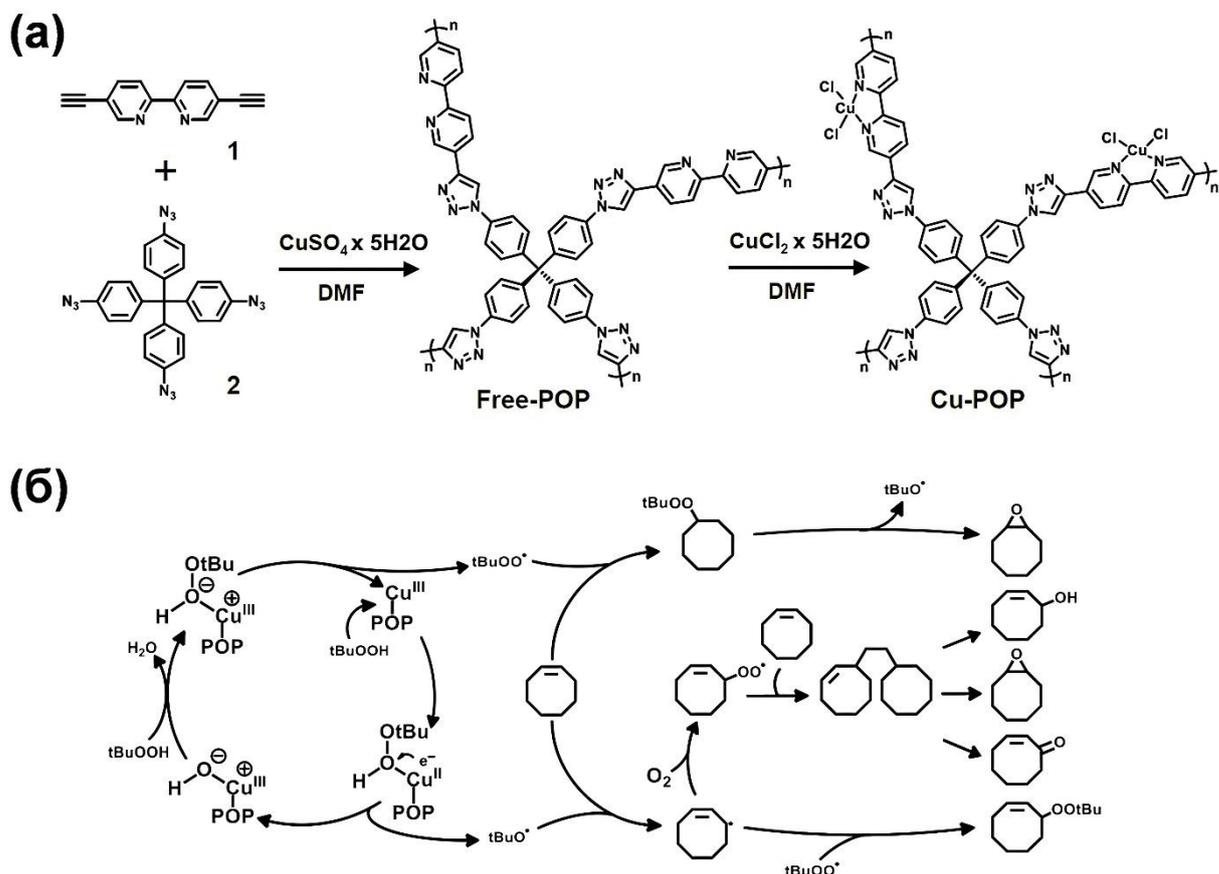


Рисунок 32. (а) Синтез катализатора Cu-POP; **(б)** Механизм окисления циклооктена на катализаторе Cu-POP [119]

В другом исследовании [120] был синтезирован катализатор Mn-PPOP-1 методом поликонденсации между комплексом марганца – *тетраakis(4-аминобифенил)порфирином* марганца (Mn-TBPP) – с 1,3,5-триформилфлороглюцином (рисунок 33). Катализатор имел площадь поверхности равную 313 м²/г, а средний размер пор, рассчитанный по модели NLDFIT, составлял 1.0-1.3 нм. Содержание марганца в катализаторе составило 3.6 масс. %. В реакции эпоксирирования стирола с использованием йодозобензола в качестве окислителя в ацетонитриле выход эпоксида достигал 97% за 12 ч при комнатной температуре. Однако, при увеличении объема молекулы субстрата активность катализатора снижалась, что особенно заметно в реакции циклооктена, где выход продукта уменьшился до 62%. Это снижение связывается с ограниченным доступом крупных молекул к активным центрам катализатора из-за небольшого среднего размера пор.

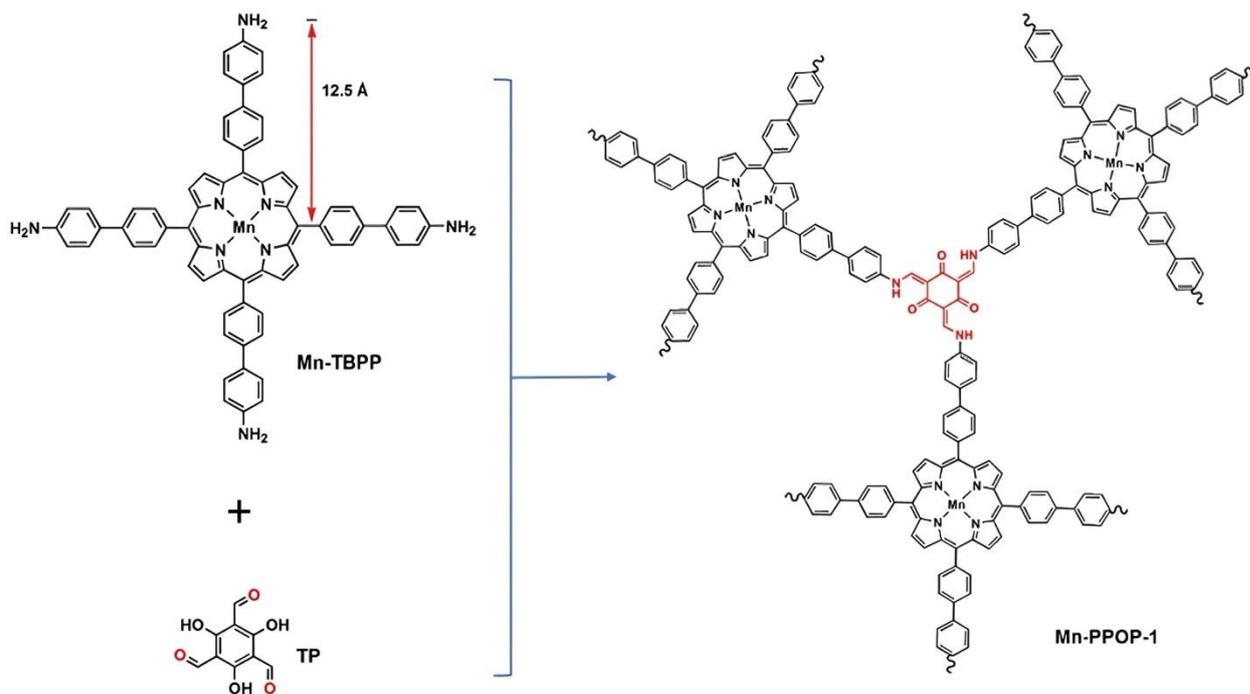


Рисунок 33. Синтез катализатора Mn-PPOP-1 [120]

В другой работе катализатор на основе пористого органического полимера POP-20 [121] был получен методом радикальной сополимеризации комплекса марганца с аминобензимидазольным лигандом с ДВБ. Полученный катализатор Mn-2@POP-20 продемонстрировал высокую энантиоселективность в асимметричном эпоксировании хальконов (рисунок 34). В присутствии пероксида водорода и 2,2-диметилбутановой кислоты (ДМБК) выход одного из энантиомеров составил 89 %. Однако при эпоксировании более объемного 2-бензилиден-1-тетралона выход продукта был ниже и составил 70% в присутствии уксусной кислоты, а при добавлении ДМБК реакция не протекала вовсе. Тем не менее, селективность по одному из энантиомеров оставалась высокой и достигла 90 %.

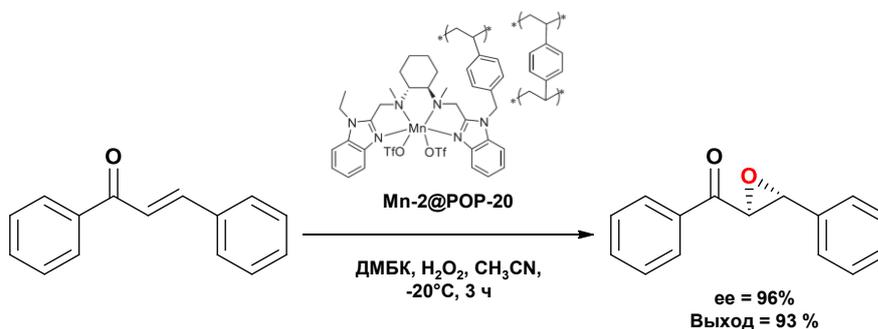


Рисунок 34. Энантиоселективное эпоксирование халькона с использованием Mn-2@POP-20 [121]

В работе [122] исследованы пористые органические полимеры на основе трифениламина (ТРА) в качестве носителей для фосформolibденновой кислоты (НРМА) и фосформolibдата кобальта (СоРМА), изучаемые в реакциях окисления олефинов

пероксидом водорода. Полимеры POP-I и POP-II были синтезированы по реакции Фриделя-Крафтса (рисунок 35). В отличие от POP-I, синтез POP-II проводили в присутствии бензола, выполняющего роль дополнительного «мостикового» линкера, что привело к увеличению площади поверхности (792 м²/г против 563 м²/г) и доступного объема пор (1.41 см³/г против 0.75 см³/г). Наибольшую каталитическую активность продемонстрировали системы, содержащие гетерогенизированный полиоксометаллат CoPMA. При использовании CoPMA/POP-II (0.12 мольн. %) в окислении циклооктена с пероксидом водорода (H₂O₂:циклооктен (мольн.) = 2:1) в ацетонитриле достигнута конверсия 78% за 9 ч при 70 °С. Катализатор также сохранял активность на протяжении 4 циклов, что объясняется дополнительной стабилизацией активных центров за счет координационных взаимодействий с азотсодержащими трифениламиновыми фрагментами. В случае катализатора HPMA/POP-II наблюдалось снижение конверсии с 65% до 42% на четвертом цикле, что свидетельствует о частичном вымывании активного компонента.

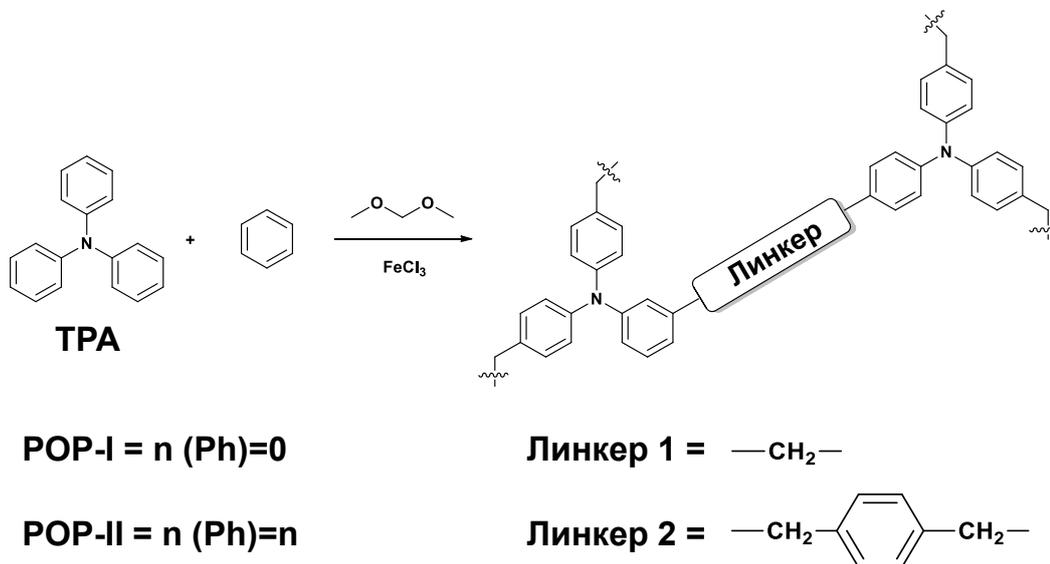


Рисунок 35. Синтез пористых органических полимеров POP-I и POP-II [122]

В другой работе инкапсулирование марганецсодержащего комплекса в структуре пористого органического полимера проводилось в два этапа [123]. Сначала был получен полимер по реакции кросс-сочетания Соногаширы между тетракис(4-бром-2,3,5,6-тетрафторфенил)боратом лития и 1,3,5-триэтилнитробензолом, где в дальнейшем по реакции ионного обмена замещали катионы лития на катионы марганца. Затем катионы лития в его структуре заменяли на катионы марганца методом ионного обмена, после чего они дополнительно стабилизировались внутри микропор за счет координационного взаимодействия с бипиридином (bpy). Отмечается, что такая дополнительная координация марганца с бипиридином ([Mn^{II}(bpy)₂]²⁺) препятствует образованию μ-оксидных мостиков между атомами марганца, что повышает стабильность катализатора. Полученный катализатор продемонстрировал высокую активность в эпексидировании стирола в системе

O₂/изобутиральдегид в среде ацетонитрила. При 80 °С в течение 1 ч конверсия стирола составила 100%, а селективность по оксиду стирола достигла 65% (рисунок 36). При повторном использовании катализатор сохранял свою активность, при этом селективность по эпоксиду увеличилась до 81%.

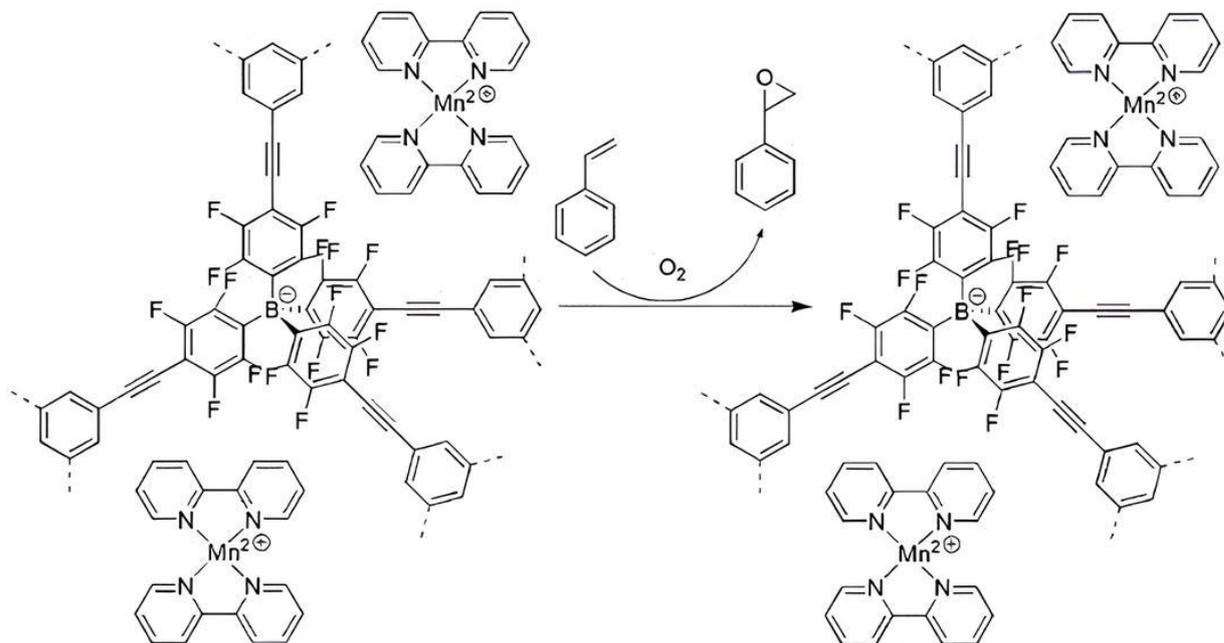


Рисунок 36. Эпоксидирование стирола на катализаторе, полученного иммобилизацией $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ на анионный боратный сополимер [123]

2.5. Окисление алкилароматических соединений

Окисление алкилароматических соединений играет одну из ключевых ролей в химической промышленности, обеспечивая получение ценных кислородсодержащих соединений, востребованных в различных отраслях. Наиболее широко известными и значимыми из них являются следующие процессы: окисление толуола до бензойной кислоты, которая широко используется в качестве консерванта (пищевая добавка E210) и сырья для производства полимеров и фармацевтических препаратов; окисление *o*-ксилола до фталевого ангидрида, необходимого для синтеза полиэфирных смол, применяемых в производстве лакокрасочных материалов и пластиков; а также окисление *n*-ксилола до терефталевой кислоты (процесс Амосо), являющийся основным компонентом в производстве полиэтилентерефталата (ПЭТ). Важное место также занимает процесс Хока, в котором кумол окисляется до ГПК с дальнейшим разложением до фенола и ацетона – ценных продуктов для производства поликарбонатов, фенолформальдегидных смол и растворителей.

Несмотря на успехи в разработке и оптимизации существующих на сегодняшний день процессов, исследования в области окисления алкилароматических соединений продолжают и одним из перспективных направлений является также разработка

технологий прямого окисления этилбензола до ацетофенона. В настоящее время ацетофенон получают преимущественно как побочный продукт разложения ГПК в процессе Хока, однако его растущий спрос в фармацевтической, парфюмерной и химической промышленности делает разработку прямого селективного окисления этилбензола актуальной задачей. Ниже будут рассмотрены примеры как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов окисления алкилароматических соединений.

2.5.1. Гомогенные катализаторы окисления алкилароматических соединений

Одна из наиболее активных и селективных гомогенных каталитических систем для аэробного жидкофазного окисления алкилбензолов была разработана в 1950-х годах компанией Mid-Century. Эта система представляет собой смесь растворимых солей кобальта ($\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Co}(\text{Br})_2$) и марганца ($\text{Mn}(\text{OAc})_2$), а также бромидов металлов (NaBr , KBr , CoBr_2 , MnBr_2) [12,124]. В настоящее время данная каталитическая система используется в процессе Амосо – ключевой технологии получения очищенной терефталевой кислоты (ОТФК), которая производится путем жидкофазного окисления *n*-ксилола в среде уксусной кислоты и применяется при производстве ПЭТ (рисунок 37).

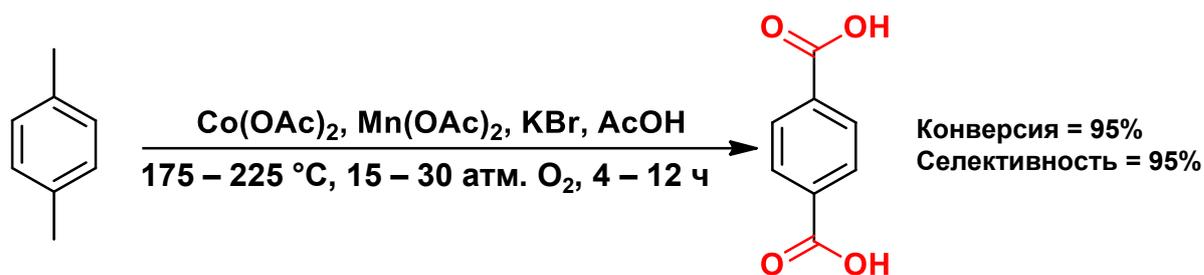


Рисунок 37. Реакция получения ТФК из *n*-ксилола под действием каталитической системы $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-$

Механизм окисления *n*-ксилола до ТФК представляет собой ионно-радикальный механизм (рисунок 38) [125]. Реакция начинается с окисления Co^{2+} молекулярным кислородом до Co^{3+} , который затем окисляет Mn^{2+} до Mn^{3+} . Далее Mn^{3+} взаимодействует с бромид-ионом, образуя радикал брома ($\text{Br}\bullet$), который отрывает водород от метильной группы *n*-ксилола, инициируя образование бензильного радикала. Этот радикал быстро реагирует с молекулярным кислородом с образованием пероксидного соединения, которое при взаимодействии с Co^{2+} разлагается с образованием альдегида. В дальнейшем альдегид подвергается окислению, с образованием промежуточного продукта – надкислоты, которая потом разлагается до *n*-толуиловой кислоты.

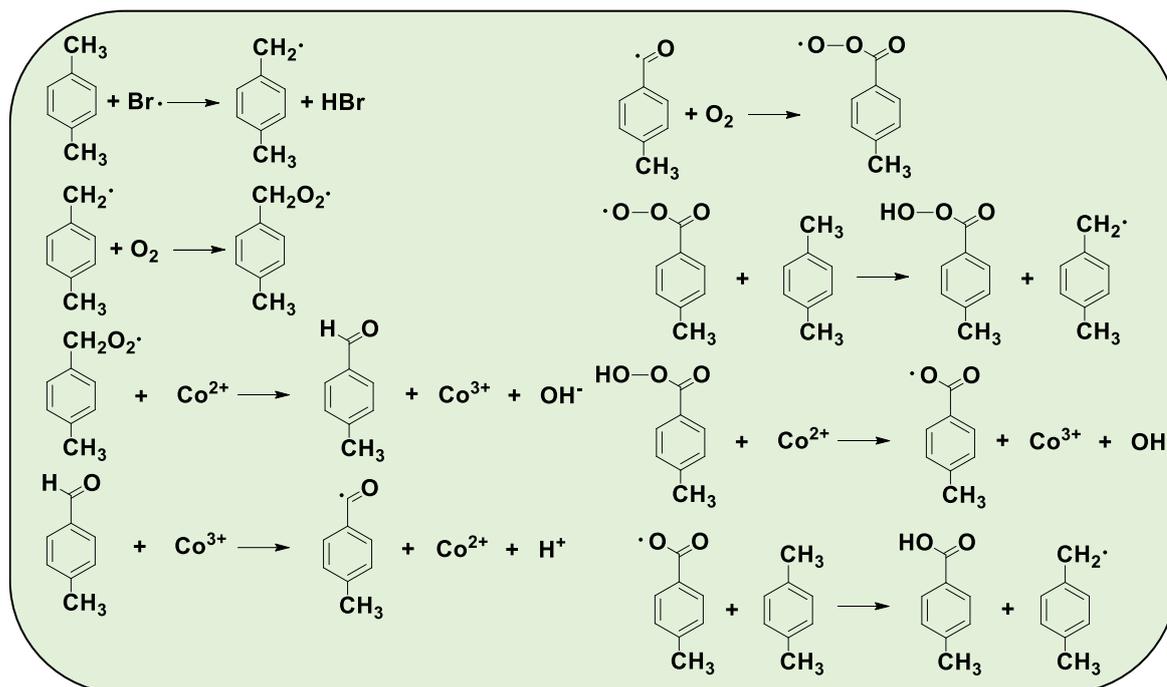
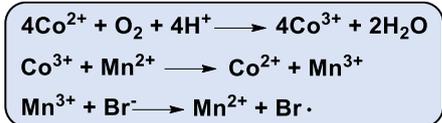


Рисунок 38. Механизм реакции окисления *p*-ксилола каталитической системой $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Br}^-$ [125]

Данная каталитическая система была изучена также в процессе окисления этилбензола до ацетофенона [126,127]. Так, Гутманн и соавторы [126] исследовали каталитическую активность ионов Co^{2+} и Br^- (CoBr_2) в уксусной кислоте для окисления этилбензола с использованием H_2O_2 и кислорода воздуха в качестве окислителей. Окисление этилбензола с помощью H_2O_2 привело к образованию смеси ацетофенона и других продуктов, включая ГПЭБ, 1-фенилэтилацетата и 1-фенилэтанола. Однако скорость реакции значительно снижалась в первые несколько минут после ее начала, что, возможно, связано с дезактивацией катализатора вследствие перехода тетраэдрического комплекса кобальта (II) в неактивный октаэдрический комплекс $(\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4)$ при накоплении воды в системе [128]. Так, при использовании кислорода воздуха в качестве окислителя дезактивации катализатора не наблюдалось. Степень превращения этилбензола составила 96% с селективностью по ацетофенону до 74% за 2.5 ч при температуре 80 °С.

В другой работе [127] в качестве промотора процесса в реакционную смесь вводили дополнительно CO_2 . Было отмечено, что введение углекислого газа позволило повысить селективность по ацетофенону с 75% до 84% при температуре реакции 100 °С и уменьшить интенсивность образования побочных продуктов, таких как бензальдегид и бензойная кислота. Сообщается также об использовании в качестве катализатора смеси водных растворов 48% HBr – 30% H_2O_2 в дихлорметане [129]. Однако, помимо ацетофенона,

наблюдалось образование побочного продукта – α -бромэтилбензола. Конверсия этилбензола составила 95% при селективности по целевому продукту 75%. Тем не менее, несмотря на высокие выходы продуктов реакции, уксусная кислота и бромиды обладают высокой коррозионной активностью. Так, реакцию окисления *n*-килола проводят в дорогостоящих титановых реакторах. Кроме того, в процессе также образуется бромистый метил, который способствует истощению озонового слоя [130].

Таким образом, во избежание использования коррозионно-активных соединений брома, в литературе представлены другие соединения, способные инициировать процесс окисления углеводородов. К ним относится, например фталимид-N-оксильный радикал (*N*-ОФИР•) [131,132], образующийся путем отщепления атома водорода от *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) при взаимодействии с окислителями (рисунок 39). Однако одной из основных проблем использования *N*-ГФИ является его низкая растворимость в неполярных средах, таких как углеводороды. Одним из возможных подходов к решению этой проблемы является использование ионных жидкостей (ИЖ) [132]. ИЖ способны повышать растворимость *N*-ГФИ в неполярных средах за счет образования микроэмульсионных структур. Кроме того, они могут способствовать межфазному переносу окислителей в углеводородную фазу, ускоряя процесс окисления. Так, в работе [133] добавление ИЖ [bmim][OсOSO₃] в систему *N*-ГФИ/Co(II) увеличило растворение *N*-ГФИ за счет взаимодействия последнего с ионно-парными агрегатами ИЖ [bmim][OсOSO₃]. Однако, в ходе процесса *N*-ГФИ и *N*-ОФИР• под действием кислорода разлагаются до фталимида и фталевого ангидрида, что требует через какое-то время вносить *N*-ГФИ повторно.

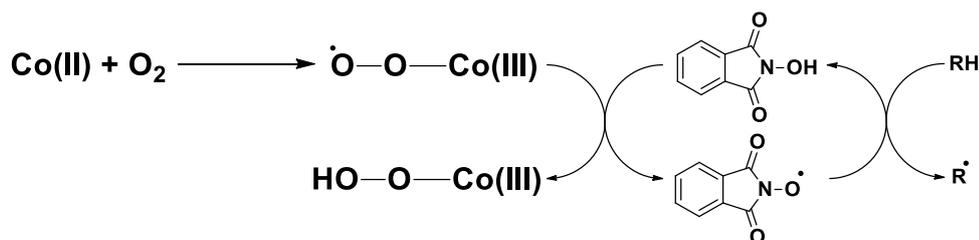


Рисунок 39. Окисление углеводородов с использованием *N*-ГФИ

Металлсодержащие порфириновые комплексы, как гемовые, так и негемовые, также обладают высокой каталитической активностью в окислении связи C-H, что делает их перспективными соединениями для создания эффективных каталитических систем окисления алкилароматических углеводородов [134]. Так, в работе [135] изучали влияние заместителей в порфириновом лигандном окружении железосодержащих комплексов на окисление этилбензола пероксидом водорода. Было показано, что электроноакцепторные заместители (-Cl, -CF₃, -NO₂) стабилизируют оксоферрильный интермедиат (Fe(V)=O), увеличивая его электрофильность. Это, в свою очередь, способствует гетеролитическому

разрыву связи O–O в Fe(III)-пероксокомплексе (Fe(III)-OOH), предотвращая образование высокореакционных гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$), которые могут приводить к снижению селективности, а также к деструкции порфиринового комплекса.

Несмотря на высокую реакционную способность гомогенных катализаторов и освоенные с их участием процессы в промышленности, гомогенные катализаторы окисления алкилароматических углеводородов сложно отделять от продуктов реакции и использовать повторно. Поэтому интерес вызывает создание гетерогенных катализаторов окисления алкилароматических углеводородов, не уступающих по активности гомогенным системам. Поскольку в ходе окисления образуется большое количество высокореакционных радикалов, важным требованием к таким катализаторам является их высокая стабильность. Ниже будут рассмотрены примеры гетерогенных катализаторов окисления алкилароматических углеводородов на основе носителей различных классов.

2.5.2. Гетерогенные катализаторы окисления алкилароматических соединений

2.5.2.1. Катализаторы на основе неорганических носителей

Подход иммобилизации комплексов переходных металлов на неорганические носители широко применяется в создании гетерогенных катализаторов также и для катализаторов окисления sp^3 C–H различных алкилароматических соединений. Так, представлены работы по иммобилизации различных комплексов на магнитных наночастицах типа «ядро-оболочка» [136–139], мезопористых силикатах [140,141]. В серии работ Аршади и соавторов [142–144] были разработаны кобальт- и марганецсодержащие катализаторы на основе смешанных оксидов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие привитые основания Шиффа. Установлено, что использование более длинного кремнийорганического линкера- $[N\text{-(2-аминоэтил)-3-аминопропил}]$ триметоксисилана- способствует повышению стабильности катализатора и увеличению его активности за счет улучшенной доступности активных центров. Наиболее активным оказался марганецсодержащий катализатор на основе основания Шиффа, полученного с использованием пиридин-2-карбоксальдегида. При проведении реакции при 80 °C без использования растворителя конверсия этилбензола за 24 ч достигла 67% при селективности 93% по ацетофенону. Проведение реакции в среде сверхкритического диоксида углерода при 120 °C позволило увеличить конверсию этилбензола до 91% за 8 ч при селективности 98% по ацетофенону.

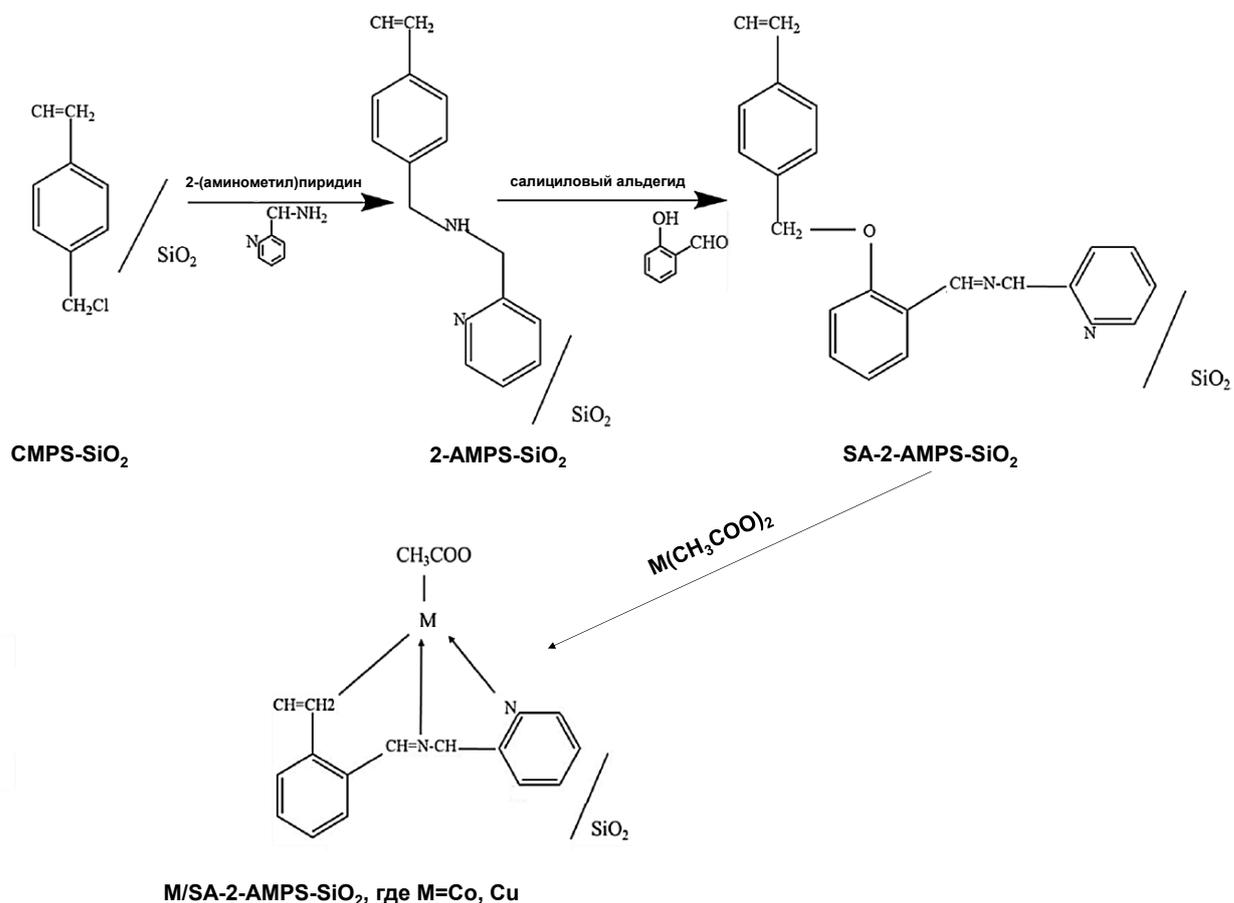


Рисунок 40. Схема синтеза катализатора $M/SA-2-AMPS-SiO_2$ на основе гибридного носителя [145]

Аналогично рассмотренным выше титансодержащим катализаторам окисления (например, TS-1), активные центры катализатора окисления алкилароматических соединений могут быть встроены в структуру неорганического носителя. Так, в работе [146] были синтезированы и использованы для окисления этилбензола Ti-, V- и Sn-содержащие силикаты со структурой MFI и исследованы в жидкофазном окислении этилбензола пероксидом водорода. Реакции проводили в ацетонитриле при 80 °C в течение 24 ч при мольном соотношении этилбензол:H₂O₂ = 3:1. В случае Ti-содержащего катализатора выход ацетофенона составил 41%, при этом образовывалось значительное количество побочного продукта – 1-фенилэтанола (33%). Также наблюдалось образование продуктов гидроксирования бензольного кольца: *o*-этилфенола (11%) и *n*-этилфенола (12%). В случае катализатора VS-1 выход ацетофенона был выше и составил 62%, при этом выход 1-фенилэтанола составил 21%. Однако были обнаружены продукты окисления первичного атома углерода – 2-фенилэтанол (3%) и фенилацетальдегид (2.5%). Наилучшие результаты были достигнуты при использовании Sn-содержащего катализатора (Sn-Sil-1). Выход ацетофенона составил 58%, а 1-фенилэтанола – 14%. Суммарный выход продуктов, образующихся при окислении по первичному атому углерода (2-фенилэтанол и фенилацетальдегид), составил 3.6%.

Расчетная селективность по H_2O_2 , определяемая как мольный процент пероксида водорода, израсходованного на образование целевых продуктов реакции (за исключением нежелательного разложения и образованием побочных полигидрокси-соединений), оказалась выше среди всех исследованных каталитических систем и составила 61%. Для сравнения, соответствующие значения для TS-1 и VS-1 составляли 36% и 20% соответственно.

В отдельный тип катализаторов окисления алкилароматических углеводородов на основе неорганических носителей можно выделить материалы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Данные материалы представляют собой соединения, общую формулу которых можно представить, как $[\text{M}^{2+}_n\text{M}^{3+}_m(\text{OH})_{2(n+m)}][\text{A}^{x-}]_{m/x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} (Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}), M^{3+} (Al^{3+} , Fe^{3+}) - двух- и трехвалентные катионы металлов, которые располагаются в октаэдрических позициях гидроксидных слоев, A^{x-} - межслоевые анионы, компенсирующие положительный заряд гидроксидного слоя (рисунок 41). Благодаря возможности варьирования состава катионов, а также изменения природы межслоевых анионов, СДГ демонстрируют высокий потенциал в создании катализаторов окисления алкилароматических соединений.

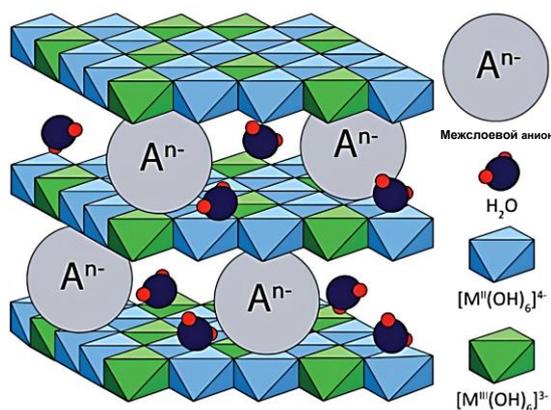


Рисунок 41. Структура слоистых двойных гидроксидов [147]

В исследованиях [148,149] предложен метод интеркаляции медь-, хром- и кобальтсодержащих комплексов основания Шиффа в Zn-Al СДГ, включающий три основных этапа: соосаждение $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе 4-аминобензойной кислоты с образованием LDH- $[\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO}]$, модификацию 2-гидрокси-1-нафталальдегидом с получением хелатирующего лиганда в структуре LDH- $[\text{NAPABA}]$, обработку материала растворами ацетатов меди (II), кобальта (II) и хлоридом хрома (III) в метаноле, что привело к образованию катализаторов LDH- $[\text{NAPABA-Cu(II)}]$, LDH- $[\text{NAPABA-Co(II)}]$ и LDH- $[\text{NAPABA-Cr(III)}]$. При окислении этилбензола при 120 °C трет-бутилгидропероксидом в отсутствие растворителя выход ацетофенона за 7 ч составил 90% при использовании в качестве катализатора LDH- $[\text{NAPABA-Cr(III)}]$.

В работе [150] путем замены межслоевых анионов на MnO_4^- в Mg-Al СДГ получили катализаторы окисления этилбензола с различными соотношениями Mg/Al от 2 до 10. Было обнаружено, что наибольшая конверсия наблюдается с использованием катализатора с соотношением $\text{Mg/Al} = 10$. Конверсия этилбензола составила 50% при окислении кислородом с селективностью по ацетофенону 95% за 20 ч.

В работе [151] интеркалировали фталоцианиновые комплексы переходных металлов (MPCts, M = Co, Cu, Mn, Fe) в межслоевое пространство Zn_2Al -СДГ, где наибольшую активность в окислении этилбензола с использованием системы O_2/N -ГФИ в бензонитриле при 120°C продемонстрировал CoPCts- Zn_2Al -LDH, обеспечивая выход ацетофенона 90% (TOF=11 ч⁻¹). Другой подход связан с возможностью вариации катионного состава слоя СДГ.

Активные центры в СДГ могут располагаться не только в межслоевом пространстве, но и быть встроенными непосредственно в кристаллическую решетку гидроксидного слоя [152–155]. Такой подход может способствовать повышению стабильности катализатора, поскольку предотвращает агломерацию и вымывание металла из структуры СДГ. Кроме того, варьирование природы катионов и их соотношения может усиливать каталитическую активность за счет синергетического эффекта. В исследовании [155] был проведен синтез кобальтсодержащих СДГ с различными трехвалентными катионами методом соосаждения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соответствующих прекурсоров Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} . Полученные катализаторы исследовались в реакции окисления этилбензола до ацетофенона в системе O_2/N -ГФИ. Наибольшую активность продемонстрировал Co_2Fe -LDH, что объясняется способностью стабилизировать Co^{2+} и облегчать перенос электрона между Co^{2+} и Co^{3+} . В среде α, α, α -трифтортолуола при 80°C за 10 ч конверсия этилбензола составила 98% с селективностью по ацетофенону 95%.

2.5.2.2. Катализаторы на основе углеродных материалов

Для создания катализаторов окисления углеводородов применяют также и углеродные материалы. В частности, перспективными для этой цели являются допированные азотом углеродные материалы за счет возможности стабилизации активной фазы координационными взаимодействиями с азотом. Одним из возможных способов их получения является использование металлопорфиринов, которые ранее применялись в качестве гомогенных катализаторов и иммобилизованных комплексов на различных носителях. При пиролизе такие соединения могут служить прекурсорами для синтеза металлсодержащих допированных азотом углеродных материалов. В работе [156] кобальтсодержащий допированный азотом углеродный материал был получен путем пиролиза 5,10,15,20-тетраakis(фенил)порфирина кобальта(II) (Co-TPP) при 700°C в

атмосфере азота. По результатам РФЭС кобальт присутствовал в виде наночастиц Co_3O_4 и металлического Co . В реакции окисления этилбензола, проводимой при $120\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 0.8 МПа , конверсия субстрата за 5 ч составила 12% при селективности по ацетофенону 73% .

В другой работе [157] авторы получали катализатор путем совместного пиролиза Co-TPP с техническим углеродом в атмосфере азота (рисунок 42). По данным РФЭС, в катализаторе присутствовали координационные связи Co-N , что подтверждалось наличием компонента с энергией связи при 782.6 эВ в спектре линии $\text{Co } 2p_{3/2}$. Кроме того, элементное картирование с использованием ЭДС выявило равномерное распределение кобальта по всему объему углеродного материала, исключая агломерацию металла и формированию наночастиц оксид. Катализатор проявил более высокую активность в реакции окисления этилбензола в водной среде с ТБГП (субстрат :ТБГП (мольн.) =3.3:1). Выход ацетофенона составил 67% за 12 ч при $90\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 0.8 МПа . В последующей работе [158] авторы проводили совместный пиролиз Co-TPP , аминокислот и ионных жидкостей. Ионная жидкость способствовала растворению аминокислот с образованием диспергированных пептидов, которые дополнительно координировались с кобальтом, формируя аксиальную координационную структуру. Двойной координационный эффект, который достигается взаимодействием с порфирином и пептидами, создает ограничения, препятствующие спеканию в процессе пиролиза, и способствует формированию стабильных связей Co-N-C и, как следствие, равномерному распределению активных центров, что значительно повышает активность катализатора.

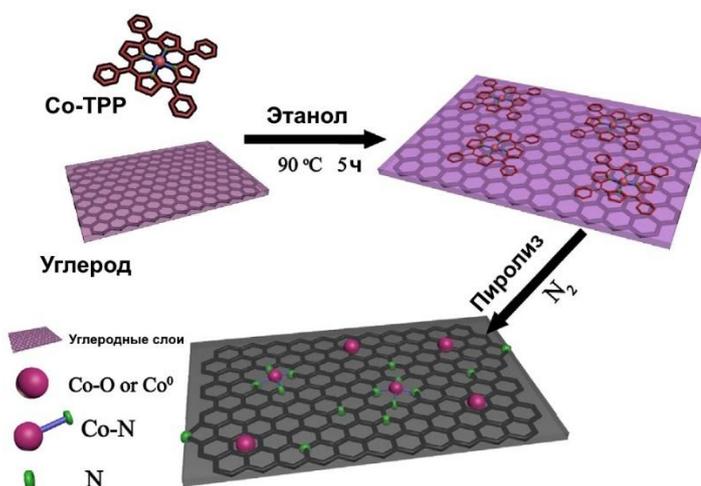


Рисунок 42. Схема синтеза катализатора Co-N/C [157]

В свою очередь, использование мезопористого кремнезема КИТ-6 в качестве жесткого темплата в совместном пиролизе с Co-TPP и сахарозой позволило существенно увеличить удельную площадь поверхности катализатора [159]. В другом исследовании [160] получали наночастицы кобальта, инкапсулированные в допированный азотом

графитоподобный углерод со структурой «ядро-оболочка». Для этого проводили пиролиз в атмосфере азота смеси нитрата кобальта(II), мочевины и ПЭГ. Катализатор продемонстрировал высокую активность в окислении этилбензола ТБГП при 90 °С в течение 12 ч с выходом ацетофенона 91%.

Подход, основанный на использовании катализаторов с моноатомными центрами (SACs) представляет особый интерес, поскольку каждый отдельный атом металла участвует в реакции, что повышает эффективность использования активного компонента. Однако контролируемый синтез SACs остается сложной задачей. В работе [161] был предложен простой и эффективный метод получения таких каталитических систем, основанный на использовании COF с последующим пиролизом. В результате термической обработки образовывались атомарно диспергированные железные центры, стабилизированные в допированном азотом углероде, что предотвращало агломерацию. Наличие моноатомных железных центров подтверждали методами XANES и EXAFS, которые продемонстрировали отсутствие сигналов, соответствующих связи Fe-Fe, указывая на то, что железо не формирует металлические наночастицы, а присутствует исключительно в диспергированной атомарной форме. Аналогичным образом, хелатирование Fe^{3+} 1,10-фенантролином предотвращало агрегацию атомов железа при синтезе 3D допированных азотом полых углеродных микросфер. Для дополнительной изоляции железа и предотвращения его агломерации на последующих этапах синтеза, а также для обеспечения равномерного распределения активных центров в углеродной матрице, в раствор, содержащий дофамин, 1,10-фенантролин и Fe^{3+} , вводили избыток ионов Zn^{2+} .

В литературе также представлены безметалльные каталитические системы, которые применяются в реакциях окисления алкилароматических соединений. Одним из наиболее перспективных типов катализаторов являются допированные гетероатомами углеродные материалы, преимущественно азотом [162,163]. Эти материалы обладают рядом преимуществ: экологическая безопасность, устойчивость к вымыванию активных центров, низкая стоимость и высокая стабильность в широком диапазоне условий. Допирование углерода гетероатомами способствует формированию структурных дефектов, которые становятся активными центрами. Ванг и соавторы [164,165] синтезировали допированные азотом углеродные материалы (нано пленки и микросферы), которые исследовались в окислении этилбензола ТБГП в отсутствие растворителя. Активными центрами в таких системах являются графитовая и пиридиновая конфигурации N, встроенная в структуру углеродного материала. Благодаря высокой электронной плотности эти формы азота поляризуют пероксидную связь в ТБГП, способствуя ее гомолитическому разрыву и инициируя процесс окисления. Однако, несмотря на все преимущества, такие катализаторы

имеют определенные ограничения. Их активность в окислении углеводородов, как правило, ниже по сравнению с металлсодержащими системами, что приводит к необходимости использования более высоких концентраций окислителя и повышенных температур реакции.

2.5.2.3. Катализаторы на основе металл-органических каркасов

Следующий класс материалов, на которых были синтезированы катализаторы алкилароматических углеводородов – металл-органические каркасы. Описанные в подразделе 2.4.2.3 подходы получения катализаторов эпоксидирования применимы и для создания катализаторов окисления алкилароматических углеводородов. В то же время, ряд металл-органических каркасов могут сами по себе, без дополнительной модификации, проявлять активность в данной реакции.

В работе [166] для получения катализатора окисления применялся метод пост-синтетического металлирования, при котором ионы Fe^{3+} закрепляли на металл-органический каркас UiO-66 с итоговым содержанием железа 2.97 масс. %. Методами EXAFS, где не были обнаружены связи Fe-Fe, указывающие на образование кластеров или наночастиц, и РФЭС, где наблюдался сдвиг максимума в спектре линии Zr 3d в сторону больших энергий, было подтверждено закрепление ионов Fe^{3+} на оксо-кластерах циркония с образованием связей Fe-O-Zr. В реакции фотокаталитического окисления толуола при комнатной температуре и атмосферном давлении кислорода за 3.5 ч конверсия достигла 97% с селективностью по бензойной кислоте 97%. Также были обнаружены побочные продукты, такие как бензальдегид и бензиловый спирт.

Авторы [167] изучили каталитические свойства коммерчески доступных МОК – $Fe(BTC)$ и $Cu_3(BTC)_2$, в реакции окисления ксантена в среде ацетонитрила. Активными центрами в данных катализаторах являются металлические узлы, координированные с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (BTC). Эксперименты показали, что при использовании пероксида водорода или молекулярного кислорода в качестве окислителя реакция не протекает, что указывает на их недостаточную активацию в данных условиях. Однако применение ТБГП в качестве окислителя продемонстрировало значительно более высокую эффективность. В частности, выход ксантона через 24 ч составил 90% при использовании $Fe(BTC)$ и 82% при использовании $Cu_3(BTC)_2$. Более низкий выход продукта в случае $Cu_3(BTC)_2$ может быть обусловлен ограниченной доступностью активных центров меди для взаимодействия с молекулами окислителя.

В работе [168] исследована каталитическая активность металл-органического каркаса MIL-101, содержащего хром (III) и терефталат-ион, в реакции окисления тетралина. В качестве окислителей использовались ТБГП и пивалиновый альдегид/ O_2 . При

использовании ТБГП в хлорбензоле за 8 ч конверсия тетралина достигла 70%, при этом селективность по 1-тетралону составила 85 %. Помимо основного продукта, в реакционной смеси были обнаружены побочные продукты, такие как 1-тетралол, 1-нафтол и нафталин. Применение пивалиновый альдегид/ O_2 в ацетонитриле позволило достичь еще более высокой активности катализатора: конверсия субстрата составила 93%, а селективность по 1-тетралону – 86% за то же время. Выбор растворителя и содержание воды в системе играло ключевую роль в процессе окисления и, как следствие, влияло на выход кетона. Наилучшие результаты при использовании ТБГП были получены в хлорбензоле, который, являясь неполярным растворителем, не конкурирует с окислителем за координацию на активных центрах катализатора. В случае пивалиновый альдегид/ O_2 оптимальным растворителем оказался ацетонитрил, поскольку предполагается, что его взаимодействие с ацилпероксильным радикалом способствует образованию активных частиц. Следует отметить, что присутствие даже небольшого количества воды существенно снижало активность катализатора, что объясняется координацией воды на активных центрах MIL-101.

Также возможен подход, при котором активным каталитическим центром выступает не только металлический узел, но и металлсодержащий органический линкер, что приводит к синергетическому эффекту. В работе [169] была синтезирована серия 2D МОК, в которых в качестве органических линкеров использовались различные металлопорфирины (рисунок 43). Наиболее активным катализатором в реакциях окисления циклоалканов и алкилароматических соединений молекулярным кислородом оказался Co-TCPPNi. Предполагается, что кобальт в составе катализатора отвечает за активацию молекулярного кислорода, что приводит к образованию гидроперекисей (R-ООН). Никель, в свою очередь, стабилизирует образующиеся гидроперекиси, предотвращая избыточное образование свободных радикалов, которые могли бы вызывать дальнейшее нежелательное окисление целевых продуктов. Окисление этилбензола проводили при температуре 130 °С в течение 8 часов при давлении кислорода 1 МПа. Конверсия субстрата составила 35% с селективностью по ацетофенону 65%.

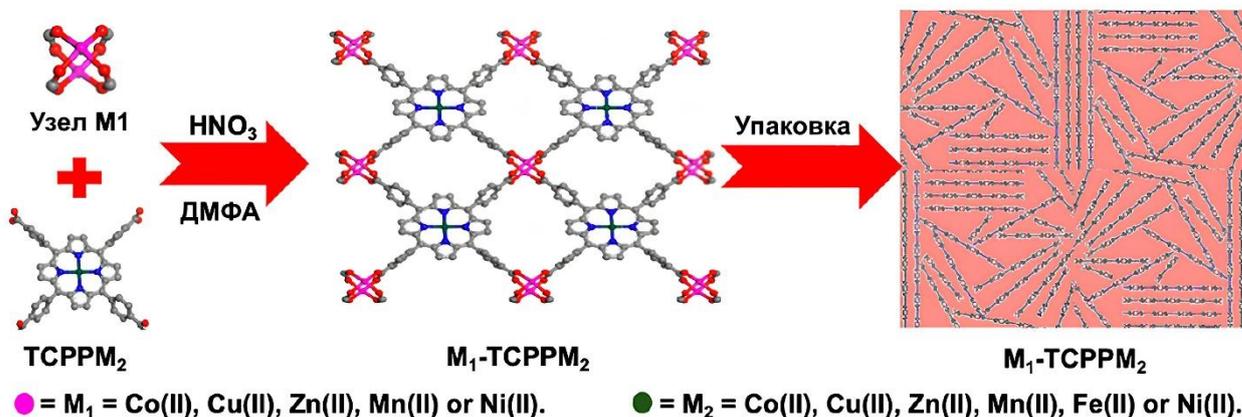


Рисунок 43. Получение двумерного МОК с двойными активными металлическими центрами [169]

В работе [170] был разработан и охарактеризован катализатор на основе ионов Cu^{2+} закрепленных на металл-органический каркас MIL-125(Ti)- NH_2 , функционализированный предварительно основанием Шиффа. Полученный материал содержал 4.1 масс. % меди. Катализатор был исследован в реакциях окисления различных субстратов, включая 1-фенилэтанол, бензиловый спирт и алкены, с использованием трет-бутилгидропероксида в качестве окислителя. Конверсия 1-фенилэтанола достигла 99% за 5 часов с практически полной селективностью по ацетофенону. Также в работе был исследован ситовой эффект на примере окисления транс- и цис-стильбенов. В случае транс-стильбена наблюдалось полное превращение алкена за 20 часов, тогда как цис-стильбена конверсия составила лишь 60% за тот же период времени. Основным продуктом в обоих случаях являлся соответствующий эпоксид.

2.5.2.4. Катализаторы на основе полимеров

В отличие от катализаторов эпоксидирования олефинов, катализаторы окисления алкилароматических углеводородов на основе полимерных носителей распространены не так широко, и представлены в основном катализаторами на основе полистирола. Это связано с тем, что образующиеся в ходе реакции высокореактивные радикальные частицы могут вступать в реакцию с отдельными фрагментами материала носителя, особенно с sp^3 -гибридизованными атомами углерода. В то же время, открытие новых видов пористых полимерных материалов позволило развить данное направление и синтезировать новые катализаторы окисления алкилароматических углеводородов.

В работах [171–173] исследуются иммобилизованные комплексы переходных металлов на основе полистирола. Так, в работе [171] получали катализаторы путем иммобилизации кобальтовых комплексов, содержащие в качестве лигандов 2,2-бипиридин (bpy), 1,10-фенантролином и 8-оксихинолином. Полученные катализаторы содержали 2.9 – 8.8 масс. % металла. Окисление этилбензола молекулярным кислородом без использования

растворителя проводили при 110 °С в течение 5 ч. При этом скорость поглощения кислорода составила 3.83×10^5 мл/мин·моль, а селективность по ацетофенону – 64%. В другой работе [172] получали иммобилизованный кобальтовый комплекс на сшитом полистироле (PS-Co(II)-PAR, где PAR – 4-(2-пиридилазо)-резорцин) и использовали его в окислении ряда алкилароматических соединений, где в качестве окислителя, в отличие от предыдущей работы, использовали систему O₂-H₂O₂. Добавление пероксида водорода позволило при 70 °С за 6 ч получить конверсию этилбензола равную 91% с селективностью по ацетофенону 96%. Реакцию проводили в ацетонитриле при атмосферном давлении кислорода, соотношение этилбензол:катализатор составляло ~ 111:1.

Однако, несмотря на наличие исследований, посвященных иммобилизации комплексов переходных металлов на полистироле, поверхность этого носителя из-за наличия в его структуре sp³C-H связей может подвергаться окислению из-за чего свойства поверхности меняются, например, она может становиться более гидрофильной, что в дальнейшем может влиять на активность катализатора при повторном использовании.

В работе [174] был разработан катализатор Cu@AEPOR, представляющий собой наночастицы ацетата меди, иммобилизованные на пористом органическом полимере (AEPOR) (рисунок 44). Последний был синтезирован путем поликонденсации 4,4'-диаминодифенилового эфира с 1,3,5-бензентрикарбонилхлоридом, что обеспечило формирование устойчивой пористой матрицы, функционализированной эфирными и амидными группами. Данные группы способствовали равномерному распределению наночастиц ацетата меди по всему объему носителя, а также предотвращали вымыванию активной фазы из пор. Катализатор с содержанием меди 6.3 масс. % продемонстрировал высокую активность в окислении различных алкиларенов, таких как дифенилметан, этилбензол и флуорен. Средний диаметр пор данного материала составлял 8.6 нм, что делало возможным катализ с участием объемных молекул. В частности, окисление дифенилметана ТБГП при 70 °С за 6 ч привело к образованию соответствующего кетона с выходом 99 %.

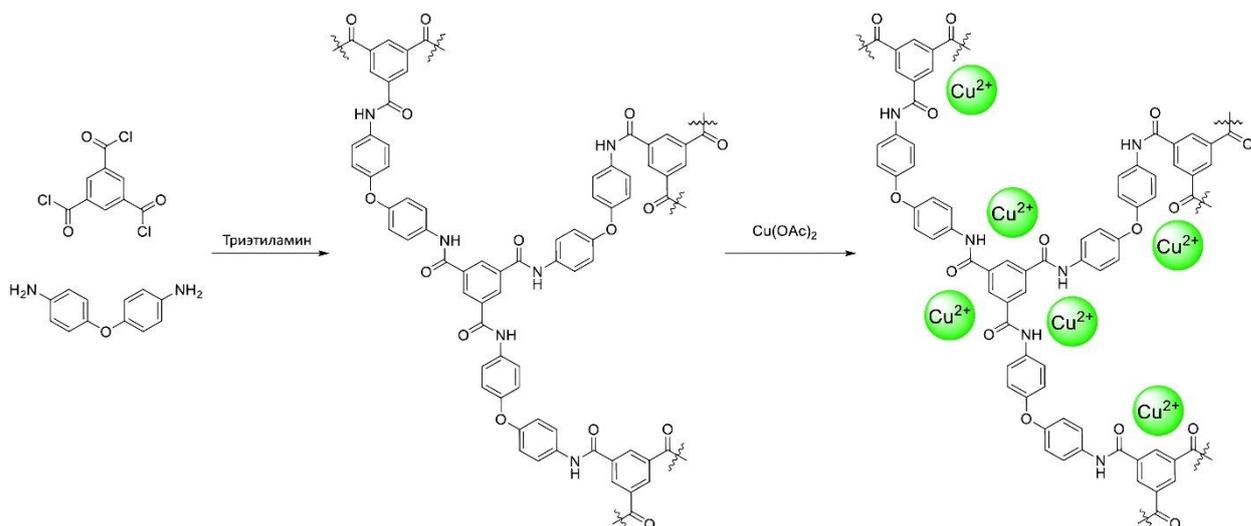


Рисунок 44. Синтез пористого органического полимера АЕРОР и катализатора на его основе Cu@АЕРОР [174]

Также в литературе представлен пример создания негемового железосодержащего комплекса, закрепленного на ковалентных органических каркасах (COF), в виде 3D наносфер и 2D нанопленок [175]. Для получения данных полимеров использовалась реакция конденсации триформилфлороглюцинола с 3,8-диамино-6-фенилфенантридином в среде трифторуксусной кислоты в качестве катализатора, что приводило к образованию β-кетонаминовой структуры COF. Железосодержащие катализаторы с содержанием металла 19 масс. % (для нанопленок) и 23 масс.% (для наносфер) были получены иммобилизацией комплекса $(Et_4N)_2[FeIII(Cl)bTAML]$ на COF (рисунок 45). Закрепление комплекса обеспечивалось за счет образования водородных связей и электростатических взаимодействий. Полученные катализаторы проявили высокую активность в реакции окисления различных органических субстратов гипохлоритом натрия в качестве окислителя в воде. Согласно результатам ЭПР в ходе реакции гипохлорит натрия окислял комплекс железа до оксоферрильного интермедиата $(Fe(V)=O)$, который непосредственно участвовал в отрыве атома водорода С-Н связи органических соединений. Субстраты, содержащие третичный атом углерода преимущественно окислялись с образованием спиртов: выход 1-адамантола составил 72% за 1.5 ч при окислении в ацетонитриле при комнатной температуре. В случае субстратов с вторичными атомами углерода окисление приводило к образованию кетонов. Например, при окислении этилбензола за 3 ч при комнатной температуре выход ацетофенона составил 85 %, а при окислении дифенилметана за 3 ч в аналогичных условиях выход бензофенона также достиг 95%.

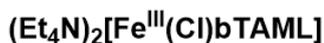
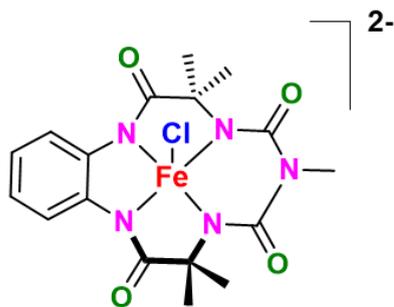


Рисунок 45. Строение комплекса железа иммобилизованного на COF [175]

В работе [176] был разработан катализатор на основе пористого органического полимера с высоким содержанием азота (24.21 масс. %) — Azo-POP-4. Данный полимер был синтезирован с помощью реакции азосочетания между 1,3,5-триаминобензола и diazonиевой соли, образованной из 4,4'-диаминобифенила. Полученный материал характеризовался развитой пористой структурой, представленной преимущественно мезопорами со средним диаметром пор 25.7 нм. Пропитка Azo-POP-4 раствором ацетата меди(II) в этаноле позволила получить катализатор Cu@Azo-POP-4 с содержанием меди 6.17 масс. % (рисунок 46). Закрепление ионов меди на поверхности полимера происходило за счет их координации с функциональными азотсодержащими группами: аминогруппами (NH_2) и азогруппами ($-\text{N}=\text{N}-$), что обеспечивало равномерное распределение металла по всему объему материала. Методом ПЭМ ВР было подтверждено отсутствие кластеров меди на поверхности полимера. Данный результат свидетельствует о распределении активных центров в виде отдельных атомов меди в пористой структуре катализатора, что играет важную роль в повышении каталитической активности Cu@Azo-POP-4 по сравнению с традиционными гетерогенными катализаторами, где активные центры часто представлены кластерами или наночастицами металлов [177]. Благодаря наличию пор большого размера, катализатор Cu@Azo-POP-4 продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакциях окисления объемных органических субстратов, таких как дифенилметан, флуорен и ксантен, в системе O_2/N -ГФИ. Использование молекулярного кислорода в качестве окислителя в присутствии сокатализатора N-ГФИ способствовало достижению высоких выходов продуктов окисления — 96% за 12 ч при температуре 80°C с ацетонитрилом в качестве растворителя.

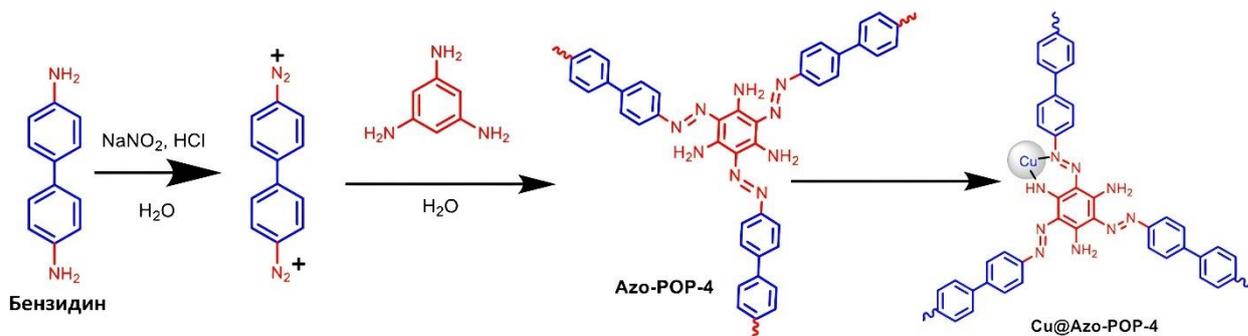


Рисунок 46. Синтез катализатора Cu@Azo-POP-4 [177]

В работе [178] синтезировали по реакции Соногаширы фторированный железо-порфириновый полимер (FCMP-1) (рисунок 47). FCMP-1 проявил высокую каталитическую активность в реакциях окисления замещенных толуолов до соответствующих бензойных кислот при использовании молекулярного кислорода в присутствии смеси NaOH-метанол. Высокая сорбционная способность по отношению к толуолу была обусловлена развитой пористостью и наличием π - π стэкинг-взаимодействий между аренами и перфторареновыми фрагментами. Катализатор сохранял стабильность в течение пяти циклов без значительной потери активности, что объясняется снижением электронной плотности на порфириновом фрагменте за счёт электроотрицательного фтора, который способствует стабилизации активной оксоформы железа (Fe(V)=O) — ключевого интермедиата в каталитическом цикле. Дополнительно, фторированные фенильные заместители создают стерическое препятствие для образования неактивных μ -оксо димеров железа, что повышает каталитическую стабильность системы.

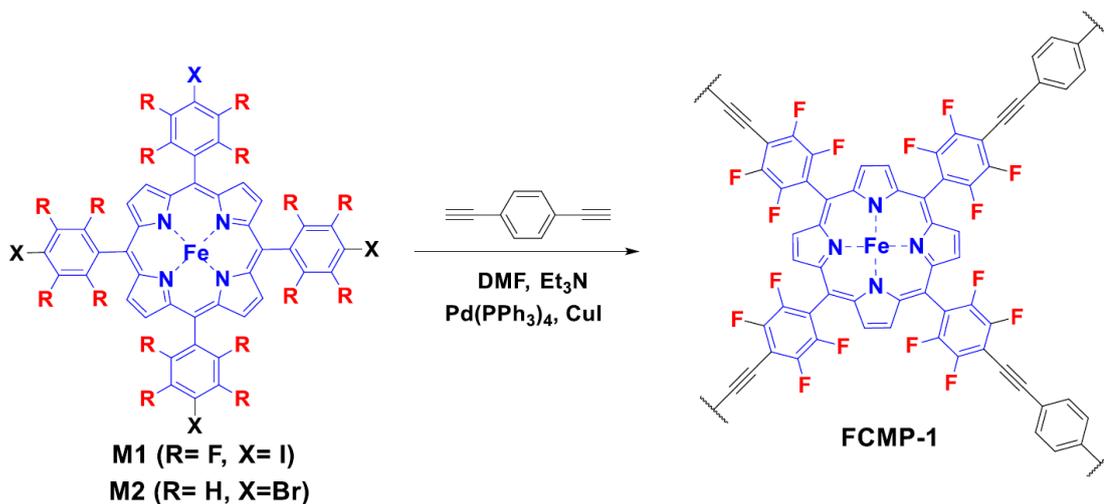


Рисунок 47. Синтез катализатора FCMP-1 с помощью реакции Соногаширы [178]

Авторы [179] синтезировали POP с инкорпорированными фталоцианиновыми фрагментами железа (FePc) путем образования иминных связей (C=N) между тетра(амин)фталоцианином железа (II) (TAFPC) и 1,3,5-триформилбензолом с образованием катализатора CZJ-30 (рисунок 48 (a)). Полученная 3D структура, обладающая

микропористыми каналами нерегулярной формы, предотвращала π - π сопряжение между фталоцианиновыми фрагментами, что способствовало увеличению доступности активных центров металла для субстратов. Катализатор продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность в реакциях окисления этилбензола при воздействии видимого света в системе O_2/N -ГФИ. Конверсия этилбензола достигла 95% за 24 ч с селективностью 99% по ацетофенону. Было также изучено поведение катализатора в сорбционных экспериментах, где показано его предпочтительное поглощение этилбензола по сравнению с продуктом реакции — ацетофеноном, что указывает на селективную диффузию субстратов в пористой структуре. Фталоцианиновые фрагменты железа в катализаторе поглощают фотоны видимого света, приводя к генерации разделённых заряженных состояний — электронов (e^-) и дырок (h^+). N -ГФИ, выступающий в роли сокатализатора, взаимодействует с фотоиндуцированной h^+ , отдавая электрон и тем самым предотвращая рекомбинацию электронно-дырочной пары. Это приводит к образованию N -ОФИР•, который далее инициирует радикальное окисление. В процессе реакции N -ГФИ регенерируется, что отличает эту систему от традиционных систем на основе O_2/N -ГФИ, где N -ГФИ обычно выступает в качестве донора электронов и расходуется без восстановления (рисунок 48 (б)).

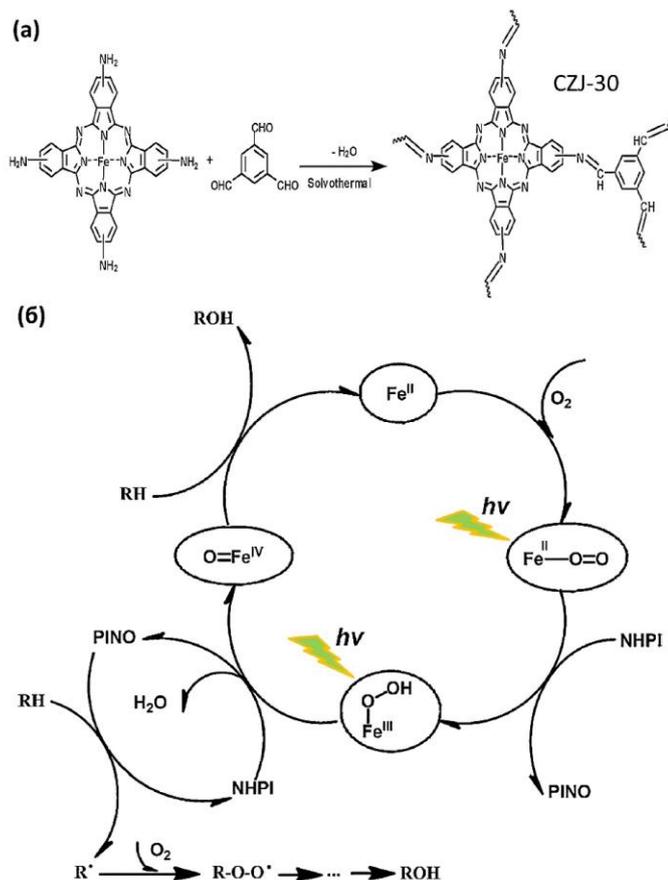


Рисунок 48. (а) Синтез катализатора CZJ-30; (б) Механизм фотокаталитического аэробного окисления этилбензола на катализаторе CZJ-30 в присутствии сокатализатора N -ГФИ [179]

Шэн и соавторы [180] синтезировали по реакции кросс-сочетания Сузуки порфириновый пористый органический полимер (*Porphyrin-based Porous Organic Frameworks*, PPOFs) на основе тетраис(4-бромфенил)порфирина кобальта(II) (рисунок 49). Полученный катализатор Co-PPOF исследовали в реакциях окисления α-C-H связей в алкилароматических соединениях с использованием 1 МПа O₂ в качестве окислителя и в отсутствие сокатализатора и растворителя. При окислении этилбензола при 140 °С за 8 ч выход ацетофенона составил 24%. В работе отмечается, что PPOF обеспечивает ограниченное реакционное пространство, что предотвращает дальнейшее окисление продуктов реакции, что способствует высокой селективности по целевым продуктам – ароматическим кетонам. Так, конверсия 1-этил-4-нитробензола составила 63% с селективностью по 4-нитроацетофенону 91% при 130 °С за 8 ч, что значительно превысило результат полученный при использовании гомогенного комплекса T(4-Br)PPCo, где селективность по кетону в схожих условиях составила только 66% при конверсии субстрата 39%.

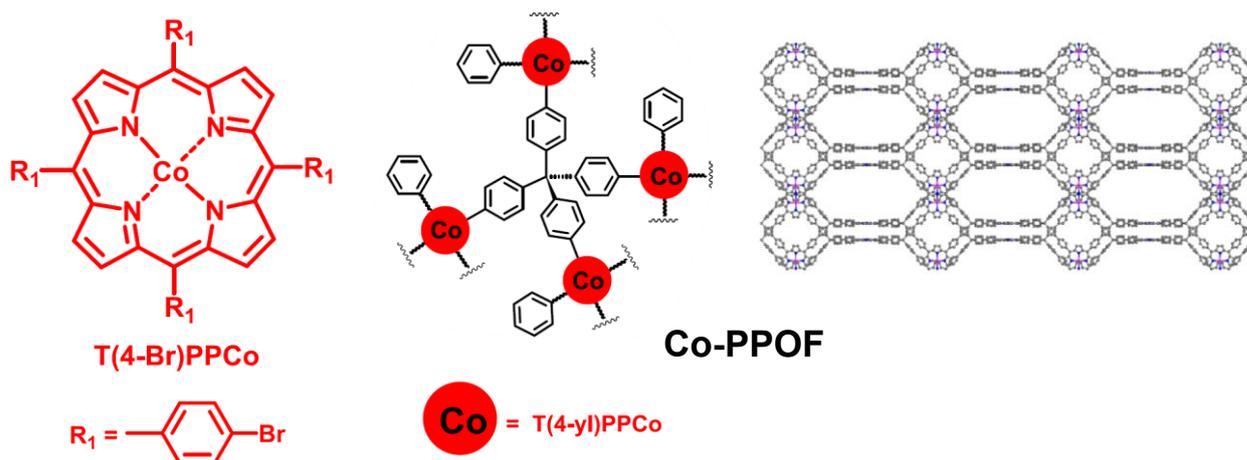


Рисунок 49. Строение гомогенного комплекса T(4-Br)PPCo и структура катализатора Co-PPOF на основе кобальт(II) порфиринового комплекса [180]

Таким образом рассмотрены основы реакций окисления углеводородов и основы катализаторов эпоксирирования олефинов и окисления алкилароматических соединений. Показано, что эти процессы могут протекать по двум механизмам - гомолитическому или гетеролитическому, что зависит от природы металла и условий реакции. Гетеролитический механизм традиционно реализуется с использованием титан- и молибденсодержащих катализаторов, и наблюдается в реакциях эпоксирирования олефинов. В свою очередь, окисление алкилароматических углеводородов протекает по гомолитическому механизму и осуществляется с применением катализаторов, содержащих кобальт, марганец, железо и медь. В обоих случаях разрабатываются гетерогенные катализаторы, основанные как на

неорганических, так и на органических носителях. Перспективным направлением в этой области является разработка гетерогенных катализаторов на основе относительно новых типах носителей, включая органические (COF, POP) и гибридные (MOF) материалы.

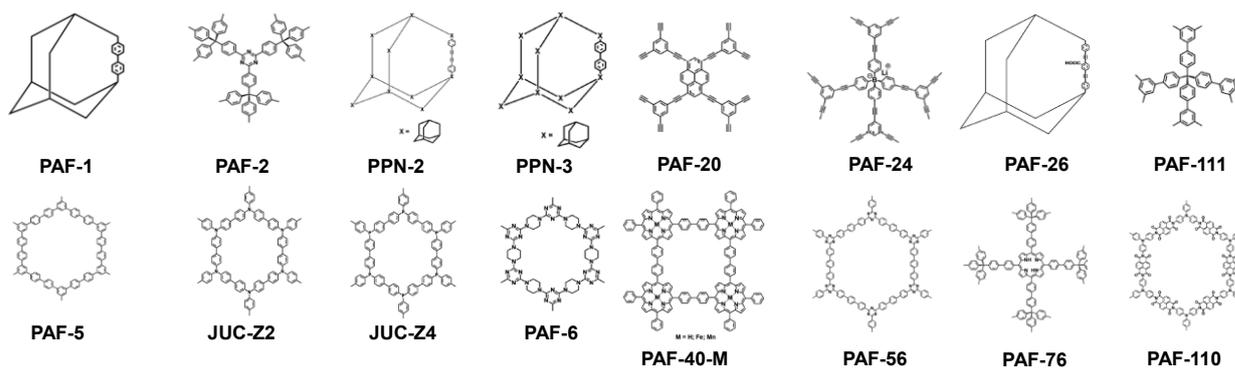


Рисунок 50. Примеры различных структур PAF, приведенных в литературе [181]

Одним из таких типов носителей являются пористые ароматические каркасы (*Porous Aromatic Frameworks*, PAFs), на основе которых в текущей работе синтезированы катализаторы окисления олефинов и алкилароматических соединений. Пористые ароматические каркасы (PAFs) – это класс высокопористых материалов, состоящих из ароматических фрагментов, связанных прочными ковалентными С—С связями (рисунок 50). Жёсткая каркасная структура и прочные ковалентные связи обеспечивают PAFs относительно высокую термическую (до 400 °С) и химическую устойчивость, а трехмерная пористая структура способствует равномерному распределению активных центров. Кроме того, данные материалы характеризуются простотой модификации поверхности, а также широким выбором методов функционализации. В текущей работе пористые ароматические каркасы использованы для создания катализаторов как эпоксидирования, так и окисления алкилароматических соединений как примеров реакций с гетеролитическим и гомолитическим разрывом связи О-О.

3. Экспериментальная часть²

3.1. Реактивы, использованные в работе

Синтез *тетраakis*-(4-бромфенил)метана осуществляли с использованием следующих реагентов: тритилхлорид (97%, Aldrich), анилин (ч.д.а., Русхим), соляная кислота (х.ч., Сигма-тек), изоамилнитрит (96%, Sigma-Aldrich), фосфорноватистая кислота (50% масс. раствор в воде, Sigma-Aldrich), бром (ч. Русхим), гидросульфит натрия (93%, Русхим), серная кислота (ч., Экос-1).

Для синтеза и модификации пористых ароматических каркасов использовали следующие реагенты: 4,4'-бифенилдиборная кислота (97%, ABCR), трифенилфосфин (99%, Sigma-Aldrich), ацетат палладия (II) (97%, Sigma-Aldrich), карбонат калия (ч., Реахим), хлорсульфоновая кислота (98%, Fluka), азотная кислота (х.ч., Компонент-реактив), трифторуксусная кислота (99%, Sigma-Aldrich), дигидрат хлорид олова (II) (98%, Sigma-Aldrich), пиридин-2-карбоксальдегид (99%, ABCR), параформальдегид (95%, Sigma-Aldrich), оксид фосфора (V) (х.ч., Химмед), уксусная кислота лед. (99.8%, Русхим), метилаль (99%, Sigma-Aldrich), тионилхлорид (99.7%, Acros Organics), хлорид олова (IV) (98%, Sigma-Aldrich), йодид калия (ч., Реахим), 2,2'-дипиридиламин (98%, ABCR), ди-(2-пиколил)амин (97%, Sigma-Aldrich), ацетилацетон ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), карбонат натрия (ч., Реахим), моноэтаноламин (ч., Русхим), триэтиламин (99%, ABCR), *N,N*-диметилэтанолламин (99%, Thermo Fisher Scientific), *N*-метилдиэтанолламин ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), бромистоводородная кислота (48%, Русхим).

Для синтеза катализаторов использовали следующие соединения металлов: гексакарбонил молибдена (VI) (98%, Sigma-Aldrich), гексакарбонил вольфрама (VI) (97%, Sigma-Aldrich), бис-(ацетилацетонато)диоксомолибден (VI) (99%, ABCR), гексагидрат хлорида железа (III) (99%, Acros Organics), ацетат меди (II) (98%, Sigma-Aldrich).

² При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[1] Куликов Л.А., Ярчак В.А., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Катализаторы эпоксидирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 5. – С. 701-707.

[2] Ярчак В.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Эпоксидирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. – 2023. – Т. 63, № 1. – С. 100-109.

[3] 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.

[4] 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, № 1. – P. 143-157.

В качестве субстратов каталитических реакций и окислителей для них использовали: *трет*-бутилгидропероксид (70%-ный раствор в воде, ABCR), *трет*-бутилгидропероксид (5.5 М раствор в декане, Fluka), пероксид водорода (30%-ный раствор в воде, Sigma-Aldrich), циклогексен (99%, Aldrich), стирол ($\geq 99\%$, Aldrich), октен-1 (98%, Aldrich), гексен-1 (97%, Sigma-Aldrich), циклогептен (97%, Sigma-Aldrich), *транс*-стильбен (96%, Sigma-Aldrich), этилбензол (99.8%, Acros Organics), *n*-пропилбензол (98%, ABCR), тетралин (99%, Sigma-Aldrich), индан (95%, Acros Organics), 3-этилтолуол (99%, Sigma-Aldrich), эпихлоргидрин (99%, Sigma-Aldrich), циклогексен оксид (98%, Sigma-Aldrich), 1,2,7,8-диэпоксиоктан (97%, Sigma-Aldrich), пропиленоксид ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), циклопентен оксид (98%, Sigma-Aldrich), аллилглицидиловый эфир (99%, Serva), фенилглицидиловый эфир (95%, Serva), стирол оксид (97%, Sigma-Aldrich), лимонен оксид (97%, Sigma-Aldrich), α -пинен оксид (97%, Sigma-Aldrich), глицидол (96%, Sigma-Aldrich), 1,2-эпоксигексан (97%, Acros Organics), 1,2-эпоксидодекан (96%, Sigma-Aldrich), 1,3-бутадиен диэпоксид (98%, Acros Organics), 1,2-эпоксидекан (98%, Sigma-Aldrich), аллиловый спирт (99.5%, ABCR), тетрабутиламмония бромид ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), углекислый газ ($\geq 99.995\%$).

В качестве растворителей использовали: тетрагидрофуран (о.с.ч., Компонент-Реактив), этилацетат (ч., Русхим), хлороформ (х.ч., Компонент-реактив), 1,2-дихлорэтан (х.ч., Экос-1), тетрахлорметан (х.ч., Компонент-реактив), этанол (х.ч., Иреа 2000), изопропанол (х.ч., Компонент-реактив), диметилформаид (х.ч., Химмед), диэтиловый эфир (ч.д.а., Иреа 2000), хлористый метилен (х.ч., Компонент-реактив), 1,4-диоксан (ч., Русхим), ацетон (х.ч., Компонент-реактив), ацетонитрил (о.с.ч., Криохром), метанол (99.8%, J.T. Baker), толуол (о.с.ч., Химмед), мезителен (97%, Sigma-Aldrich). Очистку растворителей проводили по описанным в литературе методикам.

3.2. Синтез пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе

3.2.1. Синтез гидрохлорида 4-третиланилина [182]

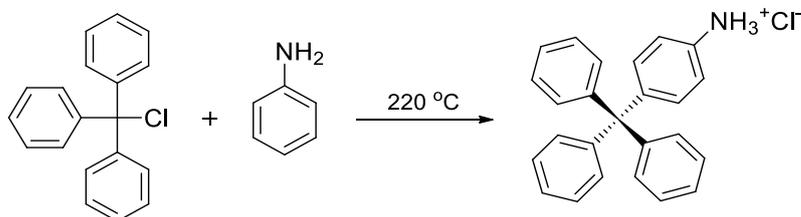
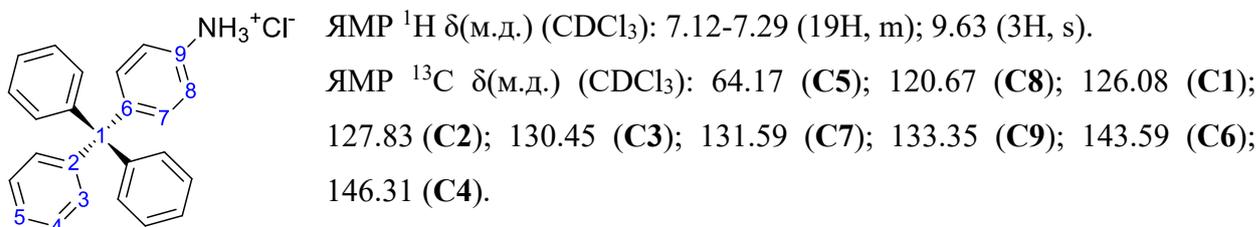


Рисунок 51. Схема синтеза гидрохлорида 4-третиланилина

В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, поместили третилхлорид (4.5 г, 16.1 ммоль, 1 экв.) и анилин (4.5 мл, 44.9 ммоль, 2,79 экв.). Смесь нагревали до 200 °С и интенсивно перемешивали в течение 20 минут, после чего охладили до комнатной температуры. Полученный тёмно-

фиолетовый осадок измельчили в фарфоровой ступке, перенесли в круглодонную колбу и смешали с 2М раствором соляной кислоты (24 мл) и этанолом (22 мл). После кипячения суспензии в течение 40 мин и последующего её охлаждения до комнатной температуры, выпавший светло-фиолетовый осадок отделили фильтрованием и промыли водой (10 мл). После высушивания в вакууме при 70 °С в течение 5.5 ч был получен светло-фиолетовый порошок гидрохлорида 4-третиланилина массой 4.3 г. Выход продукта составил 79%. Общая схема синтеза представлена на рисунке 51.



3.2.2. Синтез тетрафенилметана [182]

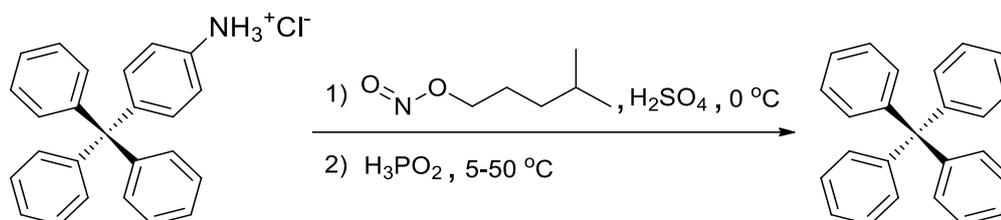
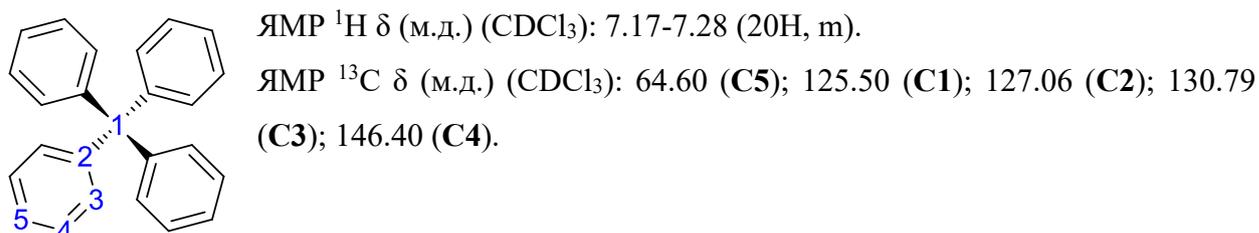


Рисунок 52. Схема синтеза тетрафенилметана

В трёхгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, капельной воронкой и термометром, поместили гидрохлорид 4-третиланилина (4.3 г, 12.82 ммоль, 1 экв), этанол (21.5 мл) и концентрированную серную кислоту (3.5 мл.). Полученную суспензию охладили до -10 °С и при интенсивном перемешивании прибавили по каплям изоамилнитрит (2.9 мл, 21.79 ммоль, 1.7 экв). Далее реакцию вели при -10 °С еще один час; по истечении указанного периода времени к суспензии добавили 50%-й раствор гипофосфористой кислоты (6.3 мл, 57.7 ммоль, 4.5 экв.) и нагрели образовавшуюся смесь до 50 °С. После прекращения выделения пузырьков газа, выпавший осадок отфильтровывали, промыли этанолом и диоксаном. После высушивания в вакууме был получен светло-оранжевый порошок тетрафенилметана массой 4.1 г. Выход продукта составил 98%. Общая схема синтеза представлена на рисунке 52.



3.2.3. Синтез тетракис-[4-бромфенил]метана [183]

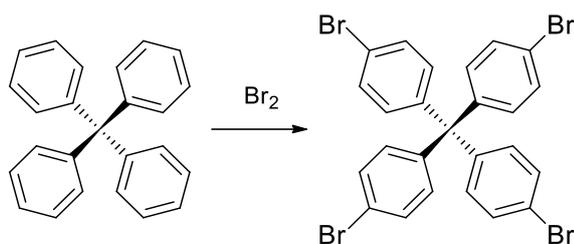
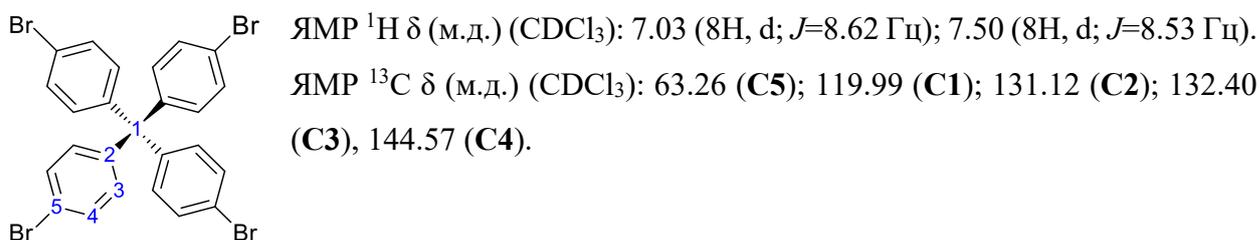


Рисунок 53. Схема синтеза тетракис-[4-бромфенил]метана

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником с щелочной ловушкой, поместили тетрафенилметан (3.3 г., 10 ммоль, 1 экв.) и при интенсивном перемешивании прибавили по каплям бром (10 мл, 194.6 ммоль, 6.93 экв.). Далее реакцию вели еще в течение 5 часов. По истечении указанного промежутка времени к полученной тёмно-оранжевой суспензии прибавили этанол (74 мл). Образовавшийся осадок отделили фильтрованием и промыли насыщенным раствором NaHSO_3 (3×15 мл). После перекристаллизации из смеси хлороформ/этанол 1:1 и высушивания осадка в вакууме при 60°C был получен светло-желтый порошок тетракис-(4-бромфенил)метана массой 4.7 г. Выход продукта составил 72%. Общая схема синтеза представлена на рисунке 53.



3.2.4. Синтез материала PAF-30 [184]

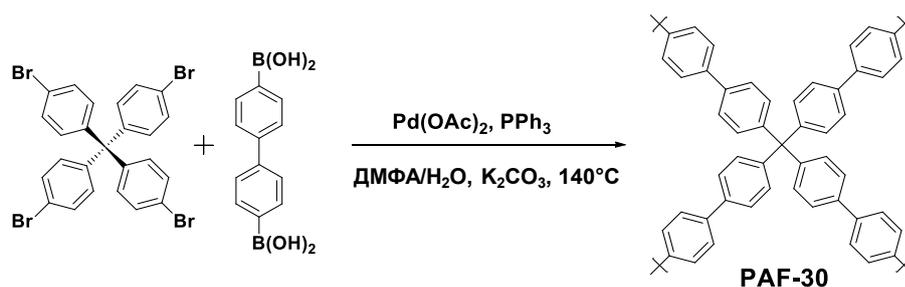


Рисунок 54. Схема синтеза материала PAF-30

В колбе объемом 1000 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, смешали тетракис-[4-бромфенил]метан (10.60 г, 16.67 ммоль, 1 экв.), 4,4'-бифенилдиборную кислоту (5.53 г, 33.5 ммоль, 2 экв.) и карбонат калия (19.40 г, 140 ммоль, 8.4 экв.). К полученной смеси добавили диметилформамид (500 мл) и дистиллированную воду (70 мл), после чего данную суспензию дегазировали 3 раза по методу «freeze-pump-thraw». Один

цикл данного метода заключается в охлаждении смеси до полной заморозки жидкости, создании в колбе пониженного давления с помощью вакуумного насоса, и последующего постепенного нагрева колбы при подключенном вакуумном насосе; после полного оттаивания раствора и прекращения выделения пузырьков газа колбу заполняют аргоном. По завершении данной процедуры к смеси быстро присыпали трифенилфосфин (2.4 г, 9.15 ммоль, 0.55 экв.) и ацетат палладия (II) (37.5 мг, 1.67 ммоль, 0.1 экв.), подсоединили предварительно продутый аргоном обратный холодильник, снабженной сверху проткнутой иглой септой. Колбу поместили в баню с силиконовым маслом, нагретым до 140 °С. Реакцию вели в течение 12 ч при интенсивном перемешивании, после чего колбу охладили до комнатной температуры, осадок отфильтровали и промыли по несколько раз водой, водным раствором смеси соляной кислоты и 30%-ного водного раствора пероксида водорода (50:1) (3×100 мл), водой (2×100 мл), этанолом (3×100 мл), диоксаном (3×100 мл), хлороформом (3×100 мл), тетрагидрофураном (3×100 мл) и сушили при пониженном давлении при температуре 60 °С в течение 6 ч. Продукт массой 8.9 г представлял собой мелкодисперсный, лёгкий порошок белого цвета. Общая схема синтеза представлена на рисунке 54.

3.2.5. Синтез материала PAF-30-SO₃H [185]

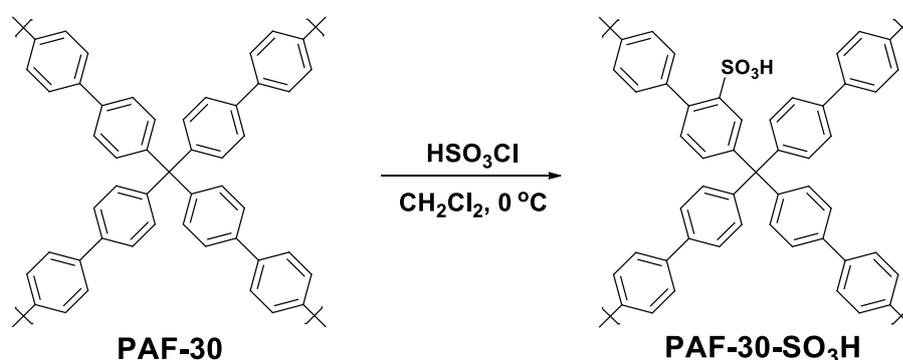


Рисунок 55. Схема синтеза материала PAF-30-SO₃H

В одnogорлой колбе объемом 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, приготовили суспензию PAF-30 (0.5 г) в хлористом метиле (25 мл). Смесь охлаждали до 0°С, далее колбу снабдили капельной воронкой с обратным ходом, аккуратно прилили туда хлорсульфоновую кислоту (0.167 мл, 2.46 ммоль) после чего при интенсивном перемешивании медленно, по каплям добавляли хлорсульфоновую кислоту к суспензии PAF-30 в хлористом метиле. После добавления всего объёма хлорсульфоновой кислоты, полученную суспензию перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее продукты реакции вылили в смесь воды и этанола. Полученный PAF-30-SO₃H был выделен фильтрованием и промыт водой (3×50 мл) и этанолом (3×50 мл) и высушен при

пониженном давлении при температуре 60 °С в течение 6 ч. Был получен порошок синего цвета. Масса полученного PAF-30-SO₃H составила 0.49 г. Общая схема синтеза представлена на рисунке 55.

3.2.6. Синтез материала PAF-30-NO₂ [186]

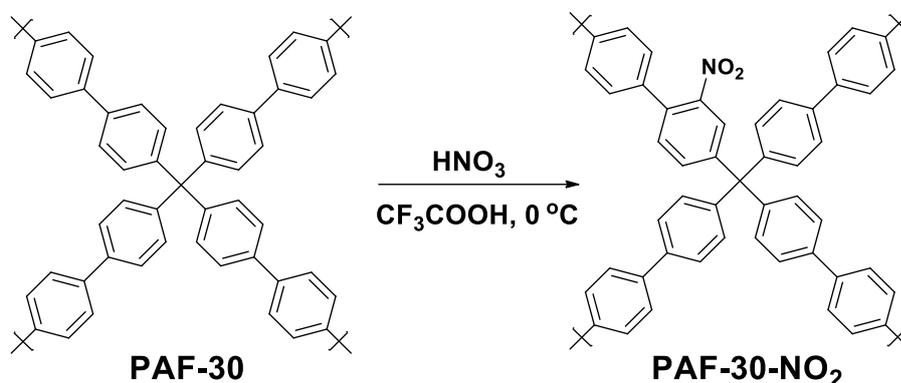


Рисунок 56. Схема синтеза материала PAF-30-NO₂

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенную в баню со льдом, добавляли охлажденную до 0 °С трифторуксусную кислоту (15 мл). После этого в колбу добавили PAF-30 (500 мг). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем медленно по каплям добавляли концентрированную азотную кислоту (0.225 мл, 3.25 ммоль). После добавления всей кислоты убрали баню со льдом и оставили перемешиваться полученную суспензию; через 5 ч полученную смесь помещали в охлажденную воду, далее осадок отфильтровали, промывали водой (3×50 мл), тетрагидрофураном (3×50 мл), диэтиловым эфиром (3×50 мл). Осадок сушили при пониженном давлении при температуре 60°С в течение 7 ч. Был получен желтый порошок (PAF-30-NO₂) массой 550 мг. Общая схема синтеза представлена на рисунке 56.

3.2.7. Синтез материала PAF-30-NH₂ [187]

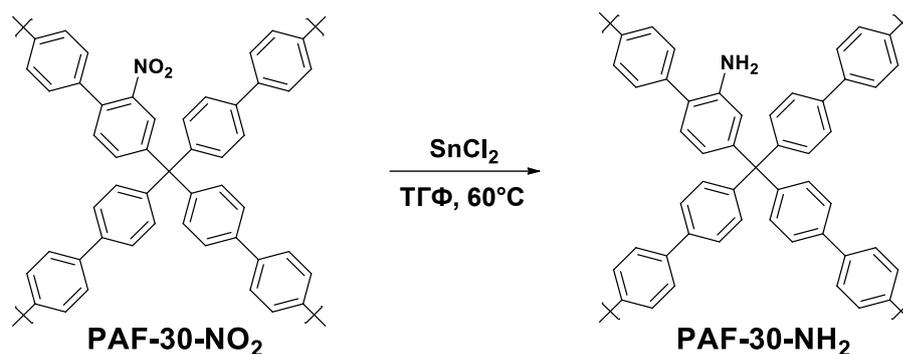


Рисунок 57. Схема синтеза материала PAF-30-NH₂

В двухгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-30-NO₂ (550 мг) и тетрагидрофуран (115 мл); к полученной суспензии добавляли дигидрат хлорида олова (5.41 мг, 0.023 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 9 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали 10% раствором NaOH (3×50 мл), водой (3×50 мл), тетрагидрофураном (3×50 мл) и диэтиловым эфиром (3×50 мл). После осадок сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 7 часов. Был получен желтый порошок (PAF-30-NH₂) массой 422 мг. Общая схема синтеза представлена на рисунке 57.

3.2.8. Синтез материала PAF-30-NPy [188]

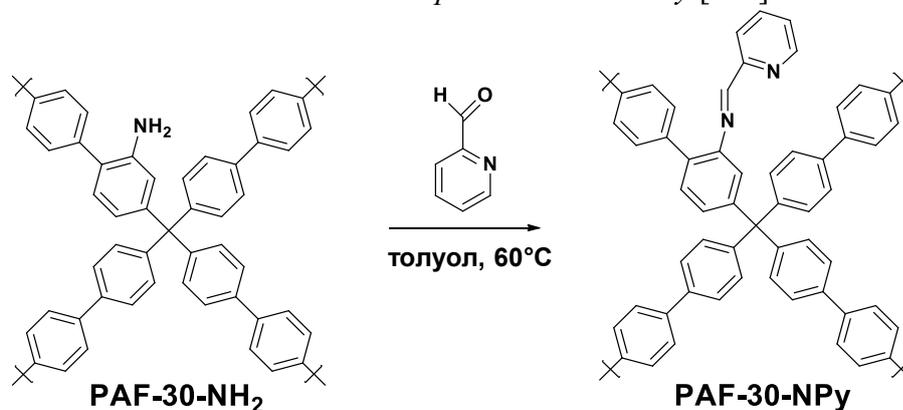


Рисунок 58. Схема синтеза материала PAF-30-NPy

В круглодонную колбу объемом 25 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-30-NH₂ (200 мг) добавляли безводный толуол (5 мл) и пиридин-2-карбоксальдегид (0.174 мл, 1.8 ммоль). Суспензию перемешивали в течение 96 ч при температуре 60°C. Полученный продукт отфильтровали, после промывали хлористым метиленом (6×20 мл). Затем осадок сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 7 часов. Был получен темно-жёлтый порошок (PAF-30-NPy) массой 192 мг. Общая схема синтеза представлена на рисунке 58.

3.2.9. Синтез материалов PAF-30-CH₂Cl(I) [189] и PAF-30-CH₂Cl(II) [190]

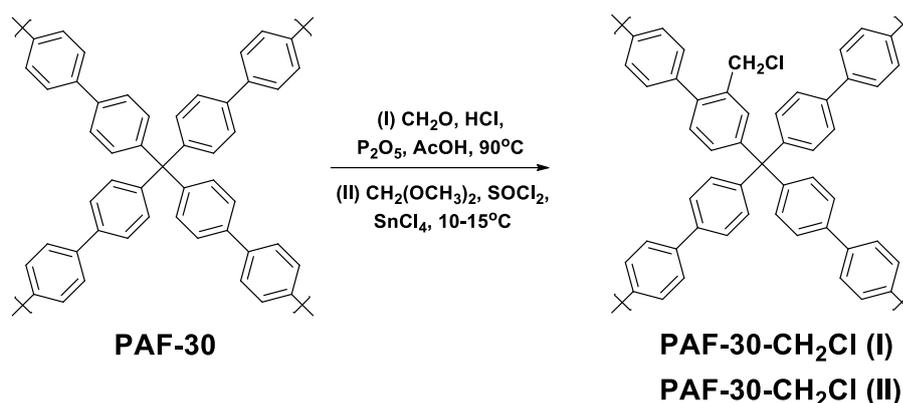


Рисунок 59. Схема синтеза материалов PAF-30-CH₂Cl(I) и PAF-30-CH₂Cl(II)

Метод (I): В колбу объемом 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали параформальдегид (5 г) и соляную кислоту (100 мл, 1.13 моль). После растворения параформальдегида к смеси аккуратно добавляли пентаоксид фосфора (20 г, 0.07 моль) и ледяную уксусную кислоту (30 мл). Далее в колбу помещали PAF-30 (1 г) и перемешивали при 90°C в течение 72 ч. Конечный продукт выделяли с помощью фильтрования, промывали водой (3×50 мл) и этанолом (3×50 мл). Полученный порошок сушили при пониженном давлении в течение 7 часов при температуре 60°C. Масса продукта PAF-30-CH₂Cl (I) составила 0.908 г.

Метод (II): В двугорлой круглодонной колбе объемом 100 мл снабженной обратным холодильником якорем магнитной мешалки и капельной воронкой готовили суспензию PAF-30 (1.0 г) в хлористом метиле (20 мл), предварительно охлажденным до 0 °С. Одновременно с этим в плоскодонную колбу объемом 25 мл снабженную якорем магнитной мешалки при охлаждении в ледяной бане поместили метилаль (7.3 г, 0.095 моль) и хлористый тионил (11.5 г, 0.096 моль). Полученную смесь перемешивали в течение 20 мин при температуре 0 °С. По истечению времени смесь перенесли в капельную воронку и по каплям добавляли к суспензии PAF-30 в хлористом метиле. Затем в реакционную смесь по каплям добавляли хлорное олово (1.25 г, 4.7 ммоль) в хлористом метиле (5 мл). Суспензию перемешивали в течение 8 часов при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровали, промыли хлористым метиле (2×50 мл), тетрагидрофураном (2×50 мл), смесью тетрагидрофурана и соляной кислоты (1:1) (2×50 мл), тетрагидрофураном (2×50 мл). Затем осадок сушили при пониженном давлении при температуре 60°C. Был получен желтый порошок PAF-30-CH₂Cl (II) массой 0.953 г.

Общая схема синтеза представлена на рисунке 59.

3.2.10. Синтез материала PAF-30-dpa [191]

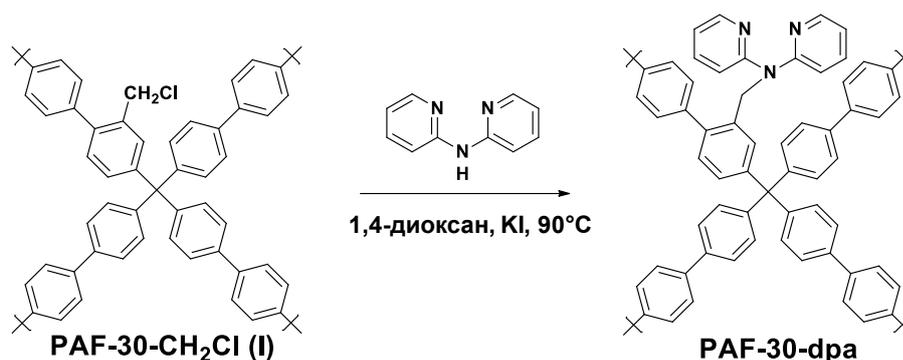


Рисунок 60. Схема синтеза материала PAF-30-dpa

В колбу объемом 100 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-30-CH₂Cl(I) (200 мг) в 1,4-диоксане (50 мл). К полученной суспензии добавляли 20-ти кратный избыток 2,2'-дипиридиламина (600 мг, 3.4 ммоль) и каталитические количества иодида калия (10 мг). Смесь перемешивали при 90 °С в течение 72 ч. Полученный материал фильтровали и промывали 1,4-диоксаном (3×50 мл), водой (3×50 мл) и тетрагидрофураном (3×50 мл), затем сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 7 часов. Массы полученного продукта – PAF-30-dpa – составила 184 мг. Общая схема синтеза представлена на рисунке 60.

3.2.11. Синтез материала PAF-30-dpcl [191]

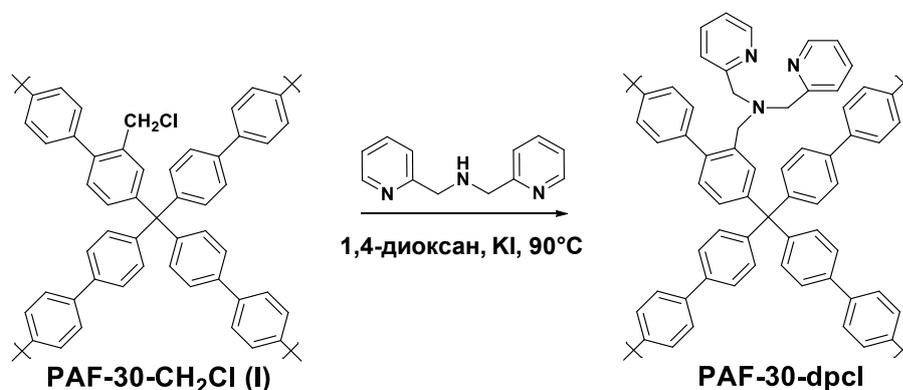


Рисунок 61. Схема синтеза материала PAF-30-dpcl

Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходных веществ использовали материал PAF-30-CH₂Cl(I) (200 мг) в 1,4-диоксане (50 мл) и ди-(2-пиколил)амин (640 мкл, 3.5 ммоль). Масса полученного продукта – PAF-30-dpcl – составила 176 мг. Общая схема синтеза представлена на рисунке 61.

3.2.12. Синтез материала PAF-30-AA[192]

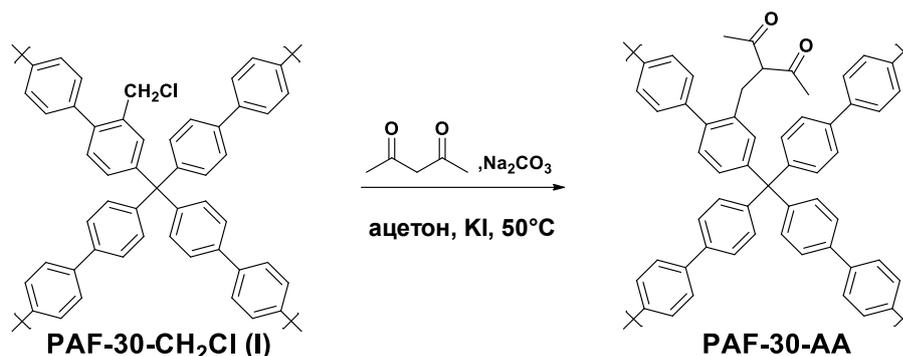


Рисунок 62. Схема синтеза материала PAF-30-AA

В колбе объемом 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор ацетилацетона (17 мкл) в ацетоне (25 мл). Далее смесь охлаждали до 0°C и при перемешивании добавляли порционно карбонат натрия (23 мг). Полученную смесь перемешивали в течение 15 мин при 0°C. Затем к раствору добавляли PAF-30-CH₂Cl(I) (200 мг) и каталитические количества иодида калия (10 мг). Суспензию перемешивали при температуре 50 °C в течение 72 ч. Полученное вещество фильтровали, затем промывали водой (3×50 мл) и метанолом (3×50 мл). Далее сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 7 ч. Масса продукта (PAF-30-AA) составила 192 мг. Общая схема синтеза представлена на рисунке 62.

3.2.13. Синтез материала PAF-30-MEA

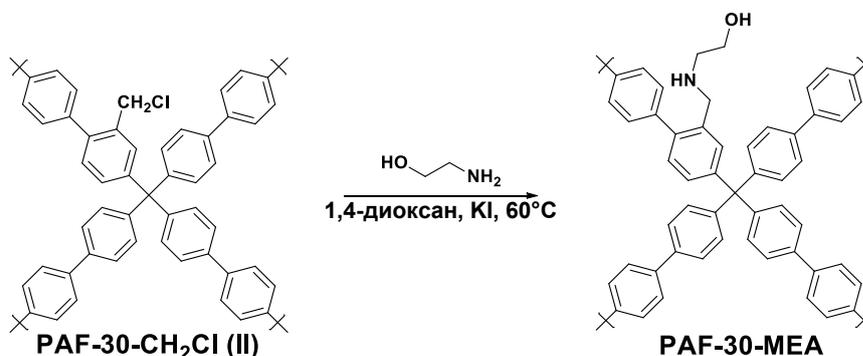


Рисунок 63. Схема синтеза материала PAF-30-MEA

В одностороннюю колбу объемом 50 мл добавили PAF-30-CH₂Cl(II) (1.0 г) и 1,4-диоксан (50 мл). Раствор дегазировали методом «freeze-pump-thaw». После чего колбу оснащали обратным холодильником и по каплям прибавили моноэтаноламин (1.8 мл, 30.9 ммоль). Реакцию вели в течение 12 часов при температуре 60°C при интенсивном перемешивании. Полученный осадок отфильтровали, промыли смесью этилового спирта и воды (1:1 об.) (2×50 мл), 10%-ным раствором щелочи в воде (2×50 мл), водой до нейтральной реакции среды, этиловым спиртом (2×50 мл). Далее сушили при пониженном давлении при

температуре 60°C в течение 7 ч. Масса продукта (PAF-30-MEA) составила 0.99 г. Общая схема синтеза представлена на рисунке 63.

3.2.14. Синтез материала PAF-30-TEA

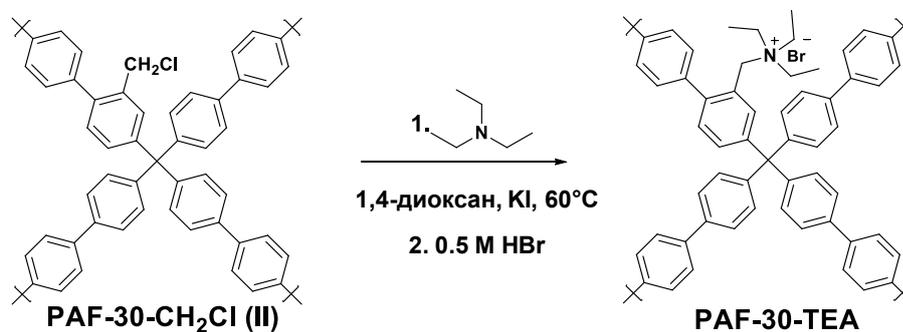


Рисунок 64. Схема синтеза материала PAF-30-TEA

Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходных веществ использовали материал PAF-30-CH₂Cl(II) (1.0 г) в 1,4-диоксане (50 мл) и триэтиламин (3.0 мл, 21.3 ммоль). Полученный осадок отфильтровали, промыли смесью этилового спирта и воды (1:1 об.) (2×50 мл), 0.5 М раствором бромистоводородной кислоты в воде (2×50 мл), водой до нейтральной реакции среды, этиловым спиртом (2×50 мл). Масса полученного промежуточного продукта – PAF-30-TEA – составила 0.97 г. Общая схема синтеза представлена на рисунке 64.

3.2.15. Синтез материала PAF-30-DMEA

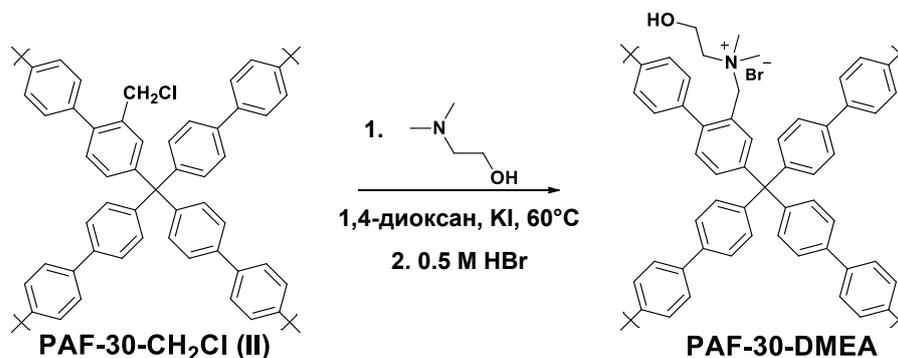


Рисунок 65. Схема синтеза материала PAF-30-DMEA

Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходных веществ использовали материал PAF-30-CH₂Cl(II) (1.0 г) в 1,4-диоксане (50 мл) и *N,N*-диметилаэтаноламин (2.1 мл, 21.3 ммоль). Масса полученного продукта – PAF-30-DMEA – составила 0.98 г. Общая схема синтеза представлена на рисунке 65.

3.2.16. Синтез материала PAF-30-MDEA

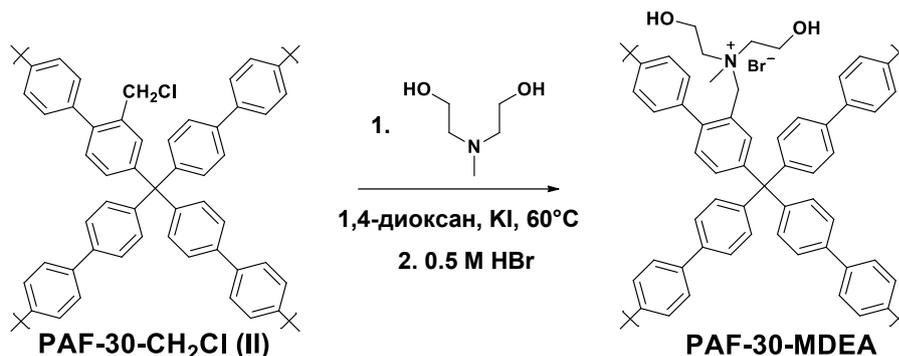


Рисунок 66. Схема синтеза материала PAF-30-MDEA

Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходных веществ использовали материал PAF-30-CH₂Cl(II) (1.0 г) в 1,4-диоксане (50 мл) и N-метилдиэтаноламин (2.4 мл, 21.3 ммоль). Масса полученного продукта – PAF-30-MDEA – составила 0.98 г. Общая схема синтеза представлена на рисунке 66.

3.2.17. Синтез катализаторов эпоксидирования олефинов и окисления алкилароматических соединения на основе PAF-30

3.2.17.1. Синтез катализаторов Mo/PAF-30 и W/PAF-30 [193]

Катализаторы PAF-30-W и PAF-30-Mo были синтезированы путем пропитки PAF-30 растворами W(CO)₆ и Mo(CO)₆ в мезитилене при температуре 155 °С. Так, в одnogорлой колбе растворяли Mo(CO)₆ (486 мг, 1.8 ммоль) (в случае W(CO)₆ (338 мг, 0.9 ммоль)) в мезитилене 40 мл в атмосфере аргона при температуре 100°С. Затем к раствору добавляли PAF-30 (1.0 г) и перемешивали полученную суспензию при температуре 155°С в течение 5 часов. После, реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровали. Далее твердый продукт последовательно промывали толуолом (3×100 мл) и гептаном (3×100 мл) и сушили при пониженном давлении при температуре 50 °С в течение 6 часов. Массы полученных катализаторов составили 1.15 г для PAF-30-Mo и 1.12 г для PAF-30-W.

3.2.17.2. Синтез катализаторов Mo/PAF-30-dpa, Mo/PAF-30-dpcl и Mo/PAF-30-AA

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, поместили носитель (PAF-30-dpa, PAF-30-dpcl или PAF-30-AA, 100 мг) и добавили MoO₂(асас)₂ (240 мг) в толуоле (25 мл). Смесь грели при перемешивании в течение 96 часов при температуре 90 °С. Полученный продукт отфильтровали и промыли толуолом (3×50 мл) и метанолом (3×50 мл). После сушили под вакуумом в течение 24 часов при температуре 60°С. Масса катализаторов Mo/PAF-30-dpa, Mo/PAF-30-dpcl, Mo/PAF-30-AA составили 98 мг, 89 мг и 95 мг соответственно.

3.2.17.3. Синтез катализатора Mo/PAF-30-NPy

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, поместили носитель PAF-30-NPy (100 мг) и добавили $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ (60 мг) в толуоле (25 мл). Смесь перемешивали в течение 96 часов при комнатной температуре. Полученный продукт отфильтровали и промыли толуолом (3×50 мл) и метанолом (3×50 мл). После сушили под вакуумом в течение 24 часов при температуре 60°C . Масса катализатора Mo/PAF-30-NPy составила 99 мг соответственно.

3.2.17.4. Синтез катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H, Cu/PAF-30-SO₃H, Fe/PAF-30-MEA и Cu/PAF-30-MEA

В одnogорлой колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, в 10 мл этанола готовили растворы $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (14.5 мг) и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (8.6 мг). Затем к полученному раствору добавляли 0.1 г носителя (PAF-30-SO₃H или PAF-30-MEA) и вели перемешивание в течение 24 ч при комнатной температуре. После твердый продукт отфильтровывали, затем промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл) и сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 6 часов. Массы полученных продуктов составили 99 мг (Fe/PAF-30-SO₃H), 97 мг (Cu/PAF-30-SO₃H), 102 мг (Fe/PAF-30-MEA) и 98 мг (Cu/PAF-30-MEA).

3.3. Проведение каталитических экспериментов

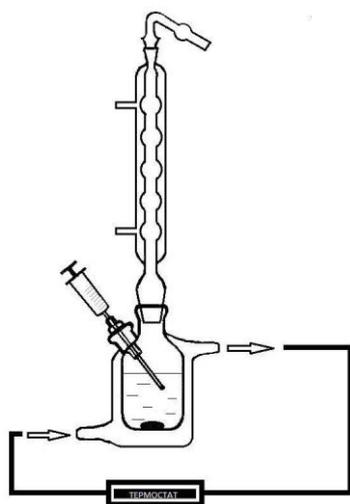


Рисунок 67. Схема стеклянного реактора с холодильником и септой для отбора проб для проведения реакций эпексидирования олефинов и окисления алкилароматических соединений

Эпексидирование олефинов. В стеклянный реактор, оснащенный рубашкой для подачи теплоносителя и двумя горлышками, помещали якорь магнитной мешалки, предварительно взвешенные 5 мг катализатора, 4 мл растворителя, 0.2 мл субстрата, 0.2 мл толуола (в качестве внутреннего стандарта). Реактор присоединяли к термостату и снабжали обратным холодильником с септой и иглой наверху (рисунок 67). Далее к смеси быстро через второе горлышко добавляли 0,4 мл раствора *трет*-бутилгидропероксида, после чего в него вставляли септу и включали перемешивание. Эпексидирование проводили при температуре 80°C , отбор проб осуществляли через септу с помощью микрошприца. Объем отбираемой пробы не превышал 10 мкл.

Окисление алкилароматических соединений. В стеклянный реактор, оснащенный рубашкой для подачи теплоносителя и двумя горлышками, помещали якорь магнитной мешалки,

предварительно взвешенные 5 мг катализатора, 1 мл растворителя, 0.1 ммоль субстрата, 0.1 ммоль хлорбензола (в качестве внутреннего стандарта). Реактор присоединяли к термостату и снабжали обратным холодильником с септой и иглой наверху (рисунок 67). Далее к смеси быстро через второе горлышко добавляли 4 ммоль раствора *трет*-бутилгидропероксида, после чего в него вставляли септу и включали перемешивание. Эпоксидирование проводили при температуре 80 °С, отбор проб осуществляли через септу с помощью микрошприца. Объем отбираемой пробы не превышал 10 мкл.

Циклоприсоединение CO₂. Реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам проводили в стальном автоклаве объемом 50 мл, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали катализатор и рассчитанный объем субстрата, после чего автоклав герметизировали, наполняли углекислым газом и подключали к термостату, предварительно прогретому до необходимой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали.

3.4. Используемое оборудование

Состав и структура синтезированных в части 3.2. молекул были подтверждены с помощью метода ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C при помощи спектрометра BRUKER AVANCE (рабочие частоты 400.1 и 100.6 МГц соответственно). Все значения химических сдвигов даны по шкале δ в м.д. относительно ТМС (0.00 м.д.). Растворитель указан в каждом конкретном случае.

Полученные пористые ароматические каркасы и катализаторы на их основе были исследованы методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, адсорбции диоксида углерода, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), атомно-абсорбционной спектроскопии с плазменной атомизацией (ААС), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Состав продуктов реакции определяли при помощи газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и газовой хроматографией с масс-спектрометрией (ГХМС).

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000-500 см⁻¹ на приборе Nicolet «IR-200» (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Твердотельная CP-MAS ¹³C ЯМР спектроскопия

Спектры ЯМР на ядрах ¹³C с вращением под «магическим» углом (ВМУ) твёрдого образца были зарегистрированы на спектрометре BRUKER AVANCE-II 400 WB на частотах 400,13 (1H) и 100,13 (13C) МГц с использованием 4 мм H/X/Y MAS DVT датчика (скорость вращения образца - 10 кГц). Использовали 4-импульсную методику TOSS с кросс-поляризационной последовательностью импульсов RAMP (T/tr = 2,2412), время контакта – 2 мс, задержка рецикла – 1,5 с, 8-шаговый фазовый цикл. Для мощной развязки протонов использовали последовательность SW-TPPM (τ = 8 мкс, φ = 15°). Для всех образцов после преобразования Фурье применялось уширение линии 50 Гц.

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Текстурные характеристики образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390. Перед анализом образцы были дегазированы при температуре 120 °С в течение 8 ч. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) в диапазоне относительных давлений P/P₀ = 0.05–0.2. Общий объем пор был определен при относительном давлении P/P₀=0.94.

Адсорбция диоксида углерода

Адсорбция углекислого газа была исследована на анализаторе Gemini VII 2390 при температуре 273 К. Перед анализом образцы были дегазированы при температуре 120 °С в течение 8 ч.

Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии катализаторов были получены на приборе JEOL JEM2100F/Cs/GIF (разрешение изображения 0.19 нм) в научно-исследовательском центре ЦКП МИСиС «Материаловедение и металлургия». Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программы ImageJ.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Химический состав и распределение элементов в образцах исследовали методом ЭДС на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе EX-24065JGT. Время сбора каждой ЭДС-карты составляло 1ч.

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Содержание металлов в катализаторах было определено при помощи метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-AES-9000 (SHIMADZU) и при помощи ЦКП ИНХС РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии».

Элементный анализ

Содержание хлора в материалах изучено с использованием метода Шенигера в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Содержание азота и серы в материалах определено на элементном CHNS-анализаторе Thermo Flash 2000 в ЦКП ИНХС РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии».

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Состав поверхности катализатора определяли при помощи метода РФЭС на приборе РНІ 5500 VersaProbe II в научно-исследовательском центре ЦКП МИСиС «Материаловедение и металлургия». Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное AlK_{α} -излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ). Напряжение на аноде составляло 14 кВ, мощность – 50 Вт. Давление остаточных газов в тестовой камере в процессе измерений составляло $(5-7) \times 10^{-8}$ Па. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 284.5 эВ. Деконволюцию спектров высокого разрешения проводили с помощью программы CasaXPS v.2.3.19PR1.0.

Методика определения точки нулевого заряда (ТНЗ)

Определение рН точки нулевого заряда (ТНЗ) материалов PAF-30-МЕА и PAF-30-SO₃H проводили методом потенциометрического титрования в соответствии с методиками, представленными в работах [194,195]. Для этого готовили серию растворов, содержащих 50 мл 0.01 М раствора NaCl, и регулировали их рН в диапазоне от 2.00 до 11.00 с шагом 1.00, используя растворы 0.01М NaOH и 0.01М HCl. Затем в коническую колбу объемом 100 мл вносили 50 мг исследуемого образца, добавляли 50 мл подготовленного раствора с известным значением рН. Колбы плотно закрывали стеклянными крышками и выдерживали 24 ч для достижения равновесия. После измеряли конечное значение рН, а затем строили график зависимости изменения рН (Δ рН) от начального значения рН.

Газовая хроматография с масс-спектрометрией

Определение структуры получаемых продуктов проводили при помощи метода газовой хроматографии с масс-спектрометрией на приборе Leco Pegasus® GC×GC–HRT 4D, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Установление структуры компонентов осуществляли при помощи анализа масс-спектров, используя библиотеку NIST v.2.3 от 04.05.2017.

Газовая хроматография

Продукты эпексидирования анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Agilent HP 6890 G1530A» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 50 м × 0.32 мм × 0.52 мкм

(привитая фаза: 100% диметилполисилоксан (HP-1)). В качестве газа носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Температура инжектора и детектора – 300 °С, температурная программа: 60°С (8 мин) → 10°С/мин → 120°С (2 мин) → 15°С/мин → 200°С (4 мин) → 30°С/мин → 250°С (15 мин).

Продукты циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Agilent HP 6890 G1530A» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 30 м × 0.32 мм × 0.5 мкм (привитая фаза: 100% полиэтиленгликоль (DB-WAX)). В качестве газа носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Температура инжектора и детектора – 300 °С, температурная программа: 60°С (5 мин) → 10°С/мин → 100°С (5 мин) → 10°С/мин → 150°С (5 мин) → 10°С/мин → 220°С (10 мин) → 10°С/мин → 250°С (3 мин).

Продукты окисления алкилароматических соединений анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм (привитая фаза: 5% фенил, 95% диметилполисилоксан (RTX-5Sil MS RESTEK)). В качестве газа носителя использовался гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы NetChrom V2.1. Температура инжектора и детектора – 300 °С, температурная программа: 50°С (5 мин) → 10°С/мин → 250°С (5 мин).

Конверсию ($Conv$), селективность (Sel_i) и выход (Y_i) каждого i -го продукта рассчитывали согласно формулам:

$$Conv(\%) = \frac{n_{\text{суб.исх.}} - n_{\text{суб.ост.}}}{n_{\text{суб.исх.}}} \times 100\%$$

$$Sel_i(\%) = \frac{S_{\text{продукта } i}}{\sum S_{\text{продуктов}}} \times 100\%$$

$$Y_i(\%) = \frac{Conv(\%) \times Sel_i(\%)}{100\%}$$

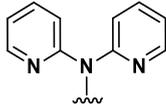
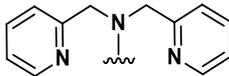
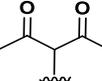
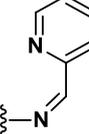
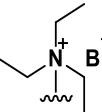
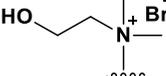
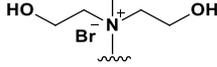
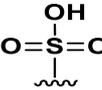
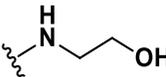
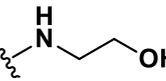
где $n_{\text{суб.исх.}}$ – начальное количество субстрата (моль), $n_{\text{суб.ост.}}$ – количество субстрата после реакции, определенное по отношению площади пика субстрата к площади пика стандарта.

Активность катализаторов выражали через частоту оборотов реакции (turnover frequency, TOF) и рассчитывали, как отношение образовавшегося количества моль продукта, деленное на количество металла в катализаторе и время реакции:

$$TOF(\text{ч}^{-1}) = \frac{n_{\text{продуктов}}}{(n_{\text{металла в катализаторе}} \times t (\text{ч}))}$$

Синтезированные в работе катализаторы и их характеристики представлены в таблице 3.

Таблица 3. Разработанные катализаторы на основе пористых ароматических каркасов

Процесс	Катализатор	Функциональная группа	Содержание элементов, масс. %	Содержание элементов, ммоль/г
Эпокси́дование олефи́нов	<i>Mo/PAF-30</i>	—	Mo – 9.4 масс. %	Mo – 0.983 ммоль/г
	<i>W/PAF-30</i>	—	W – 6.3 масс. %	W – 0.342 ммоль/г
	<i>Mo/PAF-30-dpa</i>		Mo – 9.4 масс. % N – 1.2 масс. %	Mo – 0.982 ммоль/г N – 0.857 ммоль/г
	<i>Mo/PAF-30-dpcl</i>		Mo – 12.1 масс. % N – 2.1 масс. %	Mo – 1.260 ммоль/г N – 1.500 ммоль/г
	<i>Mo/PAF-30-AA</i>		Mo – 9.3 масс. %	Mo – 0.969 ммоль/г
	<i>Mo/PAF-30-NPy</i>		Mo – 2.4 масс. % N – 7.2 масс. %	Mo – 0.250 ммоль/г N – 5.143 ммоль/г
Карбоксилирование эпокси́дов	<i>PAF-30-TEA</i>		N – 1.1 масс. % Br – 11.9 масс. %	N – 0.771 ммоль/г Br – 1.491 ммоль/г
	<i>PAF-30-DMEA</i>		N – 1.9 масс. % Br – 13.7 масс. %	N – 1.342 ммоль/г Br – 1.709 ммоль/г
	<i>PAF-30-MDEA</i>		N – 1.9 масс. % Br – 13.7 масс. %	N – 1.342 ммоль/г Br – 1.717 ммоль/г
Окисление алилароматических углеводородов	<i>Fe/PAF-30-SO₃H</i>		Fe – 3.0 масс. % S – 4.6 масс. %	Fe – 0.536 ммоль/г S – 1.438 ммоль/г
	<i>Cu/PAF-30-SO₃H</i>		Cu – 3.6 масс. % S – 4.6 масс. %	Cu – 0.643 ммоль/г S – 1.438 ммоль/г
	<i>Fe/PAF-30-MEA</i>		Fe – 2.4 масс. % N – 1.1 масс. %	Fe – 0.429 ммоль/г N – 0.786 ммоль/г
	<i>Cu/PAF-30-MEA</i>		Cu – 3.9 масс. % N – 1.1 масс. %	Cu – 0.614 ммоль/г N – 0.786 ммоль/г

4. Обсуждение результатов³

Работа посвящена изучению особенностей протекания реакций эпексидирования олефинов, окисления алкилароматических углеводородов и циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам (в рамках изучения тандемной реакции эпексидирования олефинов - циклоприсоединения диоксида углерода) в присутствии катализаторов на основе пористых ароматических каркасов. В связи с этим, обсуждение результатов разбито на три логические части, каждая из которых посвящена конкретному процессу. Каждая часть содержит описание синтеза катализаторов, изучение их строения, исследование их активности в выбранных процессах, а также свои собственные выводы, на основе которых формулируются основные выводы работы.

4.1. Эпексидирование 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 (рисунок 68). Катализатором данной реакции являлся тетракис(трифенилфосфин)палладий, который формировался *in situ* из ацетата палладия и трифенилфосфина.

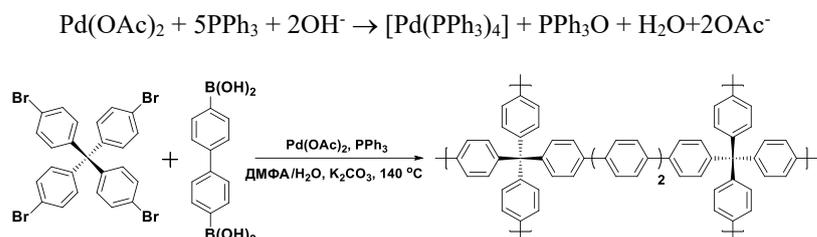


Рисунок 68. Схема синтеза пористого ароматического каркаса PAF-30 по реакции кросс-сочетания Сузуки

³ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[1] Куликов Л.А., Ярчак В.А., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Катализаторы эпексидирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 5. – С. 701-707.

[2] Ярчак В.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Эпексидирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. – 2023. – Т. 63, № 1. – С. 100-109.

[3] 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.

[4] 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, № 1, P. 143-157.

Морфология полученного PAF-30 была определена при помощи просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 69 (б)). Материал состоит из сфер диаметром до 400 нм, что типично для частиц материалов [196,197]. В спектре ^{13}C ЯМР PAF-30 (рисунок 69 (а)) присутствуют характерные для полимеров на основе тетрафенилметана сигналы: в области 64 м.д, относящийся к четвертичному атому углерода; в области 127 м.д. и 131 м.д., соответствующие сигналам вторичных атомов углерода; в области 140 м.д. и 146 м.д., принадлежащие третичным атомам углерода. Отсутствие иных сигналов в спектре свидетельствует о полноте протекания реакции кросс-сочетания. В свою очередь, на ИК-спектре синтезированного материала PAF-30 присутствуют полосы поглощения с максимумами при 1600 см^{-1} , 1485 см^{-1} , 1004 см^{-1} , 808 см^{-1} , $780\text{--}662\text{ см}^{-1}$, типичные для пористых ароматических каркасов (рисунок 69 (в)) [198,199].

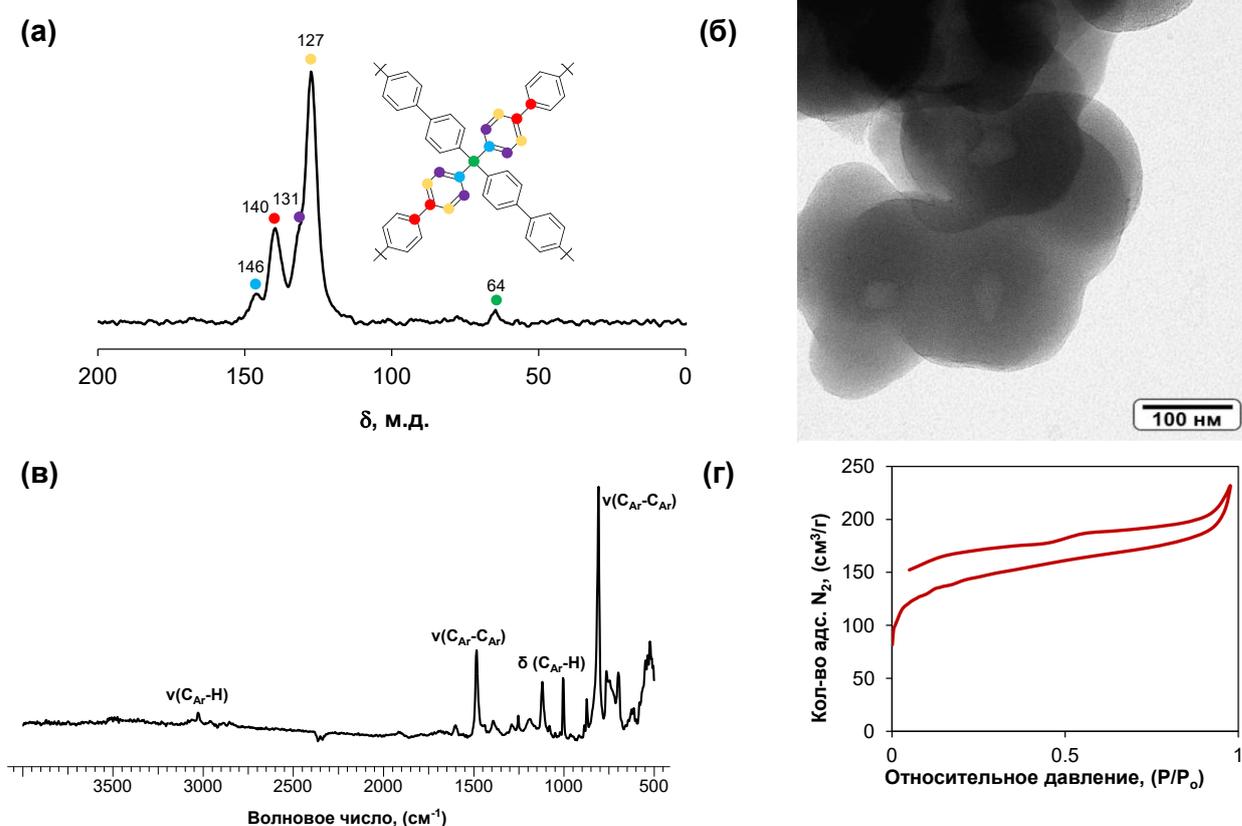


Рисунок 69. Физико-химические характеристики материала PAF-30: (а) ^{13}C CP MAS NMR спектр; (б) микрофотография; (в) ИК-спектр; (г) изотерма адсорбции-десорбции азота

Пористые характеристики материала были изучены при помощи низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 69 (г)). Характер адсорбции типичен для микро-мезопористых материалов [200]: в области низких давлений ($P/P_0 < 0.05$) кривая адсорбции идёт резко вверх, после чего идёт её перегиб при $P/P_0 \approx 0.05$ и изменение угла её наклона. Наличие гистерезиса между кривыми адсорбции и десорбции, близкие углы их наклона, а также наблюдаемый изгиб кривой десорбции при $P/P_0 \approx 0.45\text{--}0.5$ свидетельствуют о присутствии мезопор в PAF-30. В то же время плавный характер линии

адсорбции и отсутствие на ней области с резким поднятием говорит об отсутствии необходимого для капиллярной конденсации азота пространства пор, часто наблюдаемой в «традиционных» мезопористых материалах типа MCM-41, SBA-15 или CMK-3 [201–203]. Кривые адсорбции и десорбции не замыкаются даже при давлении $P/P_0 = 0.05$, что свидетельствует о необходимости создавать значительно более низкие давления для полной десорбции азота из пор PAF-30. В то же время — это также типично для материалов типа PAF, и связано с особенностями строения их пор (3D-пористая структура, узкие устья входа в поры и небольшой размер самих пор)[204].

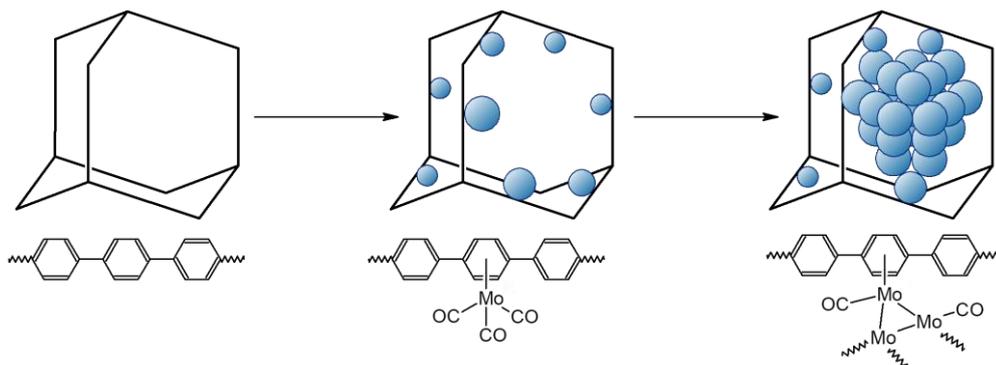


Рисунок 70. Возможный механизм взаимодействия $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и PAF-30 с формированием комплексов молибдена и наночастиц [193]

На основе синтезированного пористого ароматического каркаса PAF-30 были получены молибден- и вольфрамсодержащие катализаторы окислирования олефинов Mo/PAF-30 и W/PAF-30, также применённые в другой работе для окислительного обессеривания дизельных фракций [193]. Карбонилы Mo и W могут образовывать комплексы с ароматическими соединениями, например $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ [205], $\text{CrMo}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CPh})$ [206], $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{W}(\text{CO})_3$ [207] в связи с чем возможно их взаимодействие и с бензольными кольцами пористых ароматических каркасов. В работе [193], а также [208], было показано, что в результате пропитки PAF раствором $\text{Mo}(\text{CO})_6$ образуется материал с равномерным распределением молибдена по объёму носителя. При этом сам металл присутствует в виде небольших (до 3 нм) наночастиц. В работах было сделано предположение, что карбонил молибдена действительно образует с материалом PAF структуры со строением $\text{Ar-Mo}(\text{CO})_3$, но из-за ограниченного размера пор ароматического каркаса далее образуются частицы состава $\text{Ar}_x\text{-Mo}_n(\text{CO})_m$, представляющие по сути стабилизированные каркасом PAF наночастицы молибдена с адсорбированным монооксидом углерода (рисунок 70). Характеристики пористости полученных катализаторов представлены в таблице 4. Нанесение металла в обоих случаях привело к уменьшению значений площади поверхности и объема пор, что свидетельствует об иммобилизации металла в поры материала.

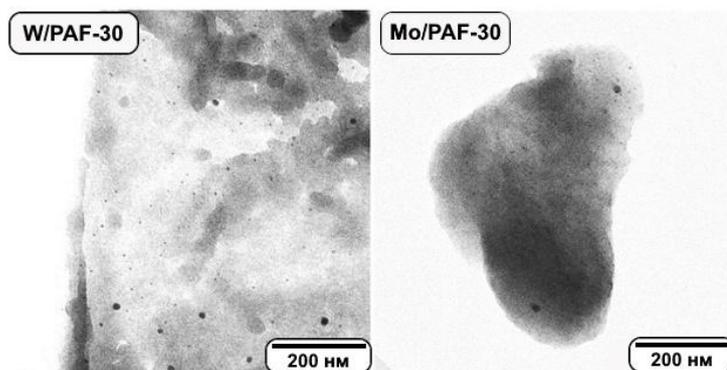


Рисунок 70. Микрофотографии катализаторов W/PAF-30 и Mo/PAF-30 [193]

Таблица 4. Текстульные характеристики и содержание металлов для материала PAF-30 и катализаторов на его основе [193,208]

Материал	Удельная площадь поверхности ($S_{БЭТ}$), m^2/g	Общий объем пор ($V_{пор}$), cm^3/g	Содержание металла, 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. %

Полученные катализаторы также исследовали методом ИК-спектроскопии (рисунок 71). В спектрах обнаружены новые полосы поглощения: в случае катализатора Mo/PAF-30 – полоса при 1944 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связи $Mo-C\equiv O$, и полоса в области 972 cm^{-1} [209], связанная с валентными колебаниями $Mo=O$. В случае W/PAF-30 присутствует малоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 1932 cm^{-1} , отвечающая колебаниям связи $W-C\equiv O$, а также полоса поглощения с максимумом на 976 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $W=O$ [210].

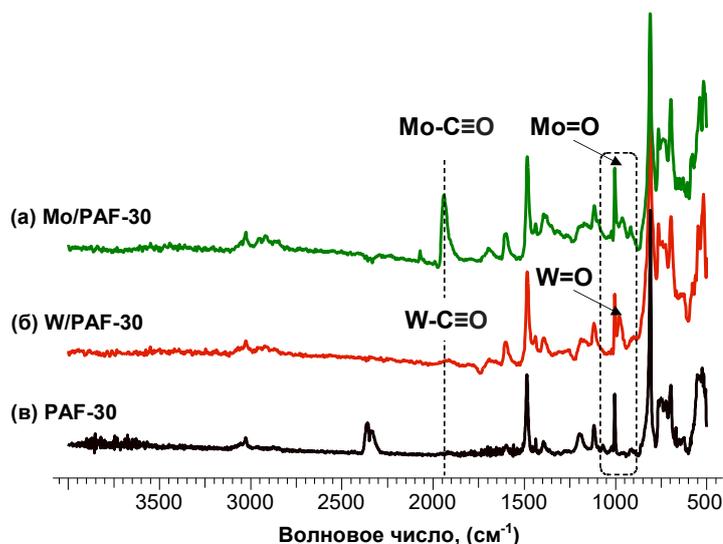


Рисунок 71. ИК-спектры материалов: (а) Mo/PAF-30; (б) W/PAF-30; (в) PAF-30

Синтезированные катализаторы Mo/PAF-30 и W/PAF-30 были исследованы в реакции эпоксицирования циклогексена (рисунок 72) [211]. Помимо образования целевого

продукта, оксида циклогексена, возможно образование и ряда побочных продуктов, структуры которых перечислены на рисунке 72.

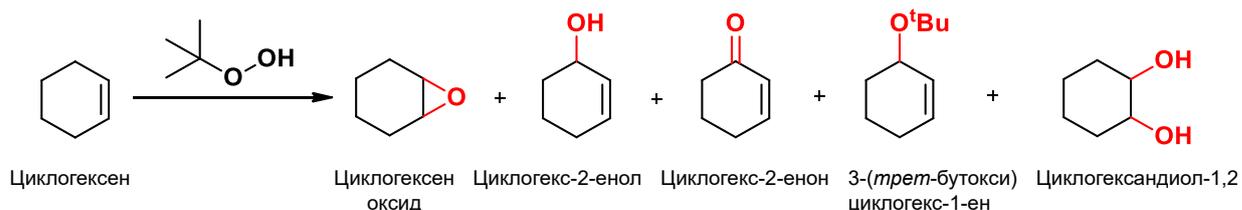


Рисунок 72. Продукты эпексидирования циклогексена *tert*-бутилгидропероксидом

Вначале было исследовано окисление циклогексена в отсутствие катализаторов и на носителе PAF-30 (таблица 5). 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 циклогексен оксид с выходом 88% и 14% соответственно. Побочные продукты реакции, такие как продукты окисления α -атома углерода (циклогекс-2-енол, циклогекс-2-енон, 3-(*tert*-бутокс)циклогекс-1-ен) и продукт гидролиза эпоксида (циклогександиол-1,2) либо не образовывались, либо наблюдались в следовых количествах. Большая активность молибденового катализатора согласуется с литературными данными [27,212].

Далее было изучено влияние условий реакции (температуры, природы растворителя и окислителя, соотношения реагентов) на особенности протекания реакции эпексидирования циклогексена и состав продуктов данной реакции. В качестве катализатора использовали Mo/PAF-30, поскольку он проявил более высокую активность, чем вольфрамный катализатор.

Таблица 5. Эпексидирование циклогексена в отсутствие и с использованием различных материалов

Катализатор	Выход эпоксида, %
Без катализатора	< 1 %
PAF-30	< 1 %
Mo/PAF-30	88%
W/PAF-30	14%

Условия реакции: Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); ТБГП (1 мл, 7.1 ммоль); 1,2-дихлорэтан (5 мл); катализатор (20 мг); 80 °С; 3 ч

Было исследовано влияние природы растворителя на степень превращения циклогексена в реакции эпексидирования (таблица 6). Конверсия циклогексена снижалась в следующем ряду: 1,2-дихлорэтан (88%) > Тетрахлорметан (55%) > Хлороформ (31 %) > Дихлорметан (18%) > Этанол (<1%) \approx Ацетонитрил (<1%). Можно заметить, что реакция протекала только в хлорорганических растворителях, причём наблюдается корреляция

между конверсией субстрата и температурой реакции, определяемой температурой кипения растворителя. В то же время в этаноле и в ацетонитриле не наблюдалось образование продуктов окисления, даже несмотря на высокую температуру реакции (около 80 °С). Наиболее вероятно, что полярные растворители, которые содержат в своем составе электродонорные атомы (N, O и др.) конкурируют с молекулами окислителя за ассоциацию с металлическим центром, что способствует ингибированию реакции [63].

Таблица 6. Эпоксидирование циклогексена в различных растворителях

<i>Растворитель</i>	<i>Выход эпоксида, %</i>	<i>Температура реакции, °С</i>
Хлороформ	31	60
1,2-дихлорэтан	88	80
Тетрахлорметан	55	75
Дихлорметан	18	39
Этанол	<1	78
Ацетонитрил	<1	80

Условия реакции: Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); ТБГП (1 мл, 7 ммоль); растворитель (5 мл); Мо/РАФ-30 (20 мг, Мо – 0.02 ммоль); 3 ч

Также на степень превращения циклогексена в реакции эпоксидирования было изучено влияние природы окислителя (таблица 7). Конверсия циклогексена при использовании в качестве окислителя раствора перекиси водорода составила 28%, что существенно ниже, чем в случае растворов ТБГП. Это может быть связано как с более высокой энергией разрыва связи О-О в молекуле перекиси водорода, равной 214 кДж/моль (таблица 2), так и с её низкой растворимостью в 1,2-дихлорэтаноле, из-за чего окислитель и субстрат находятся в разных фазах и реагируют только на границе раздела данных фаз. Наибольшая конверсия циклогексена была получена в случае 70% раствора ТБГП в воде: конверсия субстрата составила 88 %.

Таблица 7. Влияние природы окислителя на конверсию циклогексена с использованием катализатора Мо/РАФ-30

<i>Окислитель, объём</i>	<i>Конверсия циклогексена, %</i>
ТБГП (70% масс. в воде) – 1 мл	88
ТБГП (5.5 М в декане) – 1.33 мл	72
H ₂ O ₂ (30% масс. в воде) – 0.75 мл	28

Условия реакции: Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); Окислитель (7 ммоль); 1,2-дихлорэтан (5 мл); Мо/РАФ-30 (20 мг, Мо – 0.02 ммоль); 80 °С; 3 ч

В ходе дальнейшего исследования было изучено влияние мольного соотношения ТБГП к циклогексену (рисунок 73). Было установлено, что при увеличении соотношения ТБГП с 0.5:1 до 1.5:1 наблюдается заметное увеличение конверсии циклогексена с 47% до 88%. С другой стороны, дальнейшее увеличение мольного соотношения

окислитель:субстрат приводит к снижению степени превращения субстрата. Так, при соотношениях 1:3 и 1:4 конверсия циклогексена составили 23% и 22%, соответственно. Данный результат предположительно связан с адсорбцией кислородсодержащих соединений, в особенности воды, содержащейся в растворе окислителя, на поверхности катализатора частиц молибдена, что приводит к дальнейшей дезактивации катализатора.

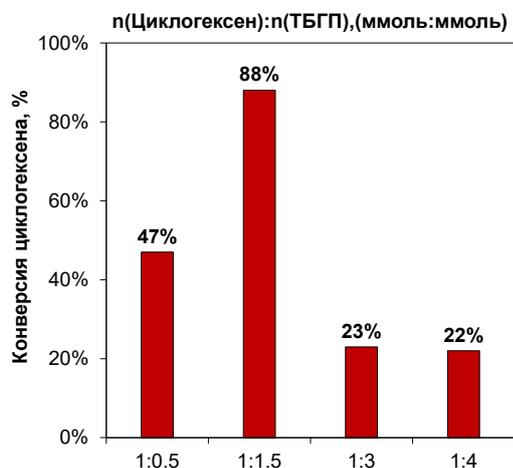


Рисунок 73. Влияние соотношения ТБГП: циклогексен (ммоль : ммоль) на степень превращения субстрата. *Условия реакции:* Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); 1,2-дихлорэтан (5 мл); Мо/РАF-30 (20 мг, Мо – 0.02 ммоль); 80 °С; 3 ч

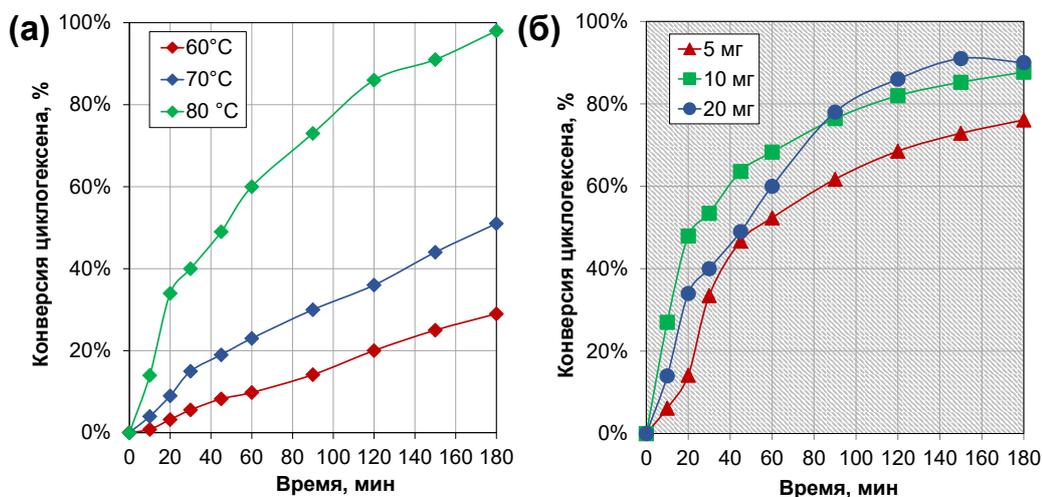


Рисунок 74. (а) Кинетические кривые реакции эпоксирирования циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом при различных температурах. *Условия реакции:* Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); ТБГП (1 мл, 7 ммоль); 1,2-дихлорэтан (5 мл); Мо/РАF-30 (20 мг, Мо – 0.02 ммоль); **(б)** Влияние загрузки катализатора Мо/РАF-30 на конверсию циклогексена. *Условия реакции:* Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); ТБГП (1 мл, 7 ммоль); 1,2-дихлорэтан (5 мл); 80 °С

На рисунке 74 (а) представлены кинетические кривые эпоксирирования циклогексена при различных температурах. Наибольшая скорость процесса наблюдается при 80 °С, при этом зависимость конверсии циклогексена от времени носит нелинейный характер, что характерно для реакций с ненулевым порядком по реагентам. При более низкой температуре реакция идёт значительно медленнее: за первые 30 минут конверсия составила всего 15%

(при 80 °С – 40%). Также изменился и вид графика конверсии циклогексена: он приобрёл более линейный вид, характерный для реакций с нулевым порядком по одному из реагентов. При 60 °С окисление циклогексена идёт практически с постоянной скоростью и медленнее всего: за 3 часа реакции конверсия составила всего 29%.

На рисунке 74 (б) представлены кинетические кривые, соответствующие различной загрузке катализатора Mo/PAF-30 при температуре 80 °С. В описанных выше экспериментах масса катализатора составила 20 мг; при данной загрузке окисление началось практически сразу же (индукционного периода не наблюдалось), а зависимость конверсии циклогексена от времени, как отмечалось выше, носит нелинейный характер. Уменьшение загрузки катализатора до 10 мг неожиданно привело к увеличению начальной скорости процесса: конверсия циклогексена за 20 минут составила около 48% в реакции с 10 мг катализатора и около 37% в реакции с 20 мг катализатора. В то же время далее скорость реакции начала снижаться, и по истечении 90 минут конверсии циклогексена в экспериментах с 10 и 20 мг катализатора сравнялись. При загрузке катализатора 5 мг скорость реакции уменьшается, а общий вид кинетической кривой похож на кривую при загрузке 10 мг.

Объяснить разницу вида кинетических кривых можно при помощи следующих предположений:

- 1) В начале реакции происходит окисление поверхности наночастиц молибдена, в результате чего образуются активные центры катализатора;
- 2) В ходе реакции протекает как окисление субстрата, так и вымывание металла под действием окислителя и присутствующей в системе воды;
- 3) Окисление происходит только на поверхности наночастиц молибдена; вымытый металл не проявляет активности в эпоксидировании циклогексена.

При загрузке катализатора 20 мг, по всей видимости, окисление поверхности наночастиц и формирование активных центров протекает медленнее, чем при загрузке катализатора 10 мг. Однако после 30 минут реакции, когда часть металла было вымыто из катализатора, количество активных центров в реакции с бóльшей загрузкой катализатора оказалось больше, в результате чего скорость окисления циклогексена также была выше.

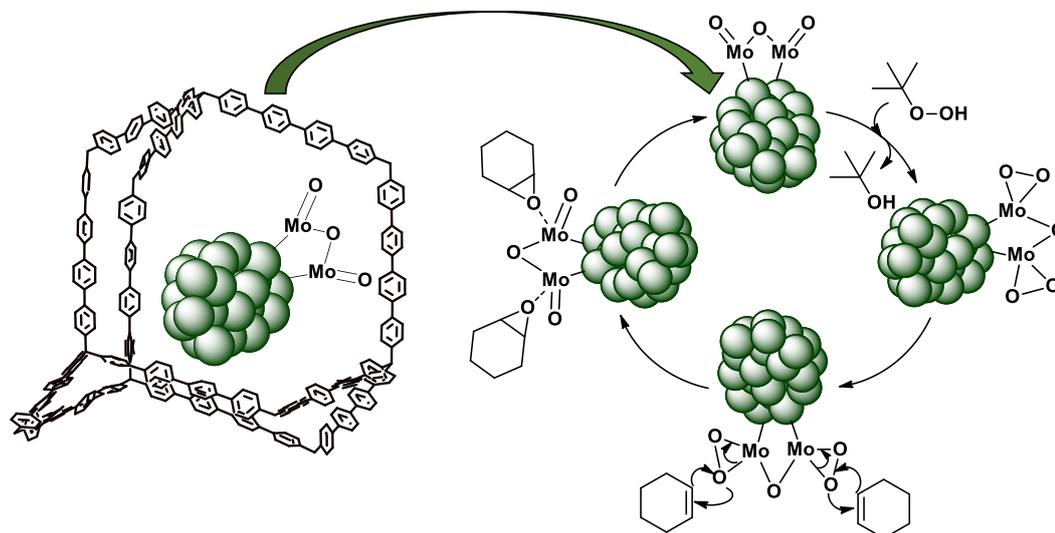


Рисунок 75. Упрощенная схема протекания окисления циклогексена на Mo/PAF-30

На основе выдвинутых предположений была составлена принципиальная схема реакции, представленная на рисунке 75, а правильность самих предположений была оценена в серии дальнейших экспериментов и анализа материалов физико-химическими методами.

После реакции катализатор отделяли от реакционной смеси и исследовали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (таблица 8), атомно-эмиссионной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рисунок 76). По данным АЭС-ИСП количество молибдена существенно снизилось входе реакции с 9.4 масс. % до 5.2 масс. %, что свидетельствует о вымывании молибдена. Это подтверждается также результатами РФЭС, согласно которым содержание металла в приповерхностном слое снизилось с 1.8 ат. % до 0.6 ат. % (таблица 8). На микрофотографиях катализатора Mo/PAF-30 после реакции (рисунок 76) наночастицы металла всё ещё присутствуют в порах материала, хотя их количество на единицу площади сильно уменьшилось.

Таблица 8. Количественное содержание молибдена 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
Mo/PAF-30 до реакции	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%		
Mo/PAF-30 после реакции	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%		

Согласно РФЭ спектрам линии Mo3d (таблица 8), 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 триоксид молибдена MoO₃ (содержание 85%). Таким образом, предположения № 1 и №2 можно считать справедливыми.

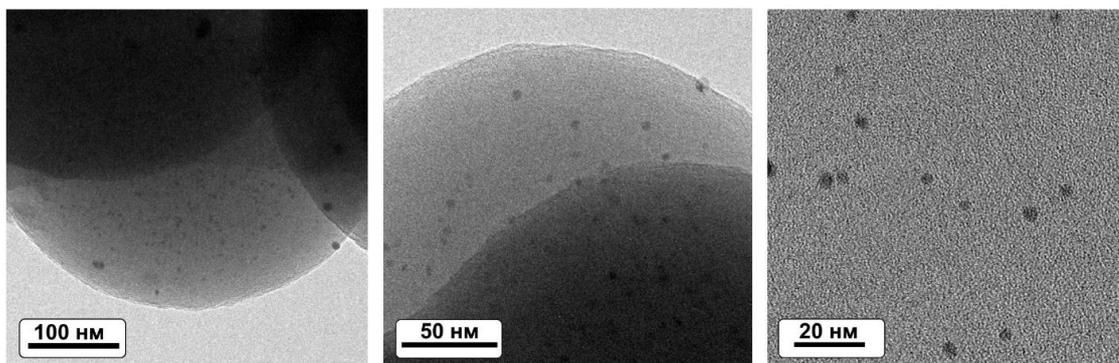


Рисунок 76. Микрофотографии катализатора Mo/PAF-30 после реакции

Проверку третьего предположения проводили при помощи отделения катализатора от реакционной среды после 60 минут реакции (рисунок 77 (а)). Данное время реакции было выбрано, поскольку, с одной стороны, его должно хватить для вымывания молибдена из пор катализатора, а с другой – конверсия циклогексена составляет около 60%, и дальнейшее протекание окисления субстрата всё ещё легко отслеживать. Как можно видеть на рисунке 77 (а), после отделения катализатора реакция прекращается, что можно считать доказательством правильности предположения № 3.

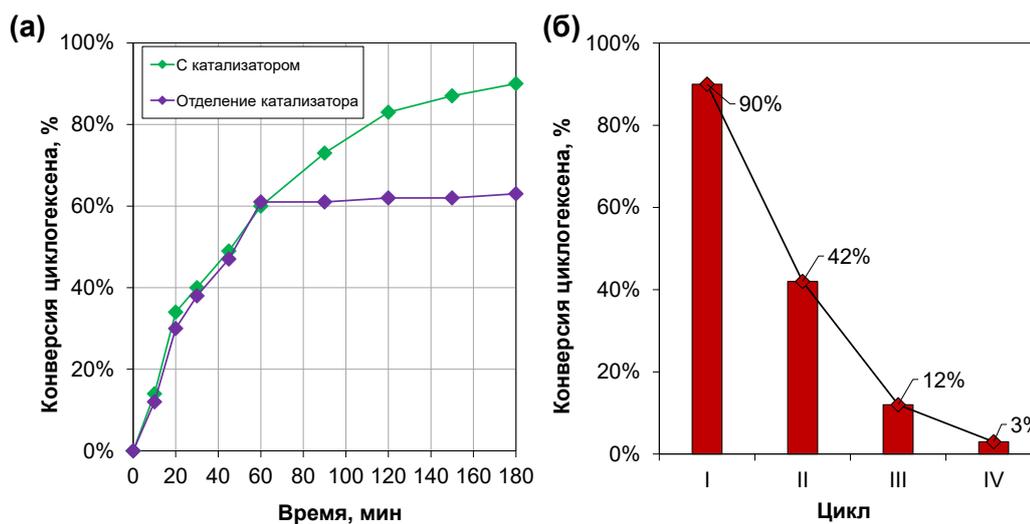


Рисунок 77. (а) Опыт с отделением катализатора Mo/PAF-30; (б) Повторное использование катализатора Mo/PAF-30 в эпоксировании циклогексена. Условия реакций: Циклогексен (0.5 мл, 5 ммоль); ТБГП (1 мл, 7 ммоль); 1,2-дихлорэтан (5 мл); Mo/PAF-30 (20 мг, Mo – 0.02 ммоль); 80°C; 3 ч

Наконец, была изучена возможность повторного использования катализатора Mo/PAF-30. Как видно из рисунка 77 (б), конверсия циклогексена составляет за 3 ч только 42 %, что может объясняться уменьшением содержания молибдена в катализаторе. В каждом следующем цикле катализатор проявляет всё меньшую активность (рисунок 77 (б)). Так, на третьем цикле конверсия циклогексена составляет 12%, а на четвертом – всего 3%.

Таким образом, катализаторы Mo/PAF-30 и W/PAF-30 хотя и проявляют активность в эпоксидировании олефинов, но подвержены вымыванию металла из пор носителя даже несмотря на его гидрофобность. Реакция протекает на окисленной до MoO₃ поверхности наночастиц молибдена, находящихся внутри пор PAF, а вымытый металл не проявляет существенной активности в эпоксидировании. Для получения более стабильных и активных катализаторов требуется, во-первых, наносить молибден из соединений с высшей степенью окисления металла, а во-вторых – предотвращать или подавлять вымывание металла. В качестве методов достижения второй задачи зарекомендовали себя закрепление комплексов металлов на привитых к поверхности носителя лигандах [78,213,214], получение объёмных комплексов металлов внутри пор материалов (стратегия «корабль в бутылке») [100,102,123], включение металла в структуру самого носителя [120,121] и подавление вымывания металла при помощи формирования ионных пар [76] (рисунок 78).

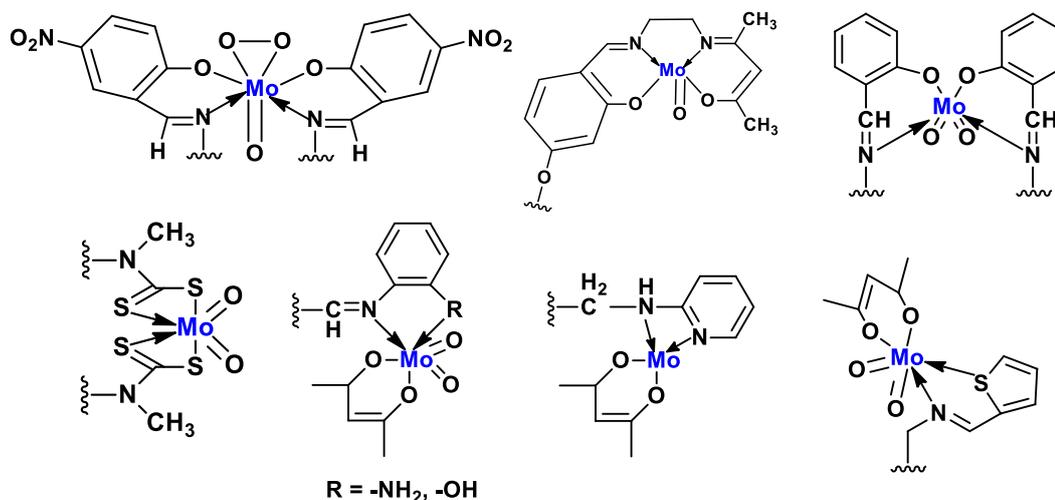


Рисунок 78. Примеры молибденсодержащих комплексов, иммобилизованных на различных носителях [71,75,78,213–215]

В текущей работе был выбран первый метод увеличения стабильности катализатора, заключающийся в модификации PAF различными комплексообразующими группами и закреплении на них соединений молибдена. Введение хелатирующих групп проводили в два этапа. Так, исходный материал предварительно PAF-30 модифицировали хлорметильными -CH₂Cl и амино -NH₂ группами с помощью реакций электрофильного замещения в бензольном кольце (рисунок 79). Полученные материалы исследовали

методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопии, твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C , элементного анализа.

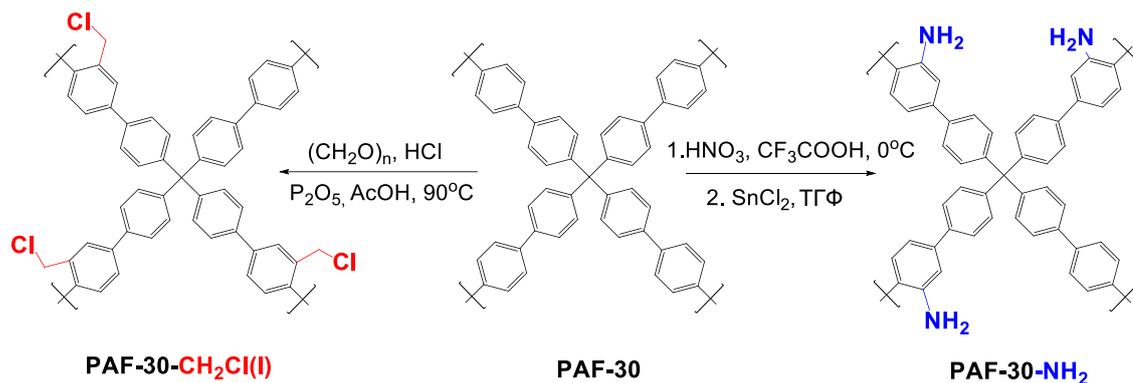


Рисунок 79. Модификация пористого ароматического каркаса PAF-30 аминогруппами и хлорметильными группами

Графики низкотемпературной адсорбции азота на PAF-30 и синтезированных PAF-30-CH₂Cl и PAF-30-NH₂ представлены на рисунке 80, а результаты обработки полученных данных – в таблице 9. Все материалы обладают развитой пористостью: удельная площадь поверхности незначительно уменьшается с 484 м²/г для PAF-30 до 443 и 420 м²/г для PAF-30-CH₂Cl и PAF-30-NH₂ соответственно. После модификации структуры PAF функциональными группами расстояние между кривыми адсорбции и десорбции уменьшается, петля гистерезиса становится менее выраженной, что свидетельствует об уменьшении доли мезопор в синтезированных материалах. Данные результаты также подтверждаются увеличением вклада микропор в удельную площадь поверхности (таблица 10): В PAF-30 доля микропор, рассчитанная как отношение значения $S_{\text{T-plot}}$ к значению $S_{\text{БЭТ}}$, составило около 50%, в то время как в PAF-30-CH₂Cl и PAF-30-NH₂ данное отношение составило около 55% и 60% соответственно.

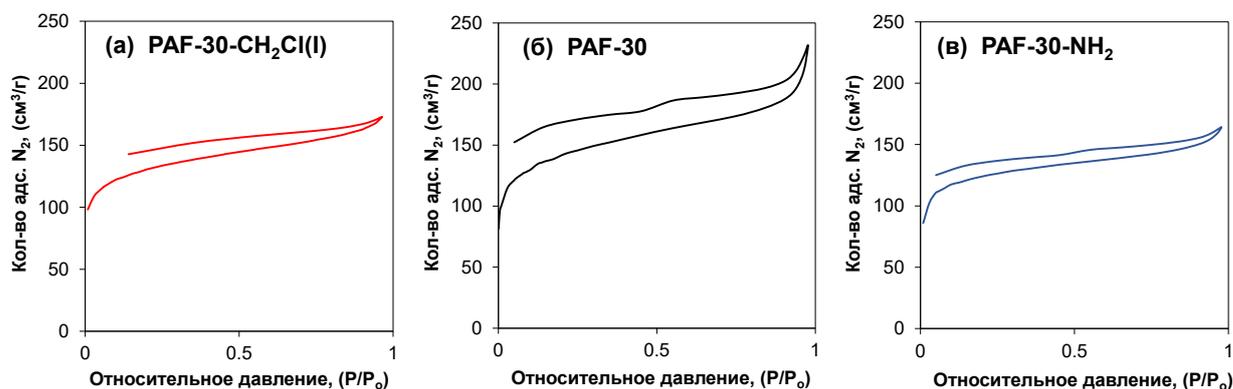


Рисунок 80. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для немодифицированного PAF-30 и материалов, модифицированных хлорметильными группами и аминогруппами: **(а)** PAF-30-CH₂Cl(I); **(б)** PAF-30; **(в)** PAF-30-NH₂

Содержание азота в случае PAF-30-NH₂ и хлора в случае PAF-30-CH₂Cl(I) составило 4.9 и 3.0 масс. %, или 3.5 и 0.85 ммоль/г соответственно (таблица 10). При допущении, что

одно бензольное кольцо подвергается модификации только один раз, это означает, что в случае PAF-30-CH₂Cl(I) было модифицировано около 3.5% бензольных колец, а в случае PAF-30-NH₂ – около 14.6%.

Таблица 10. Характеристики материалов PAF-30, PAF-30-NH₂, PAF-30-CH₂Cl(I)

Материал	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}, м^2/г$	Площадь микропор $S_{I-Plot}, м^2/г$	Общий объем пор $V_{пор}, см^3/г$	Содержание азота, хлора, масс. %
PAF-30	484	220	0.30	–
PAF-30-NH ₂	420	251	0.24	4.9 (N)
PAF-30-CH ₂ Cl(I)	443	242	0.26	3.0 (Cl)

Введение амино- и хлорметильных групп в структуру материала PAF-30 также подтверждали методом ИК-спектроскопии (рисунок 81). В случае аминированного носителя PAF-30-NH₂ наблюдалась интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1614 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям аминогрупп [216]. Для хлорметирированного материала PAF-30-CH₂Cl наблюдается полоса поглощения малой интенсивности в районе 1265 см⁻¹, характерная для валентных колебаний -CH₂Cl группы [217,218], однако в остальном ИК-спектр данного материала существенно не отличается от спектра исходного полимера.

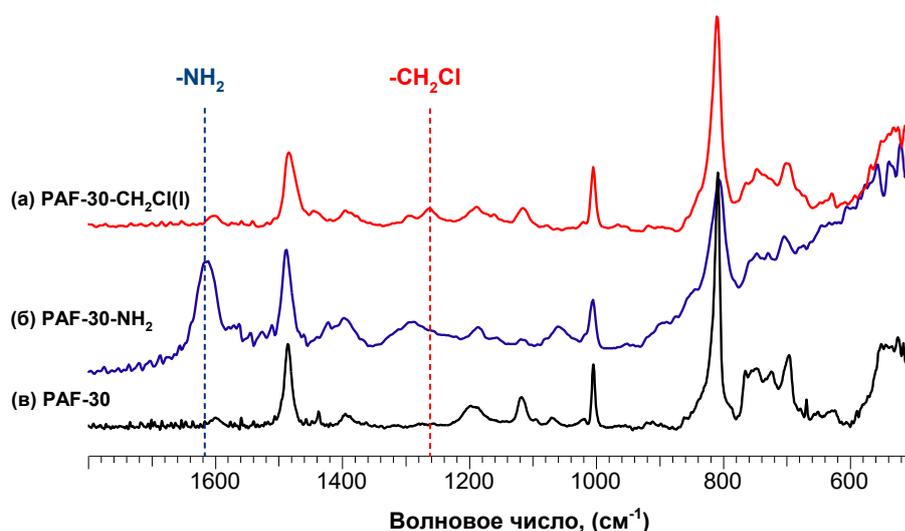


Рисунок 81. ИК-спектры материалов:(а) PAF-30-CH₂Cl(I); (б) PAF-30-NH₂; (в) PAF-30

Структура синтезированных материалов также была изучена при помощи ЯМР спектроскопии твёрдого тела на ядрах ¹³C (рисунок 82). Все материалы содержат характерный набор сигналов в области 110-160 м.д., относящихся к различным атомам углерода ароматических колец. В случае материала PAF-30-NH₂ количество индивидуальных пиков больше, что связано с перераспределением электронной плотности в бензольном кольце после введения аминогрупп. Так, наблюдаемая высокая интегральная

интенсивность в области 140-150 м.д. соответствует атомам углерода непосредственно связанными с атомами азота. В случае материала PAF-30-CH₂Cl наблюдается возникновение нового сигнала при 45-50 м.д., относящегося к метиленовому атому углерода хлорметильной группы [217–219].

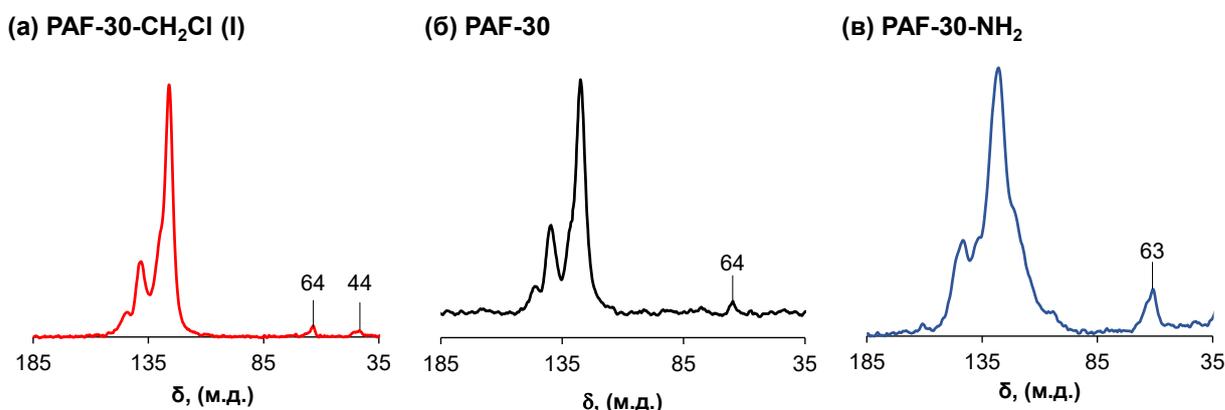


Рисунок 82. ЯМР-спектры твёрдого тела на ядрах ¹³C материалов: **(а)** PAF-30-CH₂Cl (I), **(б)** PAF-30, **(в)** PAF-30-NH₂

Далее проводили вторую стадию модификации структуры пористых ароматических каркасов. Для закрепления 2,2'-дипиридиламина, ди-(2-пиколил)амина и ацетилацетона носитель PAF-30-CH₂Cl(I) обрабатывали раствором соответствующего амина в диоксане или ацетилацетона в ацетоне (рисунок 83) [220]. Характеристики полученных материалов были изучены с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

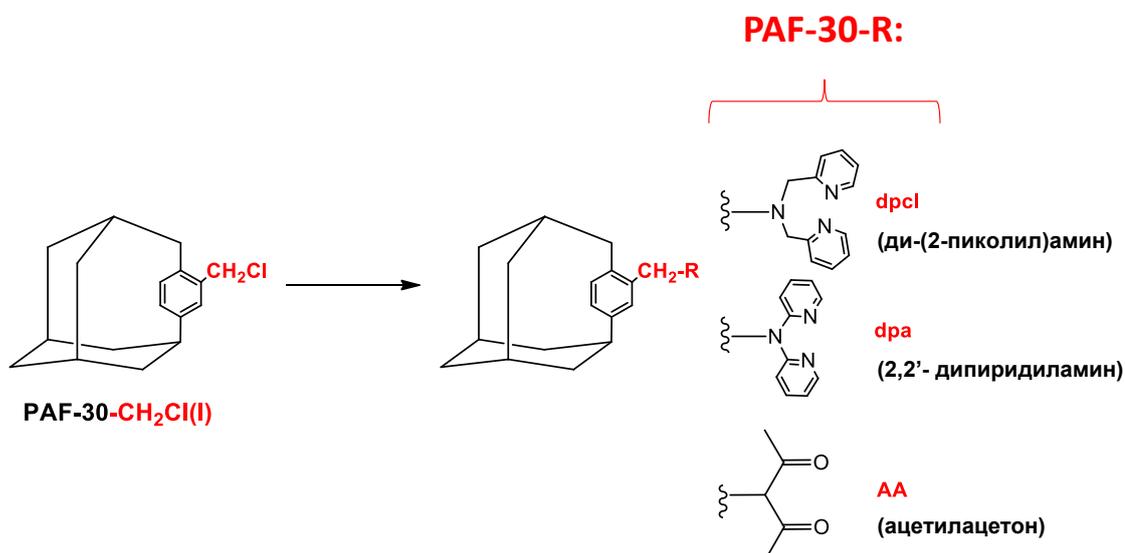


Рисунок 83. Схема получения материалов функционализированных различными аминами и ацетилацетоном

Текстурные характеристики полученных материалов представлены в таблице 11, а изотермы адсорбции-десорбции азота на рисунке 84. В случае материалов PAF-30-dpa и PAF-30-AA 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-plot} к $S_{ВЭТ}$, незначительно уменьшилась. Для материала PAF-30-dpcl оба параметра уменьшились по сравнению с исходным PAF-30-CH₂Cl(I). По данным элементного анализа, материалы PAF-30-dpcl и PAF-30-dpa содержат 2.05 и 1.18 масс. % азота соответственно.

Таблица 11. Характеристики синтезированных на основе PAF-30-CH₂Cl(I) материалов

Материал	Удельная площадь поверхности ($S_{ВЭТ}$), м ² /г	Площадь микропор (S_{t-plot}), м ² /г	Общий объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г	Содержание 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	-

Полученные результаты возможно интерпретировать следующим образом. Во-первых, выбранный метод хлорметилирования приводит, по всей видимости, к образованию внутри пор материала олигомеров формальдегида и продуктов их взаимодействия с другими участниками реакции. В ходе дальнейшей обработки PAF-30-CH₂Cl(I) растворами аминов и ацетилацетона в диоксане происходит их вымывание, за счет чего удельная площадь поверхности, а также площадь между петлями адсорбции и десорбции возрастают.

Во-вторых, количество введенных в структуру PAF хелатирующих групп (аминов или ацетилацетона) мало: даже в случае материала PAF-30-dpcl содержание азота составляет всего 2.05 масс. %, что эквивалентно концентрации групп на основе дипиколиламина 0.49 ммоль/г. Это может быть связано как с исходно низким содержанием хлора в PAF-30-CH₂Cl(I) (3.02 масс. %, 0.85 ммоль/г), так и с относительно большим размером вводимых аминов в поры PAF, из-за чего замещению подверглись не все -CH₂Cl группы. Отметим, что разница в содержании азота в материалах PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl может быть связана с реакционной способностью аминов: в случае 2,2'-дипиридиламина электроны центрального атома азота делокализованы из-за сопряжения с ароматическими кольцами, в то время как в дипиколилаmine электронная плотность при атоме азота практически не меняется.

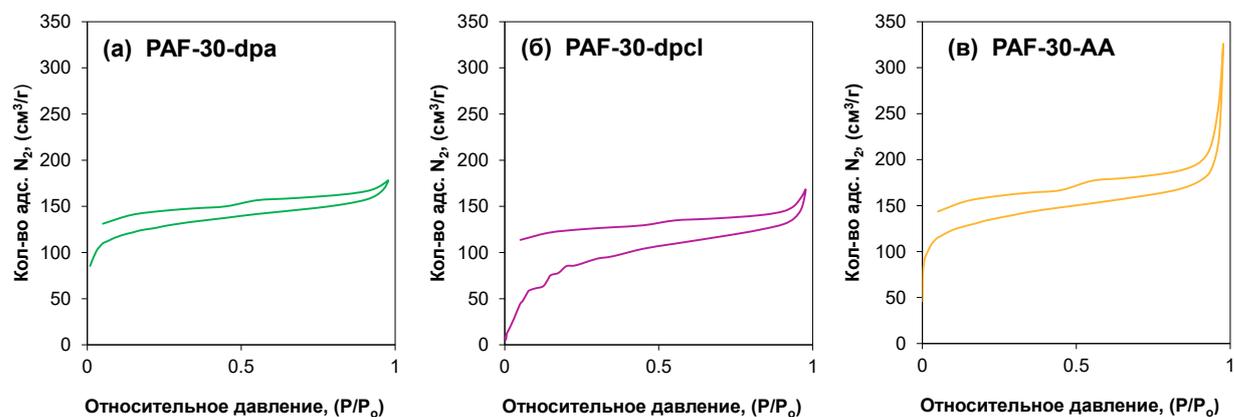


Рисунок 84. Изотермы адсорбции-десорбции азота для материалов: (а) PAF-30-dpa; (б) PAF-30-dpcl; (в) PAF-30-AA

Из-за низкого содержания хелатирующих групп в синтезированных материалах их ИК-спектры (рисунок 85) также практически не отличались друг от друга. В сравнении с исходным материалом PAF-30-CH₂Cl(I) наблюдалось практически полное исчезновение полосы поглощения в районе 1265 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям связи C-Cl. Также в ИК-спектре материала PAF-30-AA наблюдается возникновение новой полосы поглощения в районе 1698 см⁻¹, соответствующей колебанию связи C=O [221,222]. ИК-спектры материалов PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl похожи друг на друга и на спектр PAF-30-CH₂Cl(I), что не удивительно, учитывая близость структур пористого ароматического каркаса и вводимых аминов и низкое содержание последних.

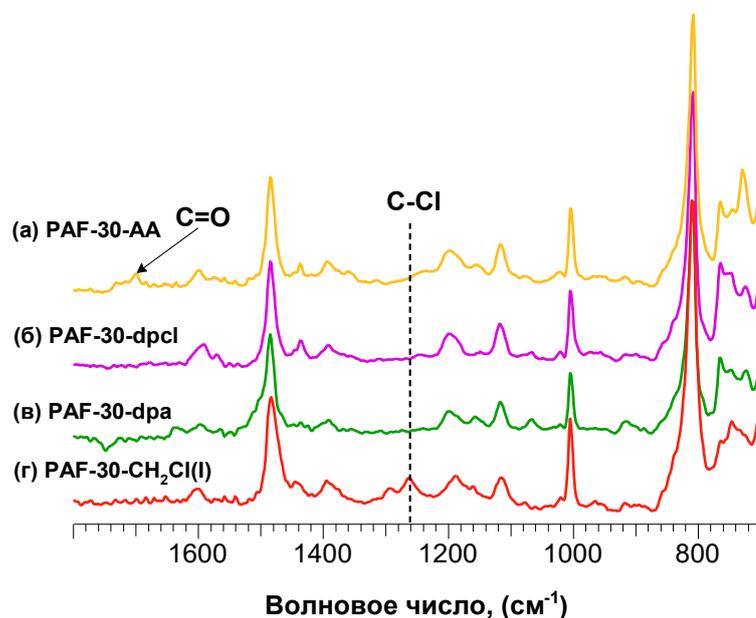


Рисунок 85. ИК спектры материалов: (а) PAF-30-AA; (б) PAF-30-dpcl; (в) PAF-30-dpa; (г) PAF-30-CH₂Cl(I)

Таким образом, доказательства введения 2,2'-дипиридиламина, ди-(2-пиколил)амина и ацетилаcetона, к сожалению, лишь косвенные: изменение элементного состава, исчезновение колебания связи C-Cl в ИК-спектрах материалов и в случае PAF-30-AA –

появление колебания связи при 1698 см^{-1} . Несмотря на это, данные материалы в дальнейшем были применены для закрепления молибдена, а полученные на их основе катализаторы испытаны в эпоксидировании олефинов.

Для введения в структуру PAF-30 основания Шиффа материал PAF-30-NH₂ обрабатывали раствором пиридин-2-карбоксальдегида (NPy) в толуоле (рисунок 86). 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 [223].

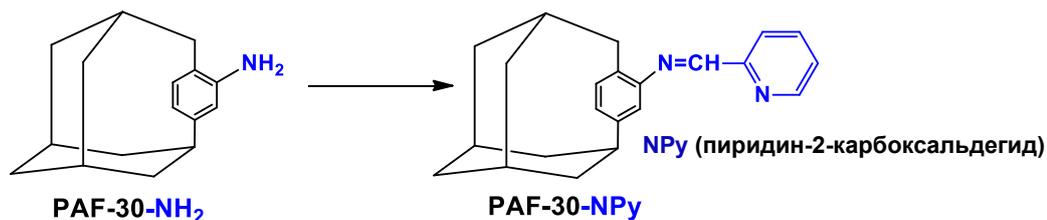


Рисунок 86. Схема получения материала PAF-30-NPy, функционализированного основанием Шиффа

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. После введения аминогрупп в структуру PAF-30 удельная площадь поверхности уменьшилась с 471 до 420 м²/г, а вклад в неё площади микропор увеличился с 47% до 60% (таблица 12). 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. Отметим, что несмотря на наличие на графике адсорбции азота гистерезиса (рисунок 87 (а)), материал нельзя отнести к мезопористым, поскольку данный гистерезис вызван затруднениями диффузии молекул азота из пор PAF-30-NPy, что наблюдается для материалов с частично заблокированными порами и порами небольшого размера (ультрамикропорами) [218]. Это предположение также подтверждается отсутствием схождения кривых адсорбции и десорбции даже при сверхнизких относительных давлениях $P/P_0 \approx 0.01$.

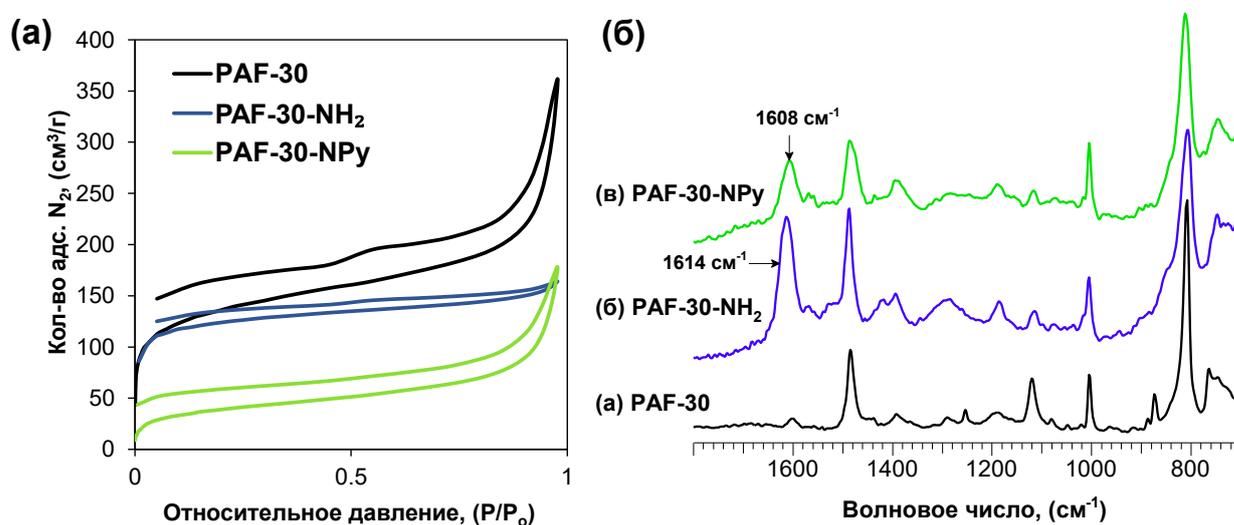
Наличие введенных функциональных групп доказывали также при помощи CHNS-элементного анализа и ИК-спектроскопии. Содержание азота в PAF-30-NPy увеличилось по сравнению с исходным PAF-30-NH₂ и составило 7.2 масс. %, что соответствует концентрации хелатирующих групп 2.6 ммоль/г. Это меньше, чем концентрация NH₂-групп в PAF-30-NH₂ (3.5 ммоль/г), исходя из чего можно сделать вывод, что не все аминогруппы вступили во взаимодействие с пиридин-2-карбоксальдегидом.

Таблица 12. Характеристики материалов PAF-30, PAF-30-NH₂ и PAF-30-NPy

Материал	Удельная площадь поверхности ($S_{БЭТ}$), м ² /г	Площадь микropор (S_{t-Plot}), м ² /г	Общий объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г	Содержание азота, 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

* Повторный анализ методом низкотемпературной адсорбции азота

На ИК-спектре материала PAF-30-NPy (рисунок 87 (б)) после модификации пиридин-2-карбокcальдегидом наблюдается смещение полосы поглощения, соответствующей аминогруппам до 1608 см⁻¹, что свидетельствует об образовании иминной связи [188,224]. Кроме того, в спектре отсутствует полоса поглощения в районе ~1710 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы “незакрепленного” пиридин-2-карбокcальдегида [225].

**Рисунок 87.** Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и ИК-спектры (б) материалов PAF-30, PAF-30-NH₂ и PAF-30-NPy

Получение молибденсодержащих катализаторов на основании полученных материалов проводили с помощью обработки носителя раствором MoO₂(асас)₂ в сухом толуоле. Синтезированные катализаторы были исследованы методами ИК спектроскопии, РФЭС, ПЭМ, а содержание молибдена определяли методами АЭС-ИСП и ААС.

ИК-спектры всех катализаторов содержат новые полосы поглощения в области 914 см⁻¹ и 956 см⁻¹, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям в фрагменте *цис*-MoO₂ [226], что подтверждает иммобилизацию комплекса молибдена (рисунок 88). Кроме того, в спектрах наблюдаются полосы поглощения в диапазоне 700 – 800 см⁻¹, характерные для колебаний связей Mo-O-Mo [227], что также говорит об образовании кластеров или наночастиц оксида молибдена внутри пор носителя. Наибольшее содержание молибдена наблюдается в катализаторах на основе исходного материала PAF-30-CH₂Cl(I)

(таблица 13). 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-NH₂ содержание металла оказалось ниже и составило 2.4 масс. %, что соответствует концентрации металла 0.250 ммоль/г.

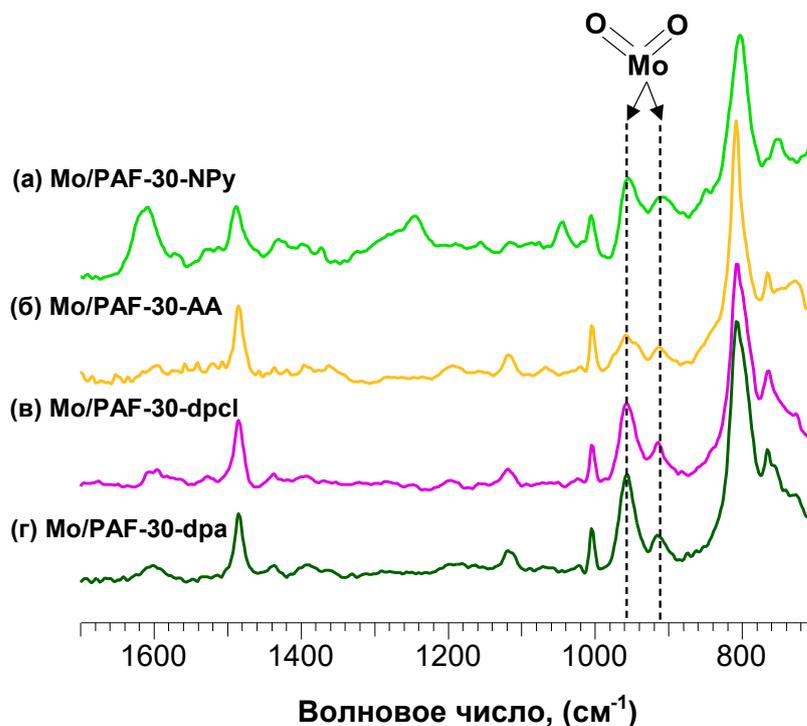


Рисунок 88. ИК спектры катализаторов: **(а)** Mo/PAF-30-NPy; **(б)** Mo/PAF-30-AA; **(в)** Mo/PAF-30-dpCl; **(г)** Mo/PAF-30-dpa

Для оценки валентного состояния металла катализаторы были исследованы методом РФЭС (таблица 13, рисунок 89). Согласно полученным данным, молибден во всех катализаторах находится в высшей степени окисления Mo^{+6} [228], при этом значения энергий связывания ниже, чем для комплекса $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ [229]. Это может быть обусловлено наличием координационных взаимодействий с хелатирующими группами.

Таблица 13. 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. %	Энергия связи, эВ	
		Mo ⁶⁺ , 3d _{3/2}	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

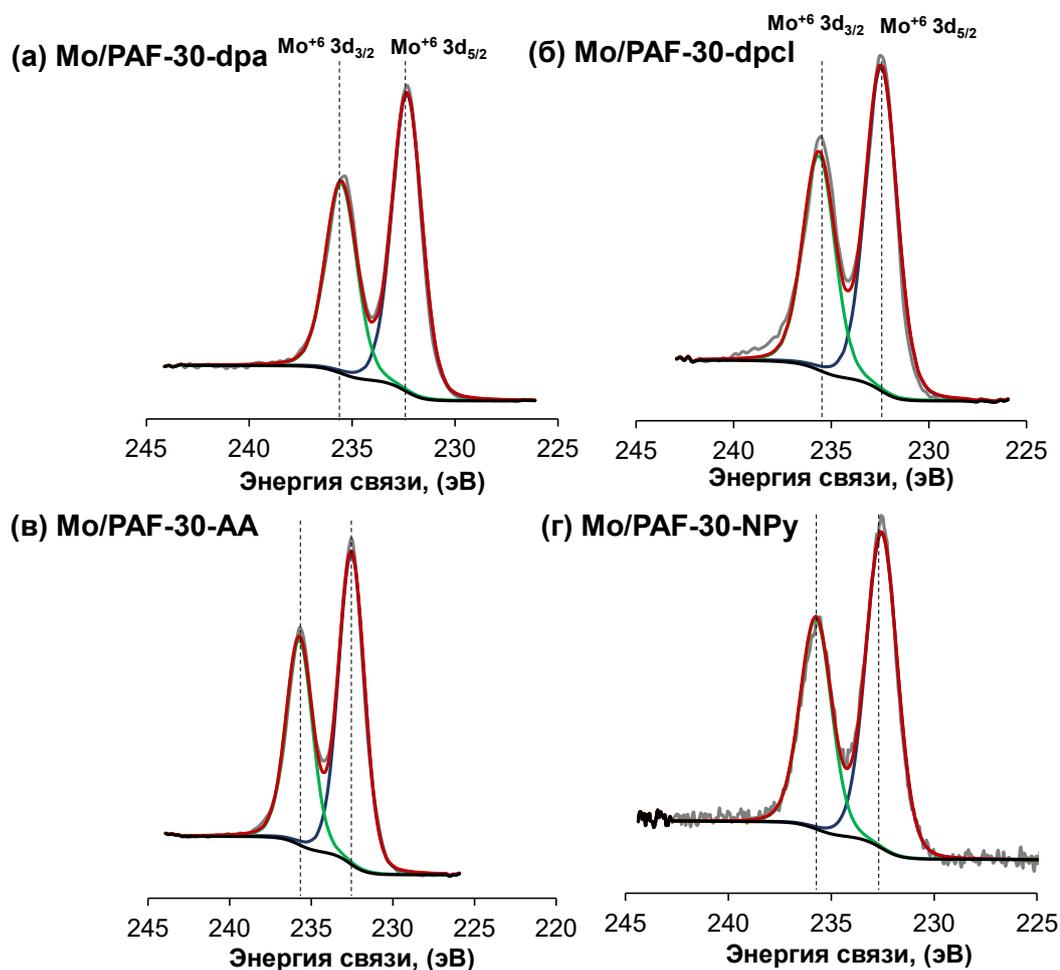


Рисунок 89. РФЭ спектры 3d-электронов молибдена: (а) Mo/PAF-30-dpa; (б) Mo/PAF-30-dpcl; (в) Mo/PAF-30-AA; (г) Mo/PAF-30-NPy

На микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 90) для катализаторов на основе материала PAF-30-CH₂Cl (I) можно наблюдать небольшие (1.5 – 2.5 нм) наночастицы, равномерно распределённые внутри пор материалов. Таким образом, лиганды в составе PAF способствуют диффузии MoO₂(асас)₂ и равномерному распределению комплекса по объёму носителя. Однако в процессе нанесения молибдена

происходит агломерация комплекса, и бóльшая часть молибдена находится в виде равномерно распределённых наночастиц внутри пор PAF-30. В то же время для катализатора Mo/PAF-30-NPy посторонние фазы не были обнаружены отсутствуют, что может свидетельствовать о том, что более высокое содержание функциональных групп способствует более равномерному распределению металла по объёму носителя.

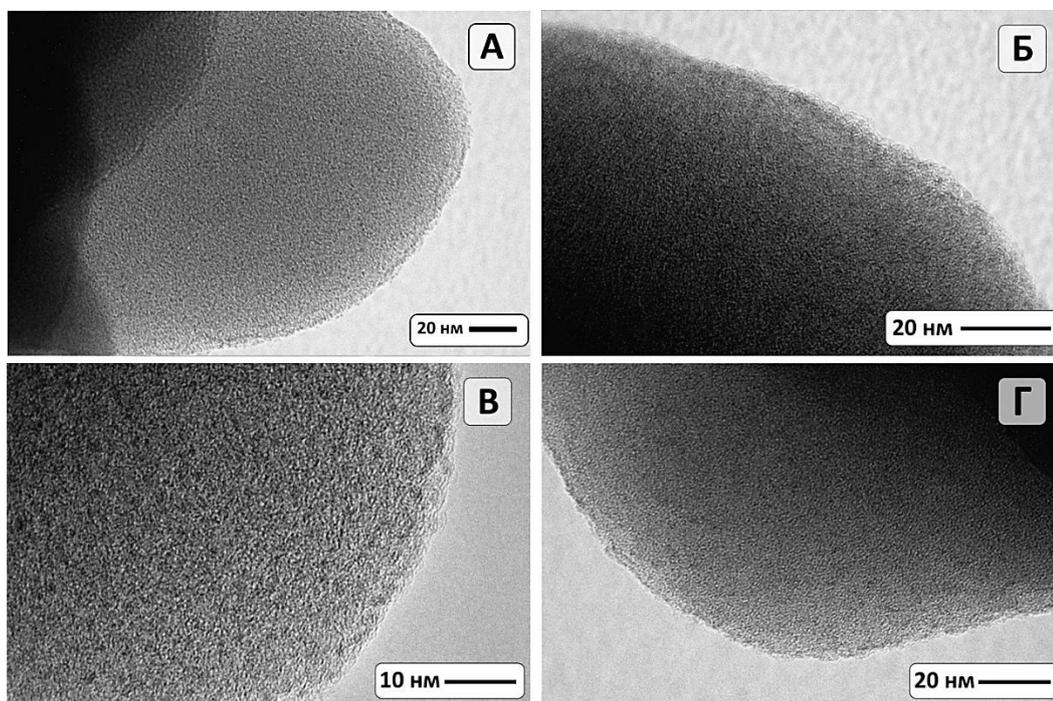
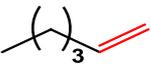
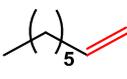
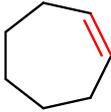
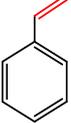
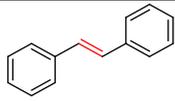


Рисунок 90. ПЭМ катализаторов Mo/PAF-30-NPy (а); Mo/PAF-30-dpa (б); Mo/PAF-30-dpcl (в); Mo/PAF-30-AA (г)

Полученные катализаторы были исследованы в одинаковых условиях в реакции эпоксирирования олефинов (таблица 14). Все катализаторы продемонстрировали высокую активность, причем наибольшая конверсия субстрата и селективность образования эпоксида 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 эпоксиду 91-95%), а циклогептена - 82-87% (селективность по эпоксиду 94-98%). Конверсия олефинов на катализаторе Mo/PAF-30-NPy была существенно меньше: 49% для циклогексена и 42% для циклогептена (селективности по эпоксидам – 97 и 92% соответственно), что связано с существенно меньшим содержанием металла в данном катализаторе. В то же время при окислении терминальных алкенов конверсия субстрата эпоксида 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 эпоксирирования обнаружено не было. При эпоксирировании стирола продукты реакции содержат, помимо целевого оксида стирола, бензальдегид, образующийся в результате радикального окисления субстрата. В случае

транс-стильбена селективность образования эпоксида превышала 91%, однако конверсия субстрата была менее 30%, что, вероятно, обусловлено стерическими затруднениями при диффузии молекулы субстрата внутри пор катализатора и её взаимодействии с активным центром катализатора. Полученные результаты согласуются с ранее описанным механизмом реакции эпоксидирования [38], в соответствии с которым бóльшая электронная плотность на двойной связи способствует повышению реакционной способности эпоксида.

Таблица 14. Состав продуктов эпоксидирования непредельных соединений на молибденовых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов

Субстрат		Mo/PAF-30- <i>dpa</i>	Mo/PAF-30- <i>dpcl</i>	Mo/PAF-30- <i>AA</i>	Mo/PAF-30- <i>NPu</i>
 (б)	конверсия	28 %	25 %	29 %	15 %
	селективность ^(а)	79 %	82 %	85 %	85 %
	конверсия	23 %	22 %	25 %	12 %
	селективность	88 %	89 %	85 %	86 %
	конверсия	91 %	90 %	95 %	49 %
	селективность	95 %	93 %	91 %	97 %
	конверсия	86 %	82 %	87 %	42 %
	селективность	94 %	98 %	96 %	92 %
	конверсия	15%	15%	17%	28 %
	селективность	63%	55%	46%	63 %
	конверсия	23%	21%	27%	10 %
	селективность	95%	98%	98%	91 %

Условия реакции: Циклогексен (0.2 мл, 2 ммоль); ТБГП (0.4 мл, 3 ммоль); 1,2-дихлорэтан (4 мл); катализатор (5 мг); 80 °С; 3 ч;

^аСелективность по эпоксиду;

^бТемпература реакции 60 °С

Для исследования гетерогенности катализаторов был проведён тест на горячее фильтрование, позволяющий оценить вклад вымываемого с поверхности носителя металла в конверсию субстрата. Для этого эпоксидирование циклогексена провели повторно, и после 1 ч реакции катализатор отделили от реакционной смеси фильтрованием и продолжили реакции без него (рисунок 91). В случае катализаторов Mo/PAF-30-*dpa*, Mo/PAF-30-*dpcl* и Mo/PAF-30-*AA*, в которых содержание молибден более 9 масс. %, реакция продолжается, хотя скорость процесса существенно ниже, чем в присутствии гетерогенных катализаторов. Тем временем, после отделения катализатора Mo/PAF-30-

NPу, в случае которого содержание металла составляло 2.4 масс. %, реакция прекращалась полностью, что говорит о протекании реакции только в присутствии гетерогенного катализатора.

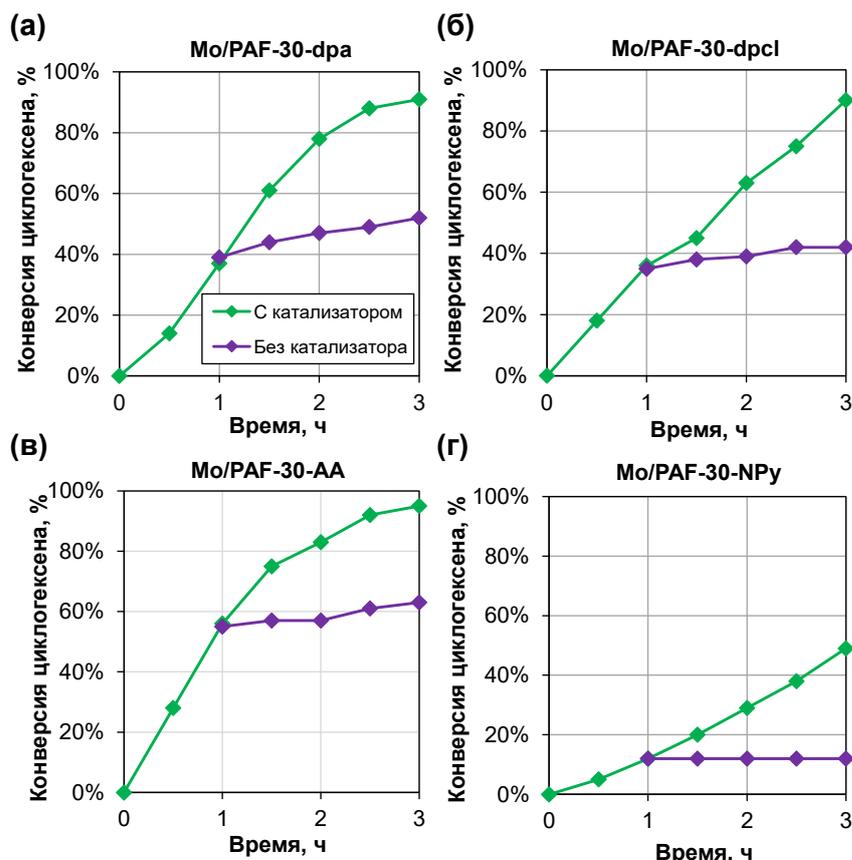


Рисунок 91. Кинетика эпоксирирования циклогексена и отделение катализатора: (а) Mo/PAF-30-dpa-Mo; (б) Mo/PAF-30-dpcl; (в) Mo/PAF-30-AA; (г) Mo/PAF-30-NPу. Условия реакции: Циклогексен (0.2 мл, 2 ммоль); ТБГП (0.4 мл, 3 ммоль); 1,2-дихлорэтан (4 мл); катализатор (5 мг); 80 °С

Также была исследована возможность повторного использования катализаторов на примере эпоксирирования циклогексена (рисунок 92). Катализаторы Mo/PAF-30-dpa, Mo/PAF-30-dpcl и Mo/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 Mo/PAF-30-NPу проявил высокую стабильность: конверсия циклогексена сохранялась на уровне 45 – 50%, что говорит о сохранении им каталитической активности.

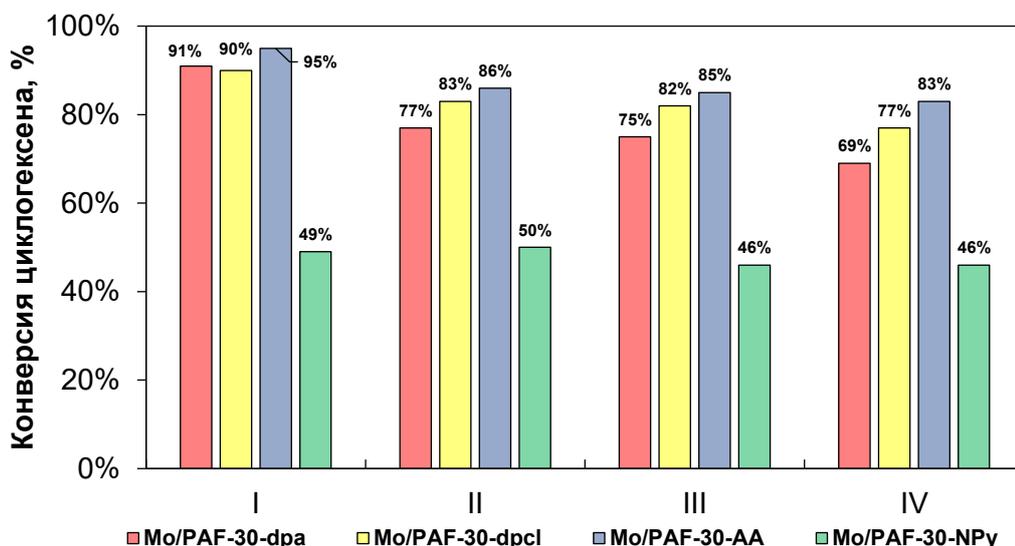


Рисунок 92. Повторное использование Mo/PAF-30-dpa, Mo/PAF-30-dpcl-Mo, Mo/PAF-30-AA, Mo/PAF-30-NPy в эпоксирировании циклогексена. *Условия реакции:* Циклогексен (0.2 мл, 2 ммоль); ТБГП (0.4 мл, 3 ммоль); 1,2-дихлорэтан (4 мл); катализатор (5 мг); 80 °С; 3ч

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

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

Эпоксиды находят широкое применение в синтезе лекарственных препаратов, природных молекул и их структурных аналогов, лактонов, пластификаторов, растворителей, поверхностно-активных соединений и полимерных материалов [230]. Карбоксилирование эпоксидов позволяет получать циклические карбонаты и поликарбонаты – промышленно важные соединения, применяемые в качестве электролитов для Li-Ion аккумуляторов и материалов для изготовления широкого спектра товаров бытового назначения. Кроме того, данная реакция важна с точки зрения реализации концепций «зелёной» химии и перехода к низкоуглеродной экономике, утверждённой распоряжениями Правительства и указами Президента Российской Федерации.

В том случае, когда основным продуктом карбоксилирования эпоксидов – циклический карбонат, реакцию часто называют циклоприсоединением диоксида углерода к эпоксидам. Данная реакция требует наличия катализатора, обеспечивающего активацию молекул одного из участников реакции (диоксида углерода и эпоксида) с последующим присоединением молекул второго участника реакции (рисунок 93). Так, активация молекул эпоксидов (каталитический путь А) происходит путём раскрытия эпоксидного цикла нуклеофилами, например, галогенид-ионами (Cl^- , Br^- , I^-) или азотсодержащими соединениями с неподеленной парой электронов (имидазол, амины). При этом требуется стабилизировать образующийся в ходе раскрытия эпоксидного цикла отрицательно заряженный атом кислорода, для чего применяют четвертичные аммониевые катионы [231–233], доноры водородных связей (ДВС) [232,234,235] или кислоты [236–238]. ДВС и кислоты Льюиса, кроме того, могут взаимодействовать с атомом кислорода в исходной молекуле эпоксида, увеличивая электрофильность атомов углерода в эпоксидном цикле и облегчая его дальнейшее раскрытие нуклеофилами (рисунок 93 (б)).

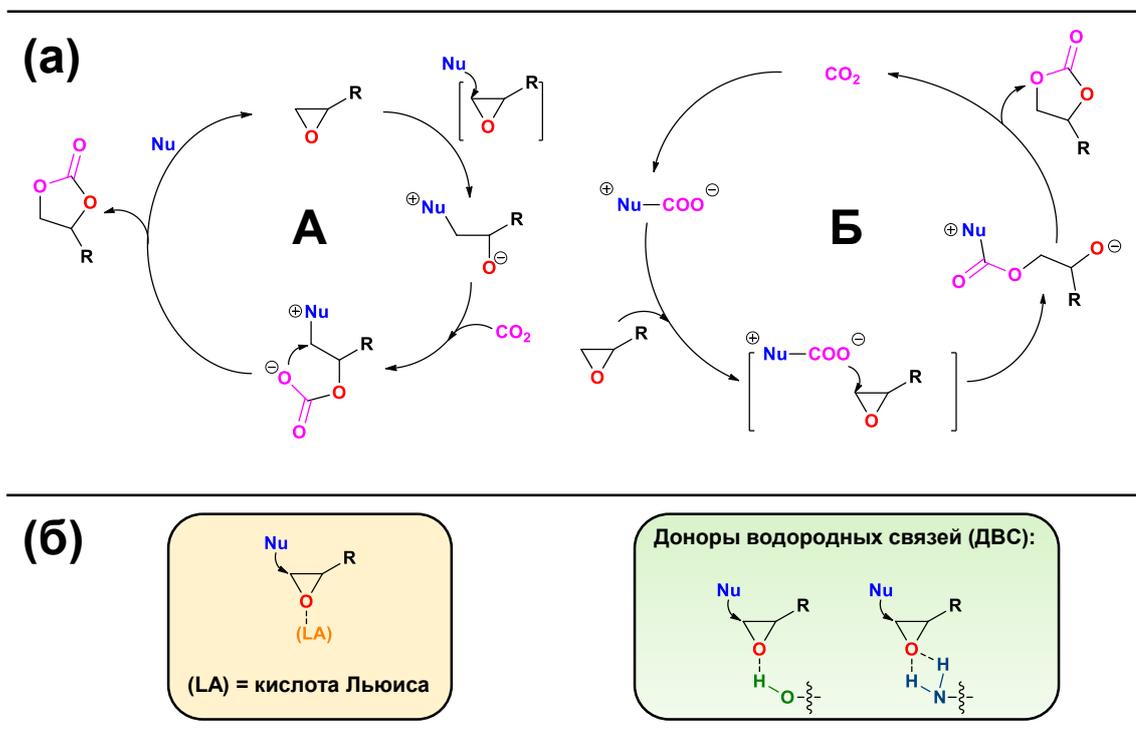


Рисунок 93. (а) Различные пути активации субстратов в реакции циклоприсоединения диоксида углерода; (б) Активация эпоксидов с помощью доноров водородных связей (ДВС) и кислот Льюиса [239,240]

Активация молекул диоксида углерода (каталитический путь Б) происходит путём химического связывания его молекул нуклеофилами с образованием соответствующих анионных аддуктов [241], которые далее участвуют в раскрытии оксиранового кольца (рисунок 93 (а)). Подобная активация происходит, например, под действием бетаинов [242], N-гетероциклических карбенов [243], органических оснований [244]. Кроме того, возможно совмещение каталитических путей А и Б, при котором происходит активация молекулы эпоксида и дальнейшее раскрытие эпоксидного цикла химически связанной молекулой диоксида углерода [245].

Крайне перспективной задачей стоит разработка гетерогенных каталитических систем, позволяющих осуществить тандемный процесс эпоксирирования олефина с дальнейшим присоединением диоксида углерода к образующейся молекуле эпоксида. [246–248]. Для этого можно применять как катализаторы, совмещающие в своей структуре активные центры для обоих типов реакции, так и физическую смесь катализаторов эпоксирирования и циклоприсоединения CO_2 . В рамках данной работы нами был выбран второй вариант проведения тандемного процесса, поэтому данный подраздел посвящен синтезу и изучению характеристик катализаторов циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам и оценке возможности проведения тандемного процесса с применением синтезированных катализаторов.

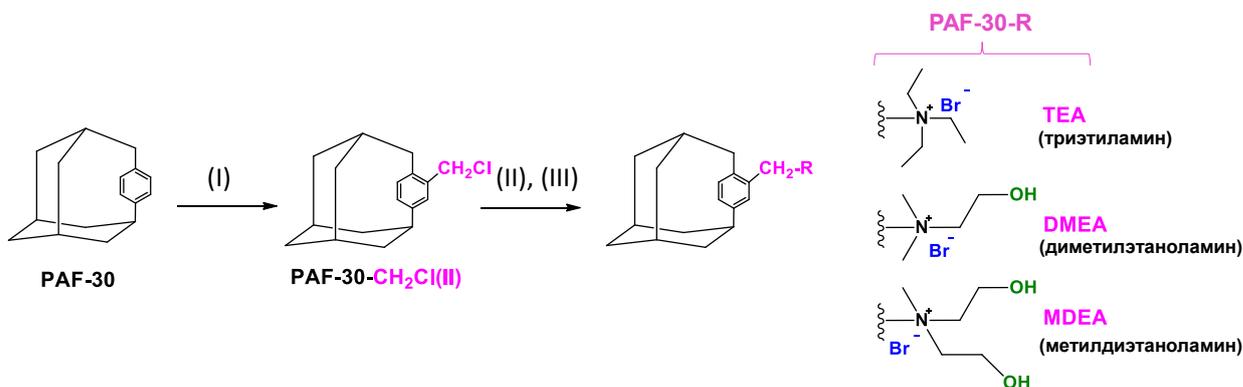


Рисунок 94. Модификация материала PAF-30 третичными аминами триэтаноломином (TEA), диметилэтаноломином (DMEA) и метилдиэтаноломинами (MDEA): **(I)** $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$, SOCl_2 , SnCl_4 , $10\text{--}15^\circ\text{C}$; **(II)** триэтиламин/диметилэтанолламин/метилдиэтанолламин, 1,4-диоксан, KI , 60°C ; **(III)** 0.5 M HBr

В качестве катализаторов циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам нами были выбраны бромиды четвертичного аммония, привитые к поверхности пористых ароматических каркасов. Для введения четвертичных аминов в структуру PAF-30 первоначально осуществляли модификацию хлорметильными группами ($-\text{CH}_2\text{Cl}$). Для этой цели использовался альтернативный метод, отличающийся от ранее описанного в работе: исходный материал PAF-30 подвергали обработке смесью метилаля $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ и тионилхлорида SOCl_2 в присутствии четыреххлористого олова SnCl_4 . Образующийся в результате *in situ* хлорметилметиловый эфир $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ под действием кислоты Льюиса алкилировал носитель, в результате чего образовывался хлорметилированный материал PAF-30- CH_2Cl (II).

На следующем этапе полученный материал PAF-30- CH_2Cl (II) подвергали обработкой растворами аминов в диоксане, после чего проводили ионный обмен аниона Cl^- на Br^- (рисунок 94). В качестве аминов были использованы триэтиламин, традиционно используемый для синтеза гетерогенных катализаторов циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам [232], а также диметилэтанолламин и метилдиэтанолламин. Указанные этаноламины способны за счёт наличия гидроксо-групп в их структуре активировать молекулу эпоксида, а также хемосорбировать диоксид углерода, что делает катализаторы на их основе потенциально более активными. Полученные катализаторы — PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA — были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, адсорбции углекислого газа, инфракрасной спектроскопии, элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Текстурные характеристики материалов PAF-30, PAF-30- CH_2Cl (II), PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA представлены в таблице 15. Модификация PAF-30 хлорметильными группами привела к увеличению площади поверхности с $483\text{ м}^2/\text{г}$ до $530\text{ м}^2/\text{г}$, а площади микропор — с $239\text{ м}^2/\text{г}$ до $300\text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшая модификация

PAF-30-CH₂Cl (II) триэтиламиноном 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 диметилэтанолamina 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 гидроксильными группами диметилэтанолamina внутри пор, что препятствует адсорбции азота. Кроме того, содержание азота в данном материале выше, чем в PAF-30-TEA (таблица 15), что может способствовать большей блокировке пор. Еще более выраженное уменьшение текстурных характеристик наблюдалось в случае материала PAF-30-MDEA. Площадь поверхности для материала, модифицированного метилдиэтанолamina, 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 15. 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

<i>Материал</i>	<i>Площадь поверхности (S_{БЭТ}), м²/г</i>	<i>Площадь микропор (S_{I-Plot}), м²/г</i>	<i>Общий объем пор (V_{пор}), см³/г</i>	<i>Содержание Cl, N, Br, масс.%</i>
<i>PAF-30</i>	483	239	0.28	-
<i>PAF-30-CH₂Cl(II)</i>	530	300	0.29	3.9 (Cl)
<i>PAF-30-TEA</i>	443	292	0.24	1.1 (N) 11.9 (Br)
<i>PAF-30-DMEA</i>	55	13	0.04	1.9 (N) 13.7 (Br)
<i>PAF-30-MDEA</i>	11	4	0.01	1.9 (N) 13.7 (Br)

Изотермы адсорбции азота и углекислого газа для материала PAF-30 и катализаторов PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA представлены на рисунках 95 (а, б) соответственно. Адсорбция азота протекала типичным для PAF образом: резкое поглощение адсорбции в области низких давлений, наличие незакрытого гистерезиса между петлями адсорбции и десорбции. Внешний вид изотерм адсорбции диоксида углерода для всех материалов идентичен и соответствует I типу по классификации IUPAC. Все материалы продемонстрировали высокую адсорбционную емкость для углекислого

газа, которая составила 37 см³/г, 35 см³/г, 32 см³/г и 24 см³/г для материалов PAF-30, PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA соответственно.

В то же время при сравнении изотерм адсорбции азота (рисунок 95 (а)) и углекислого газа (рисунок 95 (б)) обнаружены значительные различия в характере адсорбции данных газов в случае материалов PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA. Это различие, вероятно, обусловлено хемосорбцией CO₂ на функциональных группах, закрепленных на поверхности данных материалов. Так, CO₂ могут образовывать водородные связи с гидроксильными группами привитыми на поверхности катализаторов, таких как PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA. Например, для PAF-30-DMEA в области низких давлений ($P/P_0 < 0.1$) наблюдается наиболее резкий рост адсорбции углекислого газа по сравнению с другими катализаторами и исходным материалом PAF-30. Этот эффект может быть обусловлен активным заполнением микропор благодаря взаимодействиям молекул CO₂ с гидроксильными и аммониевыми группами на поверхности материала [249]. В отличие от адсорбции азота, адсорбция углекислого газа остаётся сравнительно высокой и для материала PAF-30-MDEA, несмотря на наличие объёмных метилдиэтаноламинных групп. Это явление может быть объяснено двумя факторами: образованием водородных связей между молекулами CO₂ и функциональными группами, а также лучшим проникновением молекул углекислого газа в микропоры.

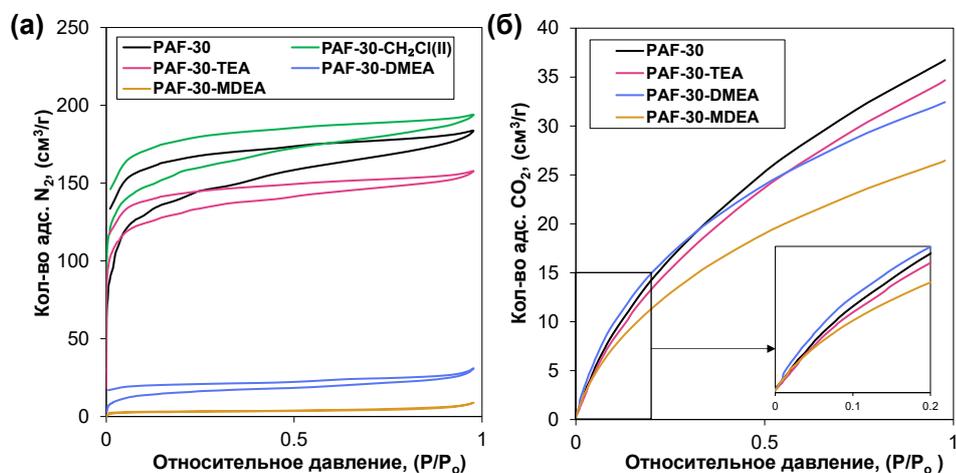


Рисунок 95. (а) Изотермы адсорбции-десорбции азота (77 К) для материалов PAF-30, PAF-30-CH₂Cl (II), PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA; (б) Изотермы адсорбции углекислого газа (273 К) для материалов PAF-30, PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA

Введение хлорметильных групп в структуру PAF-30, а также дальнейшую модификацию PAF-30-CH₂Cl (II) третичными аминами подтверждали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа (рисунок 96, таблица 15). При модификации материала PAF-30 хлорметильными группами в спектре появилась новая полоса поглощения низкой интенсивности при 1263 см⁻¹, которая соответствует валентным

колебаниям связи C-Cl [217]. Содержание хлора, определённое методом элементного анализа, составило 3.9 масс. %. После последующей модификации материала PAF-30-CH₂Cl (II) третичными аминами полоса при 1263 см⁻¹ исчезла, что свидетельствует об успешном замещении хлорметильных групп. Спектры катализаторов PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA демонстрировали лишь незначительные изменения, и новые полосы поглощения, появившиеся в результате модификации, имели низкую интенсивность. Однако, в материалах PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA наблюдалось появление широкой полосы поглощения в области 3000-3600 см⁻¹, что можно отнести к валентным колебаниям гидроксильной группы.

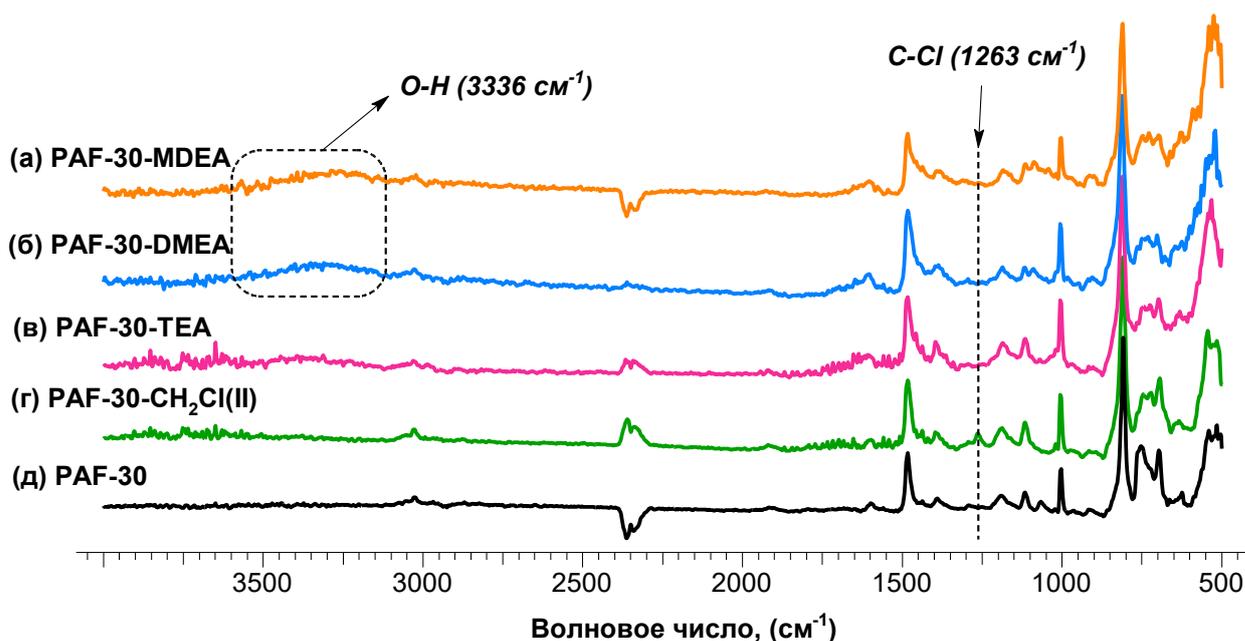


Рисунок 96. ИК-спектры материалов: **(а)** PAF-30-MDEA; **(б)** PAF-30-DMEA; **(в)** PAF-30-TEA; **(г)** PAF-30-CH₂Cl; **(д)** PAF-30

РФЭ спектры высокого разрешения линии N 1s для всех катализаторов содержат два компонента: один соответствует четвертичным аммониевым группам (401.9 – 402.3 эВ) [250], а другой - третичным аминам (399.6 – 399.7 эВ) (рисунок 97) [251,252]. Наличие третичных аминов, вероятно, может быть связано с разложением привитых четвертичных аммониевых солей в основной среде по реакции Гоффмана во время синтеза последних [253,254].

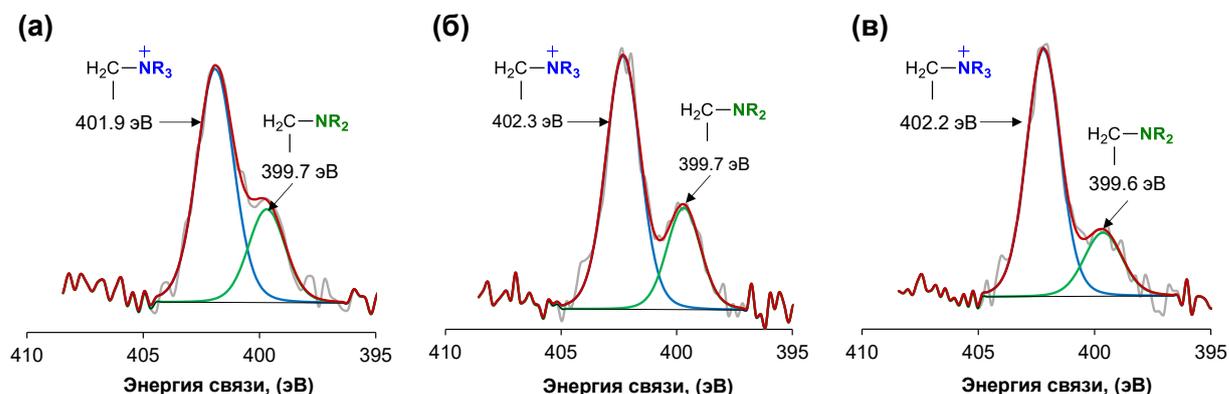


Рисунок 97. Рентгеновские фотоэлектронные спектры линии N 1s для катализаторов: **(а)** PAF-30-TEA; **(б)** PAF-30-DMEA; **(в)** PAF-30-MDEA

Синтезированные катализаторы PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA были исследованы в реакции циклоприсоединения CO₂ к различным эпоксидам. Подбор оптимальных условий проводили на примере эпихлоргидрина (ЭХГ) с использованием катализатора PAF-30-TEA (рисунок 98) в отсутствие растворителя. Стоит отметить, что селективность по целевому продукту - карбонату эпихлоргидрина (ЭХГК) - составляла 100%, а в отсутствие катализатора, а также при использовании в качестве катализатора исходного носителя PAF-30 или хлорметирированного материала (PAF-30-CH₂Cl (II)), образование продуктов реакции практически не наблюдалось (выход ЭХГК < 2%).

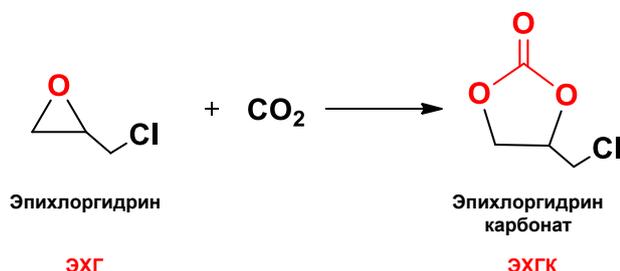


Рисунок 98. Циклоприсоединение CO₂ к эпихлоргидрину.

Влияние давления диоксида углерода на конверсию ЭХГ изучали в диапазоне давлений 5-20 атм (рисунок 99). С увеличением давления с 5 до 10 атм конверсия субстрата вначале линейно возрастает с 12 до 37 %, а при дальнейшем увеличении выше 10 атм выходит на плато и составляет около 37-39%. Поскольку растворимость газа при постоянной температуре в общем случае увеличивается с ростом давления (оставим за рамками работы рассуждение о применимости закона Генри), то с увеличением давления происходит и увеличение концентрации растворённого диоксида углерода в ЭХГ. При низких давлениях диоксида углерода реакция, по всей видимости, протекает в диффузионном режиме, а при давлении 10 атм и выше – в кинетическом. Таким образом, оптимальным давлением можно считать 10 атм, и дальнейшие исследования проводились при данном давлении.

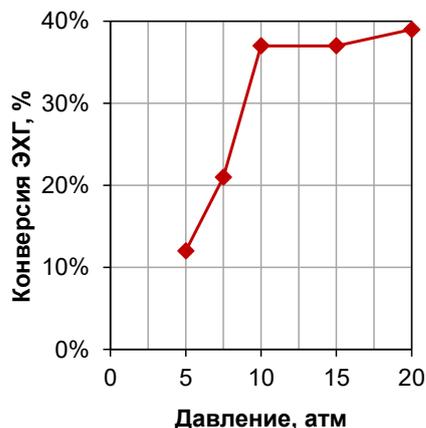


Рисунок 99. Циклоприсоединение CO_2 к ЭХГ без растворителя с использованием катализатора PAF-30-TEA при различных давлениях диоксида углерода. Условия реакции: ЭХГ (0.5 мл, 4.5 ммоль); PAF-30-TEA (10 мг); 100 °С; 4 ч

Также была изучена кинетика реакции циклоприсоединения диоксида углерода в температурном диапазоне 90-110 °С. Как следует из данных, представленных на рисунке 100, повышение температуры существенно ускоряет скорость протекания реакции и конверсию субстрата. Так, увеличение температуры с 90 °С до 110 °С приводит к росту выхода ЭХГ с 31% до 72% за 6 ч; также при всех температурах наблюдается линейная зависимость конверсии ЭХГ от времени реакции в диапазоне конверсий 0-40%, что говорит о близком к нулю порядку реакции по одному или нескольким из реагентов. Небольшое отклонение кривой накопления продукта при температуре 110 °С от линейного вида при 4-6 ч может объясняться как уменьшением концентрации субстрата, так и возможной адсорбцией продуктов реакции на поверхности катализатора, блокирующих активные центры для непрореагировавших молекул ЭХГ. Поскольку наибольший выход продукта был получен при температуре 110 °С, дальнейшие эксперименты проводили при данной температуре.

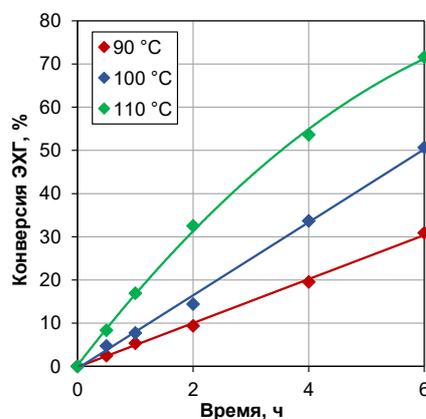
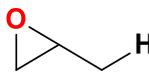
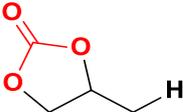
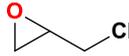
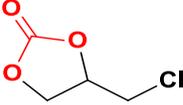
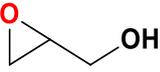
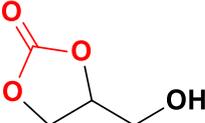
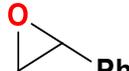
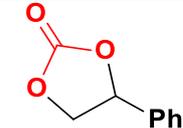
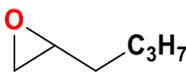
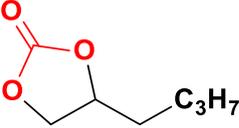
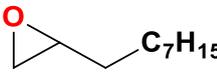
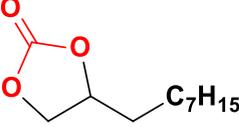
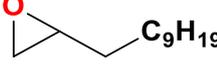
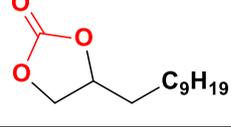
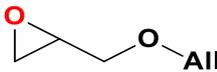
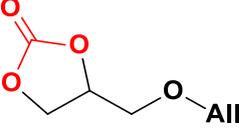
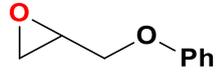
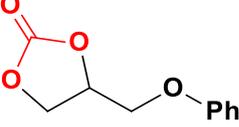


Рисунок 100. Кинетические кривые циклоприсоединения CO_2 к ЭХГ с использованием катализатора PAF-30-TEA. Условия реакции: ЭХГ (0.5 мл, 4.5 ммоль); PAF-30-TEA (10 мг); CO_2 (10 атм)

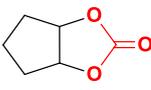
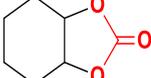
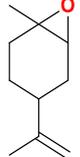
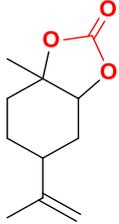
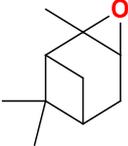
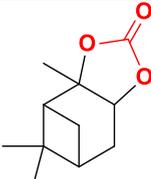
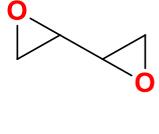
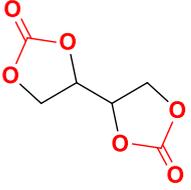
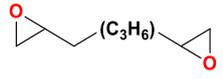
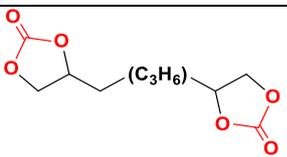
Синтезированные катализаторы PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA были испытаны в реакции циклоприсоединения диоксида углерода к широкому ряду субстратов – терминальных эпоксидов (глицидол, пропилен оксид, стирол оксид, 1,2-эпоксигексан, 1,2-эпоксидекан, 1,2-эпоксидодекан, аллилглицидиловый и фенилглицидиловый 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-диэпоксиоктан и 1,3-бутадиендиэпоксид (таблицы 16, 17).

Таблица 16. Циклоприсоединение CO₂ к терминальным эпоксидам с использованием катализаторов PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA

Эпоксид	Продукт	Конверсия, %					
		PAF-30-TEA	PAF-30-DMEA	PAF-30-MDEA			
		49	72	58	100	100	100
		54	71	57	100	100	100
		69	80	78	100	100	100
		14	30	26	100	100	100
		25	33	33	100	100	100
		2	6	9	100	100	100
		9	3	10	100	100	100
		36	43	38	92	98	97
		37	52	50	100	100	100

Условия реакции: Субстрат (4.5 ммоль); катализатор (10 мг); CO₂ (10 атм); 110 °С; 4 ч

Таблица 17. Циклоприсоединение CO₂ к внутренним эпоксидам и диэпоксидам с использованием катализаторов PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA

	Эпоксид	Продукт	Конверсия, %			Селективность, %		
			PAF-30-TEA	PAF-30-DMEA	PAF-30-MDEA	PAF-30-TEA	PAF-30-DMEA	PAF-30-MDEA
Внутренние эпоксида ^а			1			59		
			7			79		
			9			86		
			<1			69		
			9			76		
			5			81		
			<1			100		
			2			100		
			2			100		
			<1			100		
			3			100		
			2			100		
Диэпоксида ^б			18			90		
			44			86		
			34			80		
			19			96		
			27			97		
			28			98		

Условия реакции: Субстрат (4.5 ммоль); катализатор (10 мг); CO₂ (10 атм); 110 °С; ^а8 ч; ^б4 ч

Все катализаторы проявили высокую активность в циклоприсоединении CO₂ 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 алкилэпоксилов с общей формулой C_nH_{2n+1}-CH₂(C₂H₃O) 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 (децен-1-оксид). Во-вторых, реакционная способность эпоксилов коррелирует с электроноакцепторными свойствами заместителей, что наиболее четко наблюдается в ряду замещенных пропиленоксилов с общей формулой R-CH₂(C₂H₃O): при R=H (пропиленоксид) конверсия на PAF-30-TEA составляет 49 %, при R=Cl (эпихлоргидрин) –

54 %, а при R=ОН (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 эпоксида 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 (таблица 17). 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 – гидроксо-групп привитых этаноламинов – в составе катализаторов. Основываясь на описанных в литературе примерах, нами был предложен механизм реакции, приведённый на рисунке 101 и включающий несколько ключевых стадий. На первом этапе происходит активация эпоксида через образование водородных связей между кислородом эпоксидного кольца и протоном гидроксильной группы катализатора, что снижает энергетический барьер для раскрытия кольца. Нуклеофильный бромид-ион (Br^-), входящий в состав катализатора, атакует менее стерически затруднённый углерод эпоксидного кольца, приводя к его раскрытию и образованию алкоксид-аниона (R-O^-). Параллельно гидроксильная группа катализатора взаимодействует с молекулой CO_2 , активируя её посредством поляризации и делая углерод атом более электрофильным. Взаимодействие алкоксид-аниона с активированным CO_2 приводит к образованию промежуточного алкоксикарбонатного аниона (R-OCO_2^-). На завершающей стадии происходит внутримолекулярная атака карбонатной группы на второй углерод эпоксида, что приводит к замыканию цикла и образованию стабильного циклического карбоната. Гидроксильная группа катализатора играет важную роль в стабилизации переходных состояний за счёт водородных связей, обеспечивая высокую селективность и эффективность процесса.

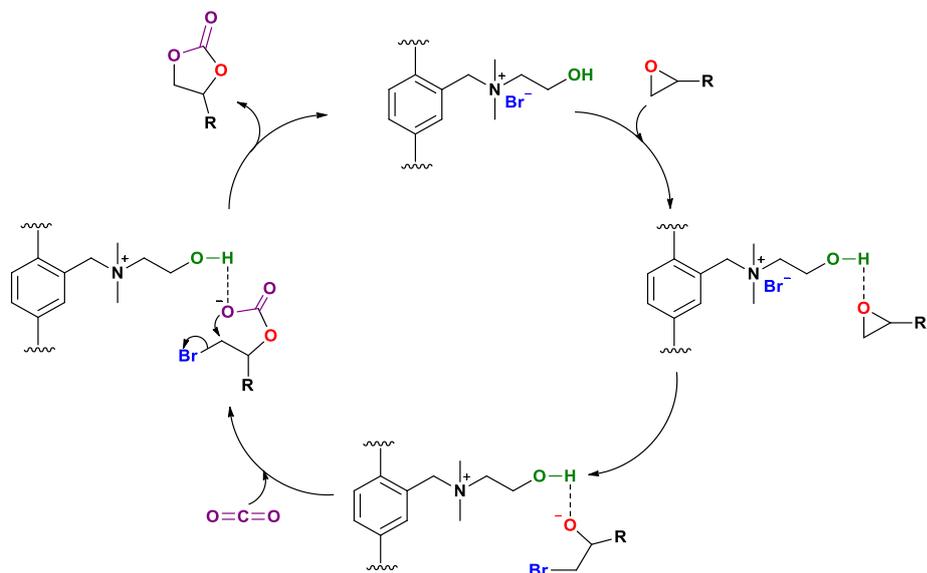


Рисунок 101. Предполагаемый механизм реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам с использованием катализатора PAF-30-DMEA

Для оценки стабильности катализаторы PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA были последовательно испытаны в 5 циклах реакции. После каждого цикла катализатор отделяли от реакционной смеси и промывали ТГФ (10 мл \times 3), чтобы удалить остатки непрореагировавшего субстрата и продукта. Затем катализатор сушили при пониженном давлении и температуре 60 °С в течение 6 ч, после чего его повторно использовали в реакции циклоприсоединения CO_2 к ЭХГ (рисунок 102). Как видно из рисунка для катализаторов PAF-30-TEA и PAF-30-DMEA наблюдается последовательное снижение активности, которое может быть связано с образованием внутри пор катализаторов невымываемых олигокарбонатов, а также с потерями катализатора при выделении. В случае катализатора PAF-30-MDEA, обладающего наименьшим значением удельной площади поверхности, происходит резкое падение активности катализатора, что можно объяснить блокировкой пор материала продуктами реакции.

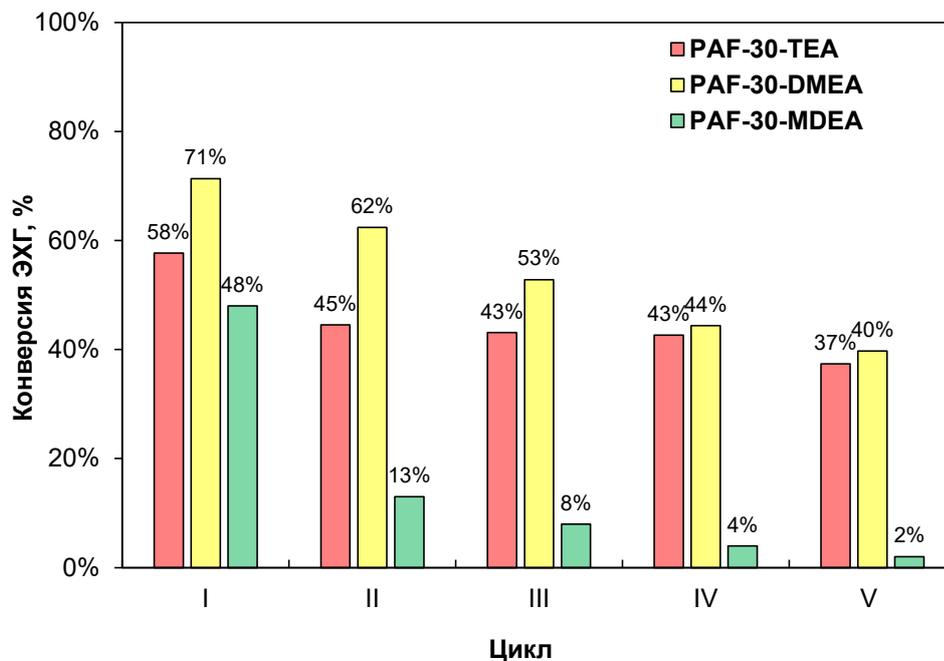


Рисунок 102. Повторное использование катализаторов PAF-30-TEA, PAF-30-DMEA и PAF-30-MDEA в реакции циклоприсоединения CO₂ к ЭХГ. Условия реакции: ЭХГ (0.5 мл, 4.5 ммоль); катализатор (10 мг); CO₂ (10 атм); 110 °С; 4 ч

Для проверки данной гипотезы катализаторы после 5 цикла были выделены, промыты ТГФ (10 мл×3), высушены при пониженном давлении при температуре 60°С в течение 6 ч, и далее исследованы при помощи ИК-спектроскопии (рисунок 103). Как видно из рисунка 103, во всех случаях наблюдаются интенсивные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы (C=O) в области 1800 см⁻¹ – 1750 см⁻¹, что характерно для циклических карбонатов, а также возможных продуктов сополимеризации [255–257]. Этот факт свидетельствует об адсорбции продуктов реакции в порах носителя, что может приводить к блокировке активных центров катализатора и затруднению доступа молекул субстрата в последующих циклах. Кроме того, во всех спектрах также наблюдаются полосы поглощения в области 1247 см⁻¹, 1165 см⁻¹, 1058 см⁻¹ и 946 см⁻¹, которые характерны, как для исходного эпоксида, так и для образующегося циклического карбоната [258–260].

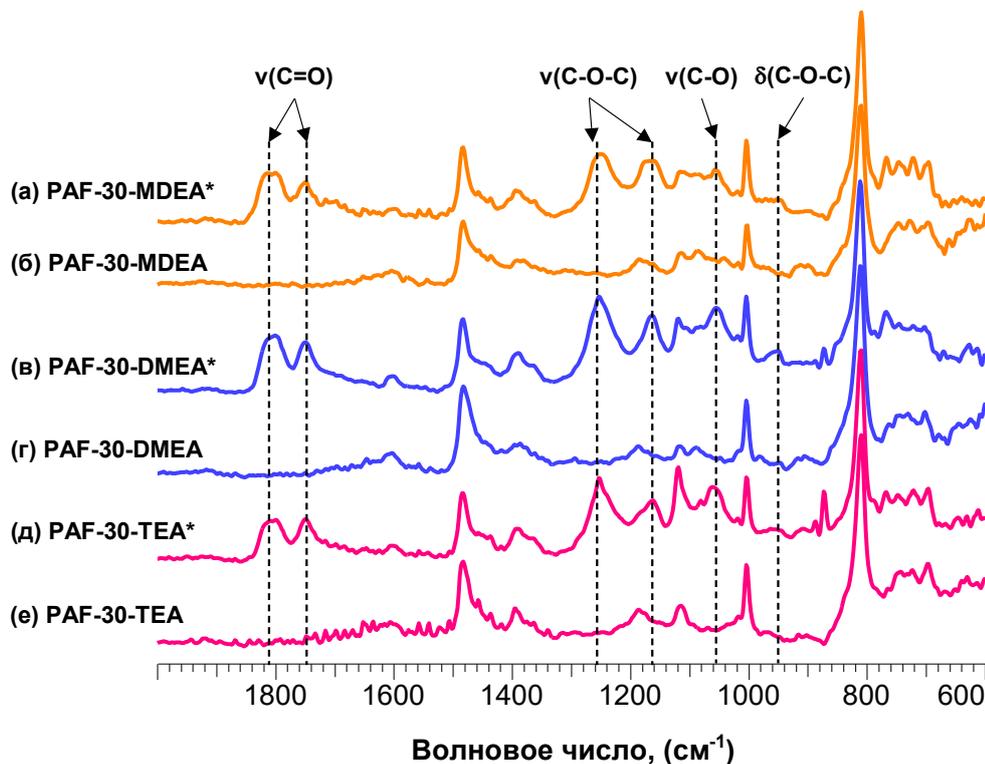


Рисунок 103. ИК-спектры катализаторов до реакции: PAF-30-MDEA (б), PAF-30-DMEA (г), PAF-30-TEA (е); и после 5 циклов реакций: PAF-30-MDEA (а), PAF-30-DMEA (в), PAF-30-TEA (е)

Далее была исследована возможность осуществления тандемного процесса эпоксицирования-карбоксилирования олефинов на катализаторах на основе PAF. В качестве гетерогенных катализаторов эпоксицирования и карбоксилирования применяли Mo/PAF-30-NPr₃ и PAF-30-DMEA соответственно. Кроме того, были испытаны и гомогенные аналоги катализаторов данных процессов – ацетилацетонат диоксомолибдена (VI) MoO₂(асас)₂ и бромид тетрабутиламмония (ТБАБ).

Одна из проблем осуществления тандемного процесса эпоксицирования-карбоксилирования олефинов – подбор оптимальных условий реакции и выбор модельного субстрата. В то время как в случае эпоксицирования более реакционноспособны субстраты, обладающие бóльшей электронной плотностью на двойной связи, в случае карбоксилирования эпоксидов – наоборот, более реакционноспособны субстраты с электроноакцепторными заместителями при эпоксидной группе. Это ограничение сужает возможный круг субстратов, пригодный для изучения возможности осуществления тандемного процесса. В рамках данной работы в качестве субстрата был использован аллиловый спирт из-за небольшого размера молекулы и одновременно относительно высокой реакционной способности аллилового спирта в эпоксицировании и глицидола в циклоприсоединении. Изначально тандемный процесс проводили при 90 °С во избежание выкипания участников реакции и давлении диоксида углерода 10 атм с использованием

гомогенных катализаторов: $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ для эпоксицирования и ТБАБ для карбоксилирования. Однако возможные продукты – глицидол и его карбонат – не были обнаружены. Это обусловлено разложением ТБГП под действием ТБАБ с образованием *трет*-бутилового спирта и кислорода [261–263]. В связи с этим тандемный процесс был модифицирован: эпоксицирование и карбоксилирование проводили последовательно в две стадии в одном реакторе при ранее оптимизированных условиях для каждого процесса (рисунок 104).

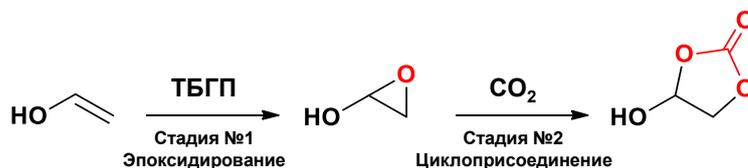


Рисунок 104. Двухстадийный процесс эпоксицирования-циклоприсоединение CO_2 в одном реакторе

На первой стадии аллиловый спирт эпоксицировали с помощью раствора ТБГП в декане без растворителя в присутствии катализатора $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ (таблица 18). Реакцию проводили в течение 3 ч, после чего в реакционную смесь вводили ТБАБ и осуществляли вторую стадию при давлении диоксида углерода 10 атм и при температуре 110 °С в течение 4 ч. По окончании реакции наблюдалось пожелтение раствора, свидетельствующее об образовании брома, что указывает на взаимодействие остаточного *трет*-бутилгидропероксида с третбутиламмония бромидом. Общая конверсия аллилового спирта в двухстадийном процессе составила 38%. Промежуточный продукт – глицидол – в реакционной смеси не был обнаружен, что позволяет предположить лимитирующую роль стадии эпоксицирования. Замена гомогенных катализаторов на гетерогенные аналоги ($\text{Mo}/\text{PAF-30-NPy}$ или PAF-30-DMEA) привело к снижению выхода карбоната глицидола до 30% и 34% соответственно. Полный переход к гетерогенным катализаторам ($\text{Mo}/\text{PAF-30-NPy}$ и PAF-30-DMEA) еще больше уменьшил конверсию аллилового спирта, которая составила 27%.

Таблица 18. Двухстадийный процесс эпоксицирования-циклоприсоединения CO_2 аллилового спирта

Катализатор эпоксицирования ^а	Катализатор циклоприсоединения CO_2 ^б	Конверсия, (%)	Селективность, (%)
$\text{MoO}_2(\text{асас})_2$	ТБАБ	38	100
$\text{MoO}_2(\text{асас})_2$	PAF-30-DMEA	34	100
$\text{Mo}/\text{PAF-30-NPy}$	ТБАБ	30	100
$\text{Mo}/\text{PAF-30-NPy}$	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: CO_2 (10 атм); катализатор циклоприсоединения CO_2 (Br – 0.02 ммоль); 110 °С; 4 ч

Таким образом, на основе PAF 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 гидроксо-групп – 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 тандемного процесса циклоприсоединения-эпоксидирования, при чем их активность будет практически сопоставима с использованием гомогенных аналогов.

4.3. Окисление алкилароматических соединений

В предыдущей части работы был изучен синтез на основе PAF катализаторов эпоксидирования олефинов, в котором разрыв связи O-O в окислителе происходит по гетеролитическому механизму. Как отмечалось ранее, все преобразования структуры молекул субстрата и окислителя происходят на катализаторе или с его участием, в связи с чем окисление материала носителя не происходит. В то же время интересной задачей является изучение возможности создания катализаторов окисления углеводов с гомолитическим механизмом разрыва связи O-O – например, окисления алкилароматических углеводов. Ранее катализаторы для данной реакции уже создавались на основе новых типов носителей – MOF, POP, COF.

Поэтому, нами было решено синтезировать катализаторы окисления алкилароматических углеводов используя для закрепления металла два различных подхода: как хелатирование, так и ионный обмен [264]. Для этого исходный материал PAF-30 модифицировали катионнообменными сульфогруппами (-SO₃H), либо группами на основе моноэтаноламина (-MEA), способными хелатировать катионы металлов (рисунок 105). Сульфирование исходного материала PAF-30 для синтеза PAF-30-SO₃H включало в себя обработку носителя хлорсульфоновой кислотой в хлористом метиле. Точка нулевого заряда (ТНЗ) для PAF-30-SO₃H составила 2.32, что характерно для полимеров, модифицированных кислотными группами [194,265] (рисунок 106).

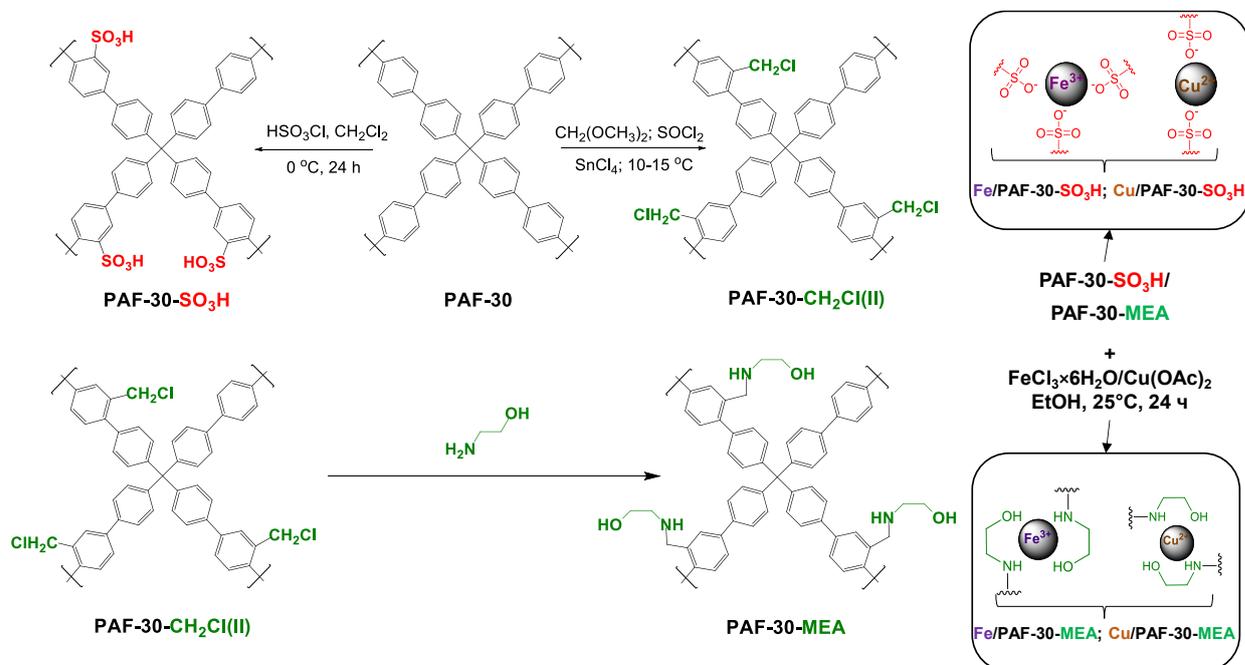


Рисунок 105. Схема синтеза катализаторов Fe- и Cu- катализаторов на основе носителей PAF-30-SO₃H и PAF-30-MEA

Для введения функциональных групп (-МЕА), полученный ранее хлорметилованный материал PAF-30-CH₂Cl(II) обрабатывали раствором моноэтаноламина в диоксане. ТНЗ для материала PAF-30-MEA составила 10.76, что выше, чем для PAF-30-SO₃H и для немодифицированных PAF. Полученные материалы PAF-30-SO₃H и PAF-30-MEA были затем обработаны растворами солей хлорида железа(III) и ацетата меди (II) в этаноле.

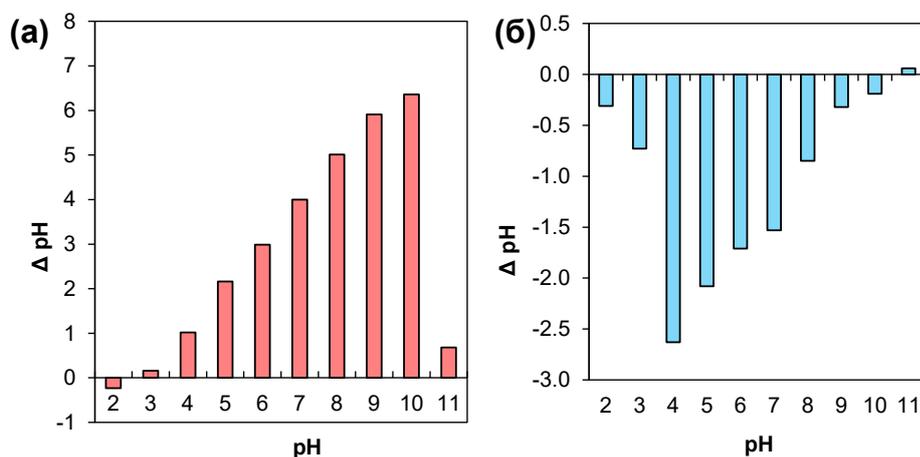


Рисунок 106. Определение точки нулевого заряда (ТНЗ) для материалов: (а) PAF-30-SO₃H и (б) PAF-30-MEA

Площадь поверхности и объем пор синтезированных материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 107, таблица 19). Материалы PAF-30, PAF-30-CH₂Cl(II) и PAF-30-MEA, а также катализаторы на их основе демонстрировали резкое поглощение азота в области низкий давлений ($P/P_0 = 0-0.05$), что указывает на наличие развитой системы микропор. Кроме того, наличие петли гистерезиса, особенно в

PAF-30, PAF-30-CH₂Cl (II) и PAF-30-MEA, свидетельствует о наличии мезопор в материале. 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), при этом расстояние между кривыми адсорбции и десорбции уменьшается в ряду PAF-30 > PAF-30-CH₂Cl(II) > PAF-30-MEA.

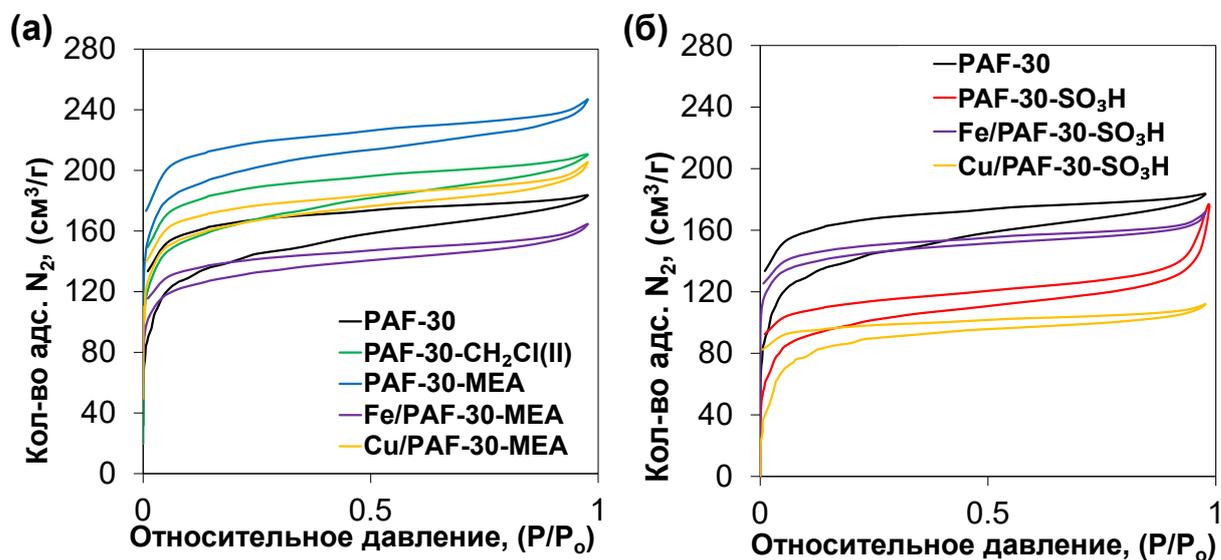


Рисунок 107. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота **а)** материалов на основе PAF-30-CH₂Cl(II); **б)** материалов на основе PAF-30-SO₃H

Введение функциональных групп, вероятно, способствовало образованию дополнительного пространства для адсорбции молекул азота, и также приводило к формированию пор меньшего размера. Таким образом, доля микропор в материале PAF-30 составляет 50%, а в материале PAF-30-MEA – 66% несмотря на то, что площадь поверхности последнего выше. 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. Данный эффект может объясняться наличием внутри пор PAF-30-SO₃H водородных связей между объёмными сульфогруппами, ограничивающих проникновение молекул азота в поры пористого ароматического каркаса и исчезающих при ионном обмене.

Таблица 19. Текстульные характеристики синтезированных материалов

Материал	Удельная площадь поверхности ($S_{БЭТ}$), m^2/g	Площадь микропор (S_{t-Plot}), m^2/g	Общий объём пор ($V_{пор}$), cm^3/g
PAF-30	483	239	0.28
PAF-30-SO ₃ H	340	164	0.26
Fe/PAF-30-SO ₃ H	482	354	0.25
Cu/PAF-30-SO ₃ H	306	115	0.16
PAF-30-CH ₂ Cl(II)	530	300	0.29
PAF-30-MEA	670	443	0.37
Fe/PAF-30-MEA	439	291	0.24
Cu/PAF-30-MEA	556	373	0.30

По данным элементного анализа, содержание серы в PAF-30-SO₃H составило 4.8 масс. %, что близко к расчётному значению (таблица 20). 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 20. Содержание гетероатомов и металлов в материалах, масс. %

Материал	Содержание S, N, Cl, масс. %	Содержание металлов, масс. %
PAF-30	—	—
PAF-30-SO ₃ H	4.8 (S)	—
Fe/PAF-30-SO ₃ H	4.6 (S)	3.0 (Fe)
Cu/PAF-30-SO ₃ H	4.6 (S)	3.6 (Cu)
PAF-30-CH ₂ Cl(II)	3.9 (Cl)	—
PAF-30-MEA	1.3 (N)	—
Fe/PAF-30-MEA	1.1 (N)	2.4 (Fe)
Cu/PAF-30-MEA	1.1 (N)	3.9 (Cu)

На рисунке 108 (а) представлены ИК-спектры материалов PAF-30, PAF-30-CH₂Cl(II), PAF-30-MEA и катализаторов Fe/PAF-30-MEA и Cu/PAF-30-MEA. Обработка материала PAF-30-CH₂Cl (II) раствором моноэтаноламина привело к исчезновению полосы поглощения с максимумом при 1263 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связи C-Cl, и что доказывает успешное замещение атомов хлора на азот в материале PAF-30-MEA. В то же время новых полос поглощения в ИК-спектрах катализаторов Fe/PAF-30-MEA и Cu/PAF-30-MEA не наблюдается. На ИК-спектрах материала PAF-30-SO₃H и катализаторов на его основе (рисунок 108 (б)) присутствуют полосы поглощения в районе 1330-1068 cm^{-1} ,

соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связи O=S=O [266]. Также присутствует полоса поглощения в районе 619 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи C-S [267]. Однако в ИК-спектрах катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H и Cu/PAF-30-SO₃H новых полос поглощения по сравнению со спектром носителя PAF-30-SO₃H также не наблюдается.

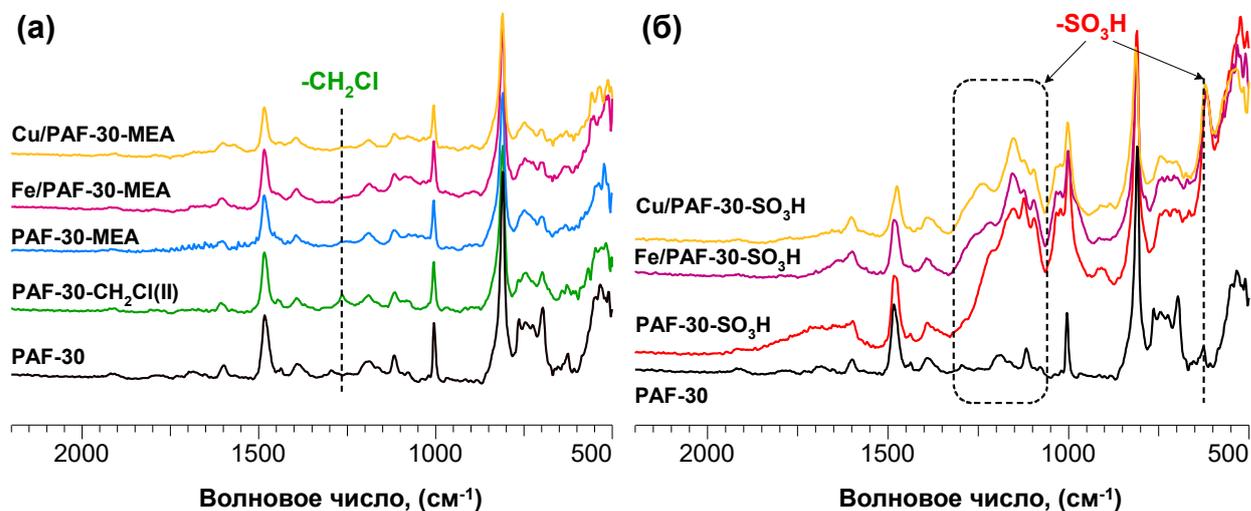


Рисунок 108. ИК-спектры материалов (а) на основе PAF-30-SO₃H и (б) на основе PAF-30-CH₂Cl(II)

Модификацию PAF-30 также подтверждали методом твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах ¹³C (рисунок 109). Все материалы содержали сигналы в районе 115-150 м.д., соответствующие sp²-гибридизованным атомам углерода ароматических колец, и сигнал в районе ~64 м.д., относящийся к расположенным в узлах тетрафениметановых фрагментов атомам углерода. В свою очередь, в спектре PAF-30-CH₂Cl(II) появляется дополнительный сигнал в районе 45 м.д., соответствующий атомам углерода, расположенным в хлорметильных группах (-CH₂Cl) [217–219]. Дальнейшее замещение атома хлора на атом азота молекулы моноэтаноламина привело к исчезновению сигнала в данной области, а также к появлению новых сигналов в районе ~51 м.д. и ~60 м.д., относящихся к атомам углерода в привитом фрагменте моноэтаноламина (-NH-CH₂-CH₂-OH).

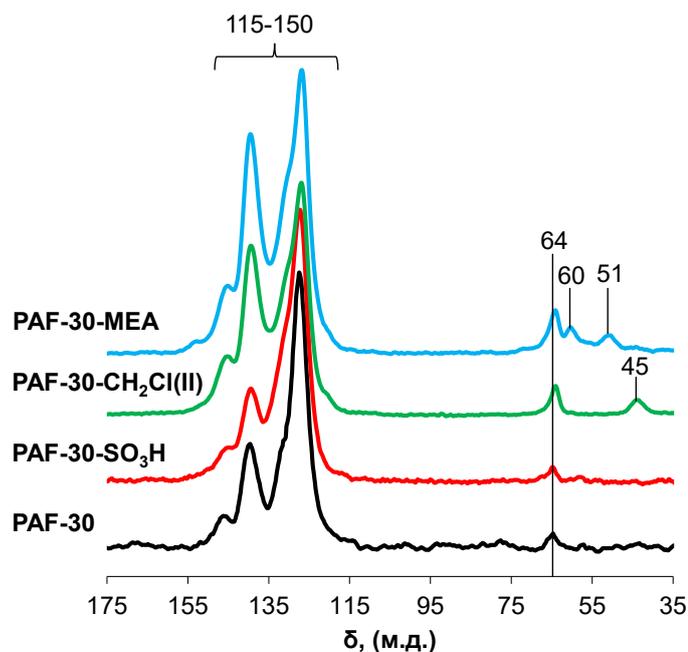


Рисунок 109. Спектры CP-MAS ^{13}C ЯМР материалов PAF-30, PAF-30-SO₃H, PAF-30-CH₂Cl(II) и PAF-30-MEA

Оценку концентрации элементов на поверхности катализаторов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (таблица 21, рисунок 110). 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. Данный факт, по всей видимости, свидетельствует о нахождении значительной части металлов на поверхности носителя PAF-30-MEA, а не в его порах. Полученные результаты согласуются с показателями ТНЗ носителей: в случае PAF-30-SO₃H он составляет 2.32, благодаря чему адсорбция катионов металлов из этанольных растворов FeCl₃ (pH = 2.08) и Cu(OAc)₂ (pH = 5.88) протекает активно. В то же время адсорбция солей металлов на PAF-30-MEA затруднена из-за более высокого значения ТНЗ (10.76), даже несмотря на наличие хелатирующих групп в носителе.

Таблица 21. 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

Катализатор	C	O	N	S	Cu	Fe
Cu/PAF-30-МЕА	82.5	11.5	1.9	-	4.1	-

Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Fe 2p и Cu 2p для Fe/PAF-30-SO₃H и Cu/PAF-30-SO₃H представлены на рисунке 110 (а) и рисунке 110 (в) соответственно. РФЭ спектр в области Fe 2p для Fe/PAF-30-SO₃H содержит два дублета с энергиями связи 725.0 эВ и 711.7 эВ, соответствующие компонентам Fe 2p_{1/2} и Fe 2p_{3/2} состояния Fe⁺³. В спектре также присутствуют сателлиты с энергиями связи 731.1 эВ и 717.1 эВ [139,268]. В случае катализатора Cu/PAF-30-SO₃H РФЭ спектр линии Cu 2p содержит несколько компонентов. Линия Cu 2p_{3/2} состоит из двух компонентов: Cu⁺² – 933.2 эВ и Cu⁺² – 935.1 эВ. Наличие низкоэнергетической компоненты при 933.2 эВ может быть связано с изменением координации Cu⁺² [269]. На спектре также присутствуют высокоэнергетические сателлиты при 948 – 938 эВ и 967 – 960 эВ, что характерно для линии 2p Cu⁺² [270,271]. Спектры высокого разрешения линии S 2p катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H и Cu/PAF-30-SO₃H (рисунки 110 (б, г)) содержат два сигнала с максимумами при 169.4 и 168.2 эВ. Данные сигналы принадлежат линиям S 2p_{1/2} и S 2p_{3/2}, соответствующие S⁺⁶ в сульфогруппах катализаторов [272–274]

Для спектров высокого разрешения линий Fe 2p и Cu 2p в катализаторах Fe/PAF-30-МЕА и Cu/PAF-30-МЕА (рисунок 110 (д, ж)) наблюдался схожий с катализаторами на основе PAF-30-SO₃H набор компонентов. Для катализатора Fe/PAF-30-МЕА (рисунок 110 (д)) присутствуют компоненты с энергиями связи 724.9 эВ и 711.6 эВ, соответствующие Fe 2p_{1/2} и Fe 2p_{3/2}, соответственно [275]. Кроме того, присутствуют сателлиты при 730.2 и 717.2 эВ, которые относятся к сателлитам Fe⁺³. РФЭ спектр для катализатора Cu/PAF-30-МЕА (рисунок 110 (ж)) содержит компоненты с энергиями связи 935.3 эВ и 955.2 эВ, соответствующие линиям Cu 2p_{3/2} и Cu 2p_{1/2} [276]. Наряду с этим присутствуют интенсивные сателлиты в областях 939 – 949 эВ и 960 – 967 эВ, относящиеся к Cu⁺². В спектрах высокого разрешения линии N 1s катализаторов Fe/PAF-30-МЕА и Cu/PAF-30-МЕА (рисунок 110 (е, з)) наблюдается только один компонент, максимум которого составляет 400.0 эВ, что характерно для атомов азота во вторичных аминах [277,278].

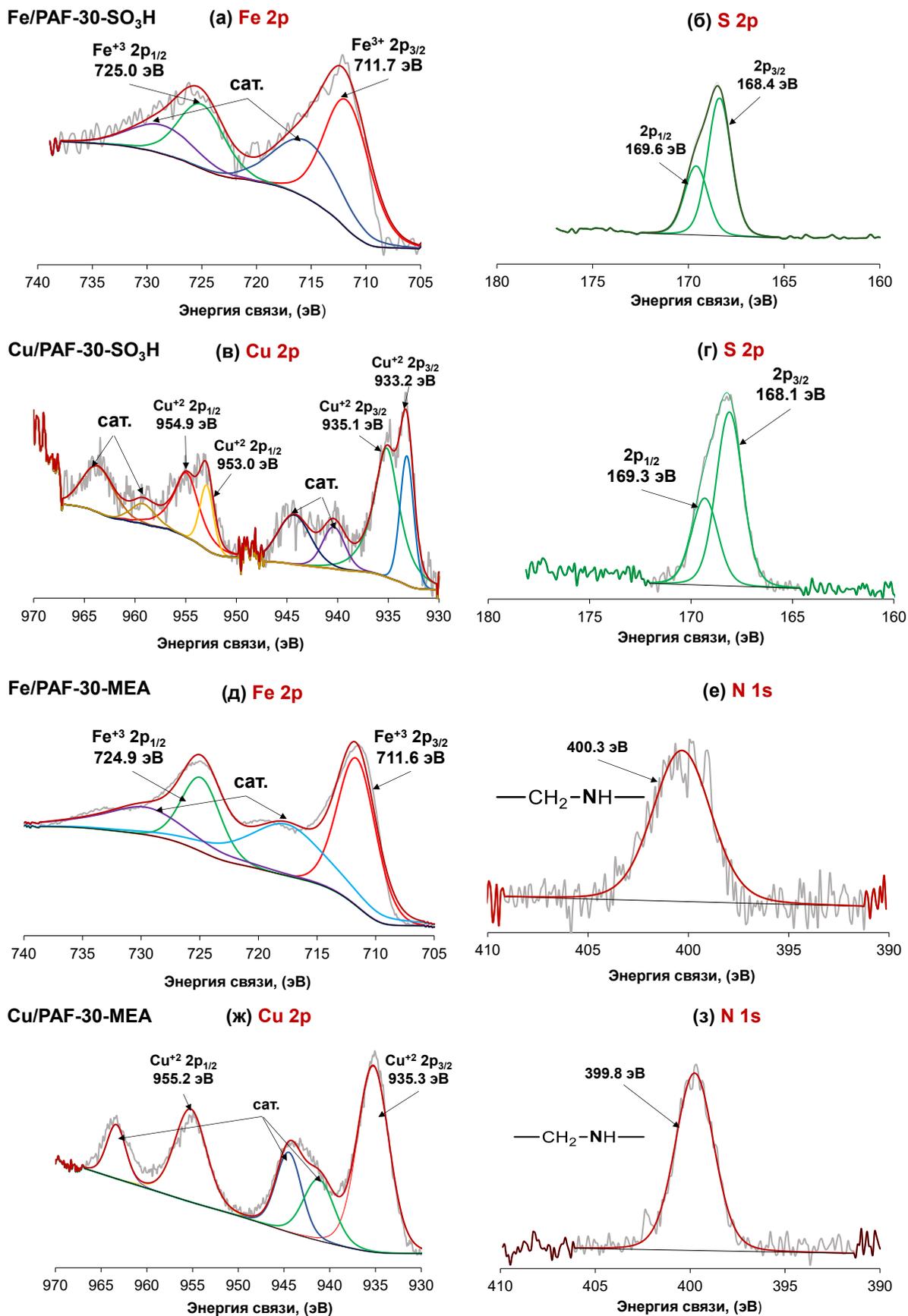


Рисунок 110. РФЭ спектры для катализаторов: Fe/PAF-30-SO₃H (а) Fe 2p, (б) S 2p; Cu/PAF-30-SO₃H (в) Cu 2p, (г) S 2p; Fe/PAF-30-MEA (д) Fe 2p, (е) N 1s; Cu/PAF-30-MEA (ж) Cu 2p, (з) N 1s

Катализаторы были также охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 111). 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 111 (а-г)) 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-МЕА (рисунок 111 (д-з)) присутствуют четко различимые частицы: в случае Fe/PAF-30-МЕА – размером порядка 4-5 нм, равномерно распределенных на внешней поверхности носителя, а в случае Cu/PAF-30-МЕА – 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-МЕА было высоким.

Полученные катализаторы были также исследованы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (рисунок 112). Элементное картирование для катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H и Cu/PAF-30-SO₃H также показывает равномерное распределение серы и металлов по объёму носителя (рисунок 112 (а-е)). В катализаторах Fe/PAF-30-МЕА и Cu/PAF-30-МЕА азот равномерно распределён по объёму носителя, в то время как на фотографиях картирования Cu и Fe можно наблюдать области с более высокой концентрацией элементов, относящихся к описанным выше частицам металлов и их оксидов.

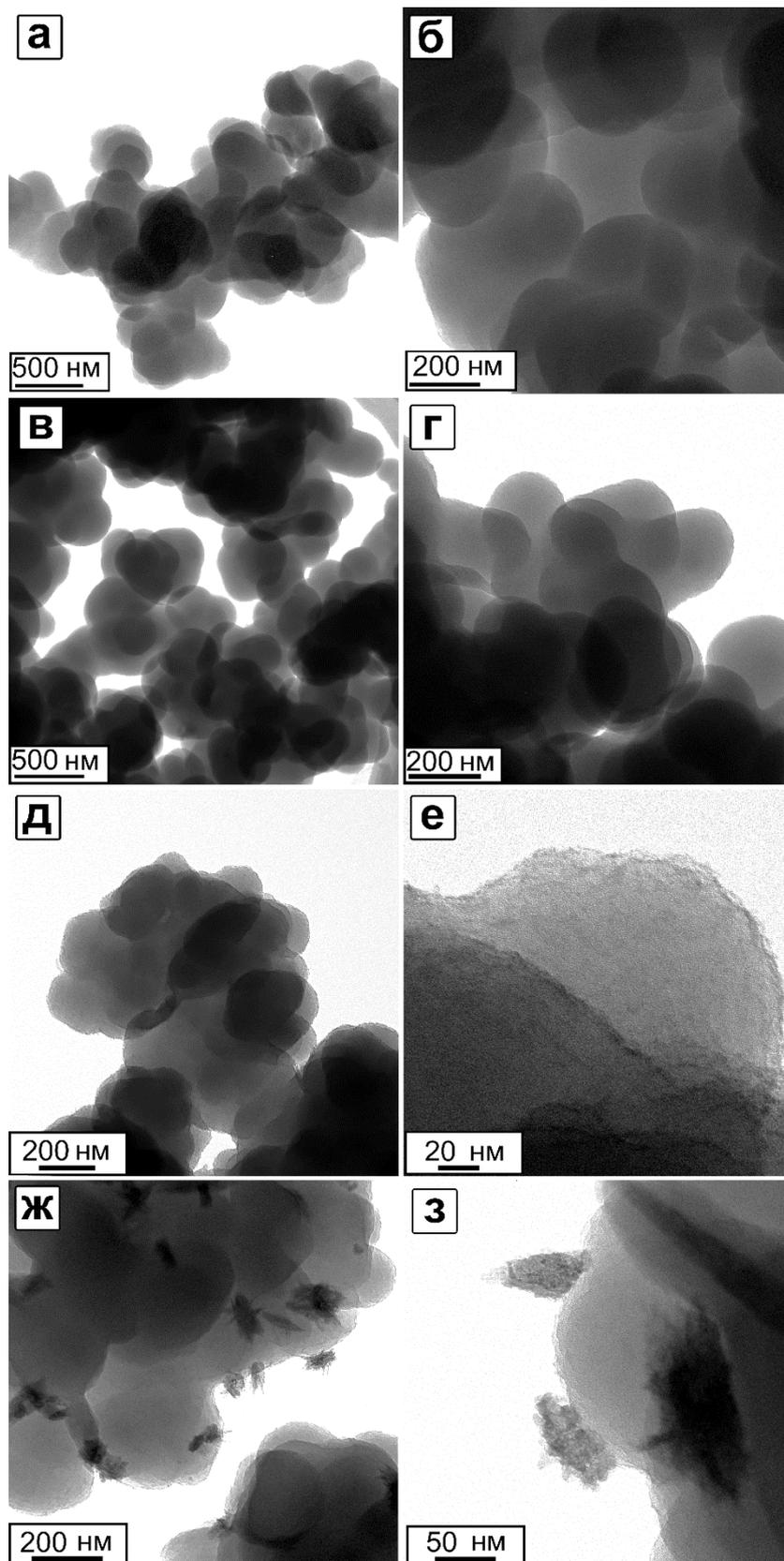


Рисунок 111. Микрофотографии ПЭМ для катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H (**а, б**); Cu/PAF-30-SO₃H (**в, г**); Fe/PAF-30-МЕА (**д, е**); Cu/PAF-30-МЕА (**ж, з**)

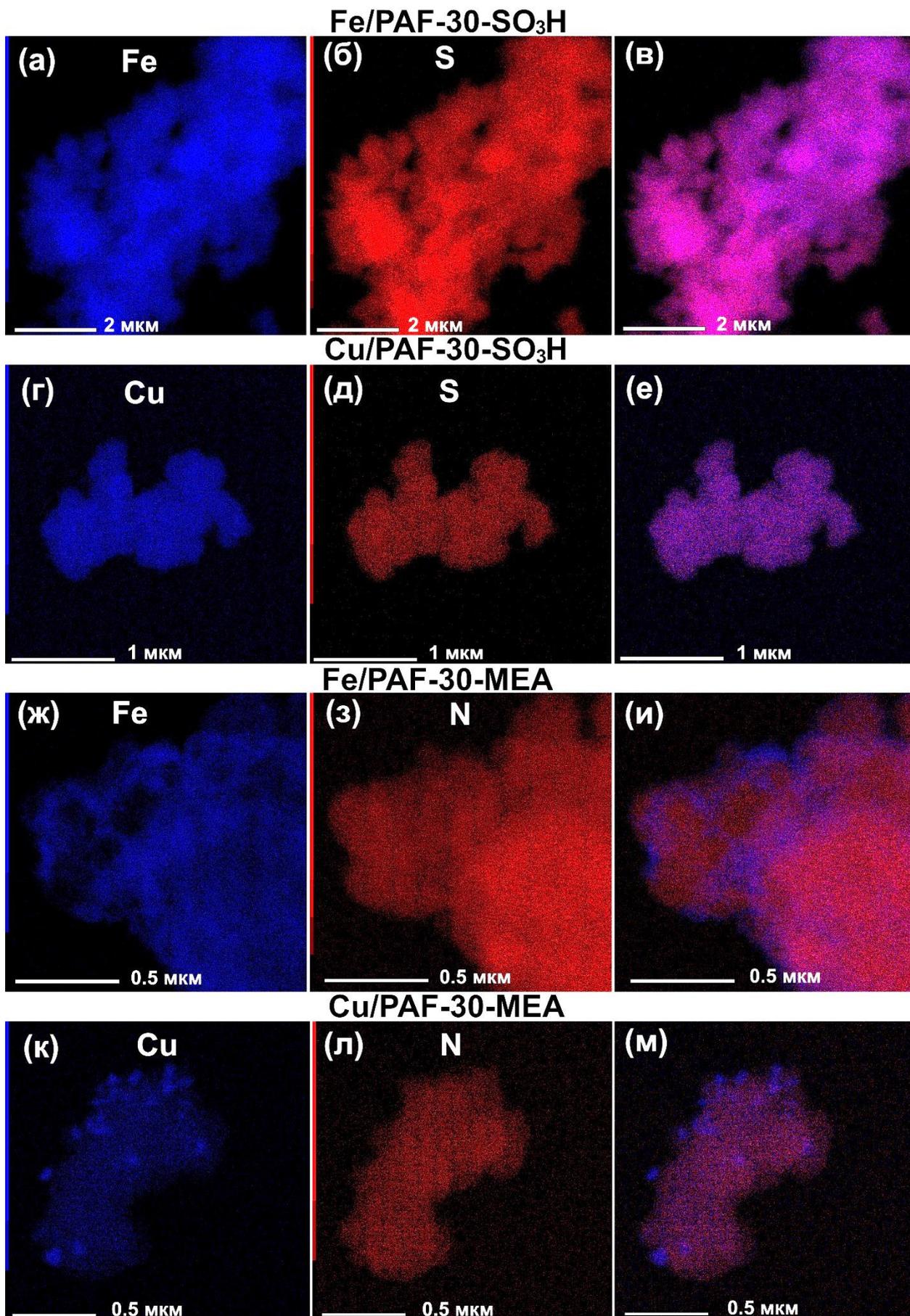


Рисунок 112. Элементное картирование катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H (а-в), Cu/PAF-30-SO₃H (г-е), Fe/PAF-30-MEA (ж-и) и Cu/PAF-30-MEA (к-м)

Синтезированные катализаторы были исследованы в жидкофазном окислении этилбензола (ЭБ). Оптимизация условий процесса (растворитель, окислитель, количество катализатора, соотношение ЭБ/ТБГП) была исследована с использованием катализатора Fe/PAF-30-SO₃H. Основными продуктами окисления ЭБ являлись ацетофенон (АФ), 1-фенилэтанол (1-ФЭ), бензальдегид (БА) и гидропероксид этилбензола (ГПЭБ). Предполагаемый радикальный механизм реакции представлен на рисунке 113 [279–281].

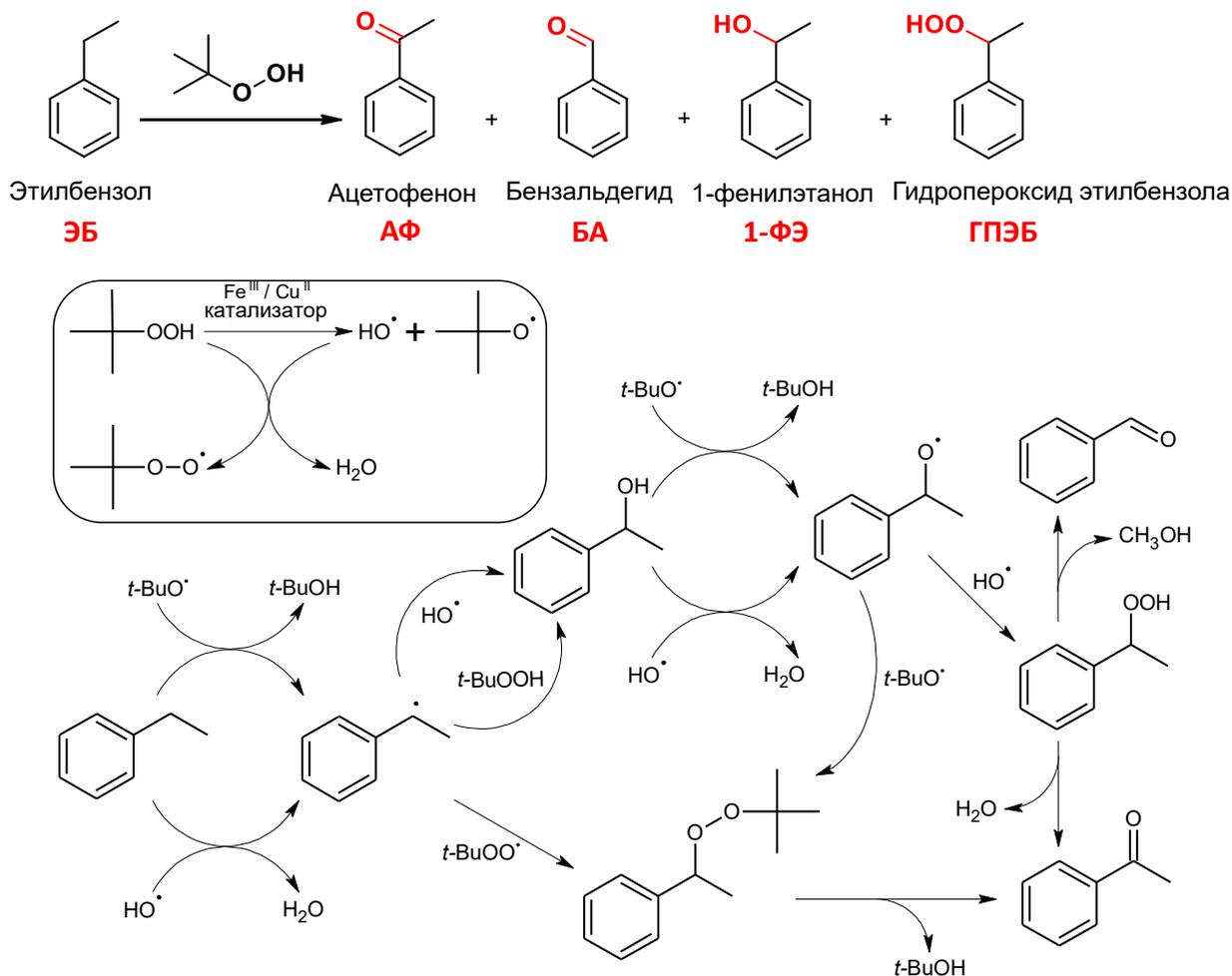


Рисунок 113. Предполагаемый механизм реакции окисления ЭБ *tert*-бутилгидропероксидом с использованием железо- и медьсодержащих катализаторов

Активность катализатора Fe/PAF-30-SO₃H в окислении этилбензола была изучена в следующих растворителях при температуре 80°C: ацетонитрил, вода, этанол, изопропиловый спирт, 1,4-диоксан и 1,2-дихлорэтан (рисунок 114). Основным продуктом окисления ЭБ во всех случаях являлся ацетофенон. Конверсия ЭБ в различных растворителях уменьшалась следующим образом: 63% (Ацетонитрил) > 32% (1,2-дихлорэтан) > 31% (Вода) > 28% (1,4-диоксан) > 15% (Этанол) > 11% (Изопропиловый спирт). В ряду ацетонитрил – 1,2-дихлорэтан – 1,4-диоксан, конверсия субстрата коррелирует с полярностью и размером молекул растворителя. Наилучшие результаты были получены в ацетонитриле: общая конверсия ЭБ составила 63%, а выход АФ – 53%. В 1,2-дихлорэтане и 1,4-диоксане значения конверсии и распределения продуктов окисления

оказались схожими, тогда как при окислении ЭБ *трет*-бутилгидропероксидом в отсутствие растворителя выход АФ увеличился до 27% при селективности 73% по АФ. Конверсия в воде и спиртах, обладающих большей полярностью, чем ацетонитрил, напротив, ниже. В случае воды это может быть связано с неоднородностью раствора и наличием двух фаз (водной и органической), а в случае спиртов – с конкуренцией во взаимодействии с атомом железа между молекулами растворителя и ТБГП. Помимо этого, спирты могут выступать в роли ловушек для свободных радикалов [282,283]. Таким образом, скорость окисления ЭБ возрастает с увеличением полярности растворителя и уменьшением размера его молекул, что также согласуется с описанными в литературе результатами окисления алкилароматических соединений [152,284].

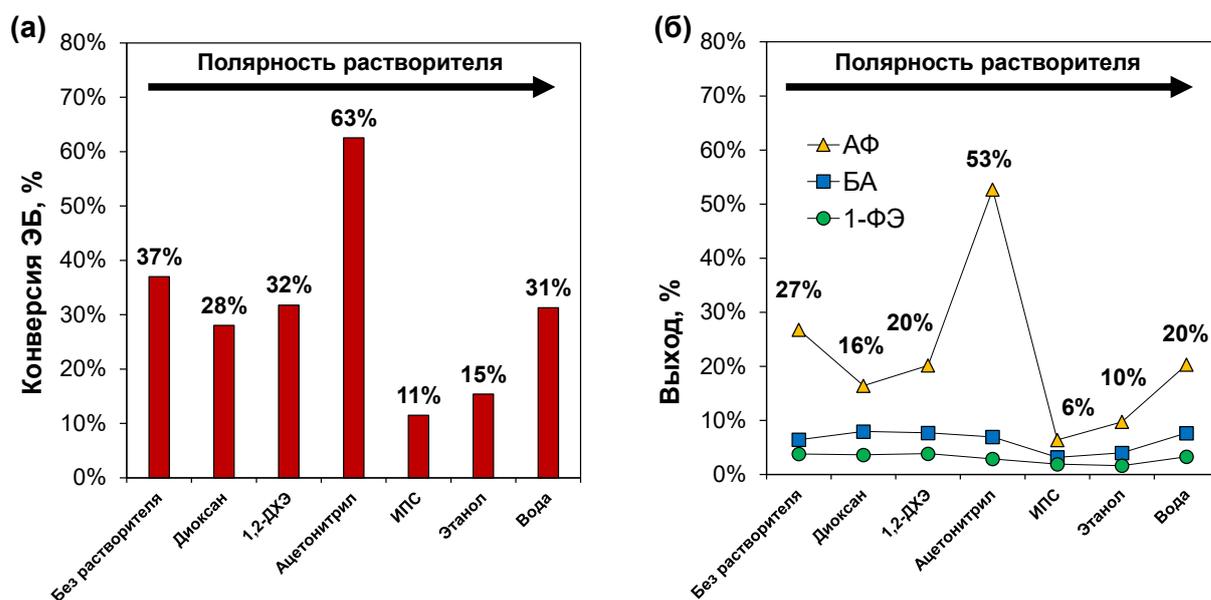


Рисунок 114. Окисление ЭБ *трет*-бутилгидропероксидом с использованием Fe/PAF-30-SO₃H в качестве катализатора в различных растворителях: **а)** Конверсия этилбензола; **б)** Выход продуктов реакции. Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ТБГП (560 мкл, 4 ммоль); растворитель (1 мл); Fe/PAF-30-SO₃H (Fe – 2 мкмоль); 80 °С; 6 ч

Окисление ЭБ на катализаторе было также изучено с использованием различных окислителей (таблица 22). Наиболее высокие значения конверсии были достигнуты при использовании 70 масс. % раствора ТБГП в воде: конверсия ЭБ составила 63%, а селективность образования АФ достигла 84%. При использовании 5.5М раствора ТБГП в декане конверсия составила 33%, а наряду с ацетофеноном и бензальдегидом в реакционной смеси были обнаружены продукты окисления декана. Минимальная конверсия ЭБ, составляющая всего 2%, была зафиксирована при использовании 50 масс. % пероксида водорода в воде. Примечательно, что при аналогичных условиях, но с применением в качестве катализатора FeCl₃, конверсия ЭБ составила 33%.

Таблица 22. Влияние природы окислителя на конверсию этилбензола и селективность по ацетофенону

Катализатор	Окислитель	Конверсия, (%)	Селективность, (%)
Fe/PAF-30-SO ₃ H	ТБГП (70 масс.% в воде)	63	84
Fe/PAF-30-SO ₃ H	ТБГП (5.5 М в декане)	33	70
Fe/PAF-30-SO ₃ H	H ₂ O ₂ (30 масс.% в воде)	2	57
FeCl ₃	H ₂ O ₂ (30 масс.% в воде)	31	73

Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); окислитель (4 ммоль); ацетонитрил (1 мл); Fe/PAF-30-SO₃H (Fe – 2 мкмоль)/ FeCl₃×6H₂O (0.5 мг); 80 °С; 6 ч

Также было изучено влияние соотношения окислителя, субстрата и катализатора на конверсию ЭБ и селективность образования АФ. На рисунке 115 представлена зависимость состава продуктов окисления от количества катализатора. При высоких нагрузках катализатора ($X_{Fe} = 1 - 2.5$), состав продуктов практически оставался неизменным, хотя и наблюдалось некоторое увеличение выхода и селективности образования АФ. Так, конверсия ЭБ достигла 68 – 69%, а селективность образования АФ – 91%. Однако при более низком содержании катализатора ($X_{Fe} < 1$) как конверсия, так и селективность образования АФ снизились до 38% и 68% соответственно.

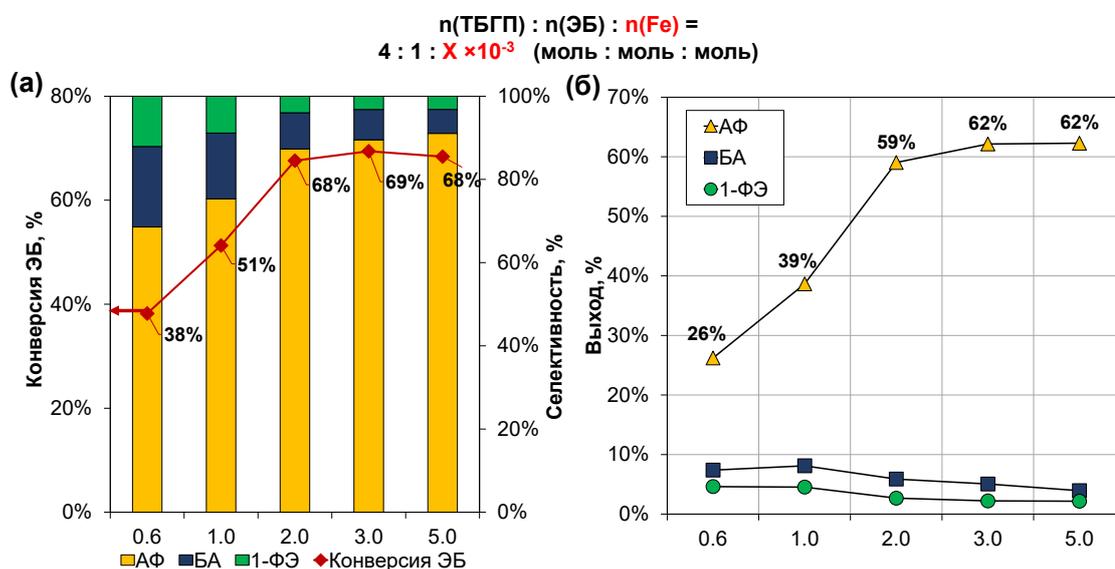


Рисунок 115. Влияние количества катализатора на конверсию ЭБ и выход продуктов.
Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ТБГП (560 мкл, 4 ммоль); ацетонитрил (1 мл); 80°С; 6 ч.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом: согласно предложенному механизму реакции (рисунок 113), основной путь образования АФ включает последовательное образование радикала Ph-CH•-CH₃, присоединение к нему

радикала $t\text{-BuOO}\cdot$ и элиминирование молекулы $t\text{-BuOH}$ от образующегося промежуточного продукта. В тоже время радикал $\text{Ph-CH}\cdot\text{-CH}_3$ может реагировать с $t\text{-BuOOH}$ или $\cdot\text{OH}$ с образованием 1-фенилэтанола, который может в дальнейшем окисляться до бензальдегида. Очевидно, что при низкой загрузке катализатора скорость образования радикалов $t\text{-BuOO}\cdot$ становится недостаточной, что приводит к тому часть радикалов $\text{Ph-CH}\cdot\text{-CH}_3$ взаимодействует с $t\text{-BuOOH}$ или $\cdot\text{OH}$. В результате, минимальная загрузка катализатора, при которой сохраняется высокая селективность образования АФ, достигается при молярном соотношении ТБГП : ЭБ : Fe = 2000 : 500 : 1, или 4 : 1 : 0.02 (ммоль : ммоль : ммоль).

Окисление этилбензола также изучалось при добавлении различного количества окислителя – ТБГП (рисунок 116). Установлено, что конверсия ЭБ и селективность образования АФ возрастали с увеличением соотношения ТБГП : ЭБ, достигая максимума при соотношении 8 : 1. В данных условиях конверсия ЭБ составила 81%, а селективность образования АФ – 94%. В то же время при дальнейшем увеличении соотношения ТБГП : ЭБ до 10 : 1 наблюдалось снижение как конверсии, так и селективности до 78% и 90% соответственно. Полученные результаты согласуются с вышеуказанными выводами, где предполагается, что превращение ЭБ в АФ зависит от скоростей образования и расходования радикала $t\text{-BuOO}\cdot$.

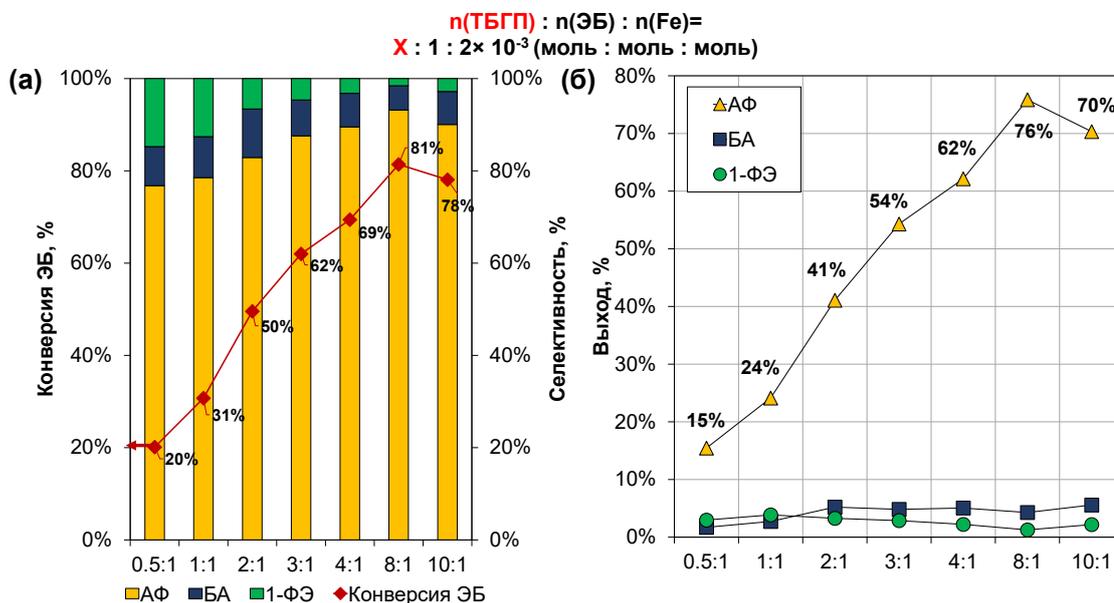


Рисунок 116. Влияние количества ТБГП (70 масс. % в воде) на конверсию ЭБ и селективность по продуктам. Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ацетонитрил (1 мл); Fe/PAF-30-SO₃H (Fe – 2 мкмоль); 80°C; 6 ч

Влияние температуры реакции на окисление ЭБ при молярном соотношении ЭБ : ТБГП = 1 : 4 было исследовано в интервале температур 60 - 80°C (рисунок 117 (а)). Линейная зависимость графика $-(LN(1 - C))$ от времени реакции свидетельствует о

псевдопервом порядке реакции. Стоит подчеркнуть, что конверсия ЭБ значительно увеличивается с повышением температуры. Константа скорости реакции (k) была определена как тангенс наклона линейной кривой в координатах $-\ln(1 - C)$ от времени при различных температурах, где "C" – конверсия ЭБ (рисунок 117 (б)). На последующем этапе на основании уравнения Аррениуса для зависимости $\ln(k)$ от $\frac{1}{T}$ была рассчитана кажущаяся энергия активации (E_a), которая составила 47.3 кДж/моль (рисунок 117 (в)).

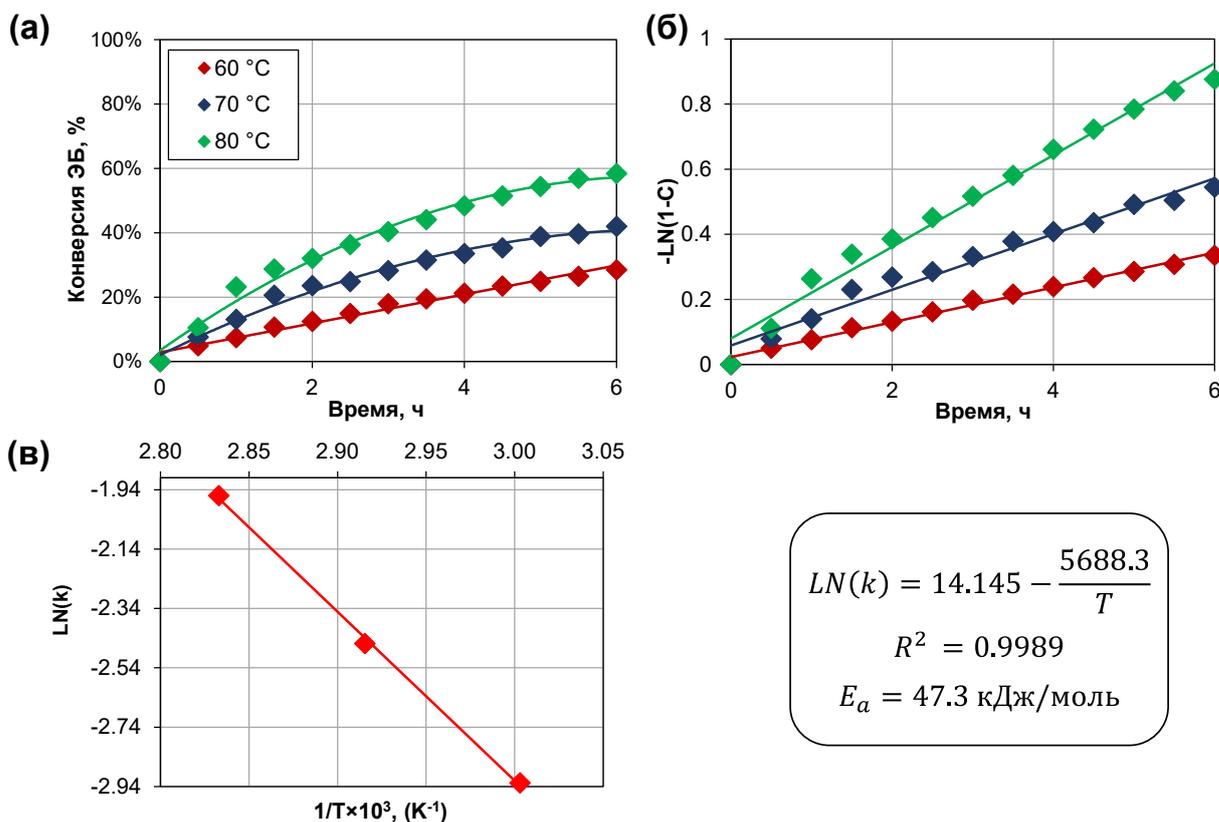


Рисунок 117. (а) Кинетические кривые реакции окисления ЭБ при различных температурах; (б) Зависимость натурального логарифма концентраций от времени при различных температурах реакции; (в) Зависимость натурального логарифма скорости реакции от обратной температуры ($1/T \times 10^3$, K⁻¹). Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ТБГП (560 мкл, 4 ммоль); ацетонитрил (1 мл); Fe/PAF-30-SO₃H (Fe – 2 мкмоль); 6 ч

На следующем этапе работы все синтезированные катализаторы были исследованы в окислении этилбензола в одинаковых условиях (таблица 23). Помимо этого, были проведены эксперименты в гомогенных условиях (с использованием FeCl₃ и Cu(OAc)₂) и в присутствии носителей без металлов (PAF-30, PAF-30-SO₃H и PAF-30-MEA) (таблица 23). Без катализатора и в присутствии PAF-носителей конверсия ЭБ не превышала 5%, а селективность образования АФ была низкой. Вместе с тем реакции с использованием гетерогенных катализаторов на основе Fe и Cu обеспечивали выход АФ до 53%. Катализаторы на основе PAF-30-SO₃H оказались наиболее активными, что, вероятно, объясняется более равномерным распределением металла по объему носителя. Кроме того,

активность синтезированных катализаторов оказалась сопоставимой с их гомогенными аналогами.

Таблица 23. Окисление этилбензола с использованием различных катализаторов^a

Катализатор	Количество катализатора, мг	Конверсия, (%)	Селективность ^б , (%)	ТОФ ^в , ч ⁻¹
Без катализатора	-	2	6	-
FeCl ₃	0.5	56	77	125
Cu(OAc) ₂	0.4	53	87	103
PAF-30	4.0	2	21	-
PAF-30-SO ₃ H	4.0	4	37	-
PAF-30-MEA	4.0	3	46	-
Fe/PAF-30-SO ₃ H	3.7	63	84	110
Cu/PAF-30-SO ₃ H	3.5	61	82	155
Fe/PAF-30-MEA	4.7	31	61	35
Cu/PAF-30-MEA	2.6	55	85	145

^a Условия реакций: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ТБГП (560 мкл, 4 ммоль); ацетонитрил (1 мл); катализатор (Me – 2 мкмоль); 80 °С; 6 ч;

^б Селективность по ацетофенону;

^в ТОФ рассчитан на участке 0-60 мин

Для проверки гетерогенности полученных каталитических систем были проведены опыты с отделением катализатора: каждый катализатор отделяли от реакционной смеси через 2 ч после начала реакции (рисунок 118). В случае Cu/PAF-30-SO₃H и Fe/PAF-30-SO₃H наблюдалось практически полное прекращение реакции окисления ЭБ. Некоторое увеличение конверсии можно объяснить остаточным присутствием при неполном отделении катализатора от реакционной смеси. Напротив, для Fe/PAF-30-MEA и Cu/PAF-30-MEA отделение катализатора от реакционной смеси привело к снижению скорости окисления ЭБ, однако накопление продуктов окисления все равно наблюдалось.

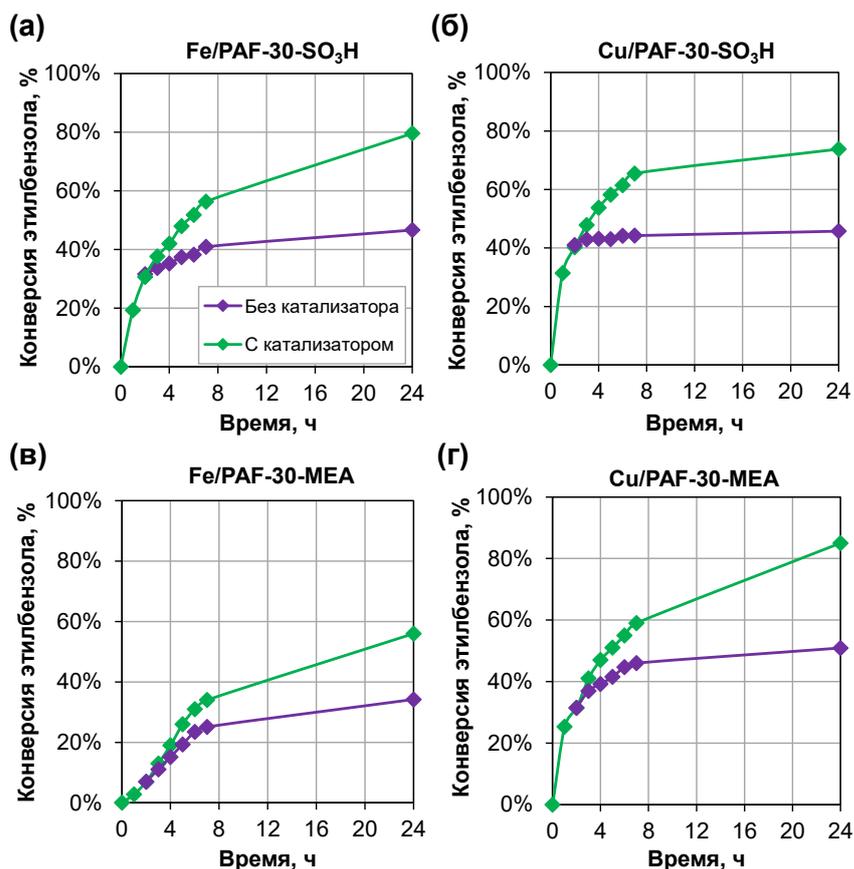


Рисунок 118. Кинетические кривые реакции окисления ЭБ *трет*-бутилгидропероксидом и опыт с отделением катализатора: **(а)** Fe/PAF-30-SO₃H; **(б)** Cu/PAF-30-SO₃H; **(в)** Fe/PAF-30-MEA; **(г)** Cu/PAF-30-MEA. Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ТБГП (560 мкл, 4 ммоль); ацетонитрил (1 мл); катализатор (Me – 2 мкмоль); 80 °С; 24 ч

Все катализаторы были оценены на возможность повторного использования в реакции окисления этилбензола (рисунок 119). Для этого катализаторы после проведения экспериментов отделяли от реакционной смеси путем фильтрации, трижды промывали диэтиловым эфиром и сушили при 60 °С под пониженным давлением в течение 30 мин. Как видно из полученных результатов, 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%.

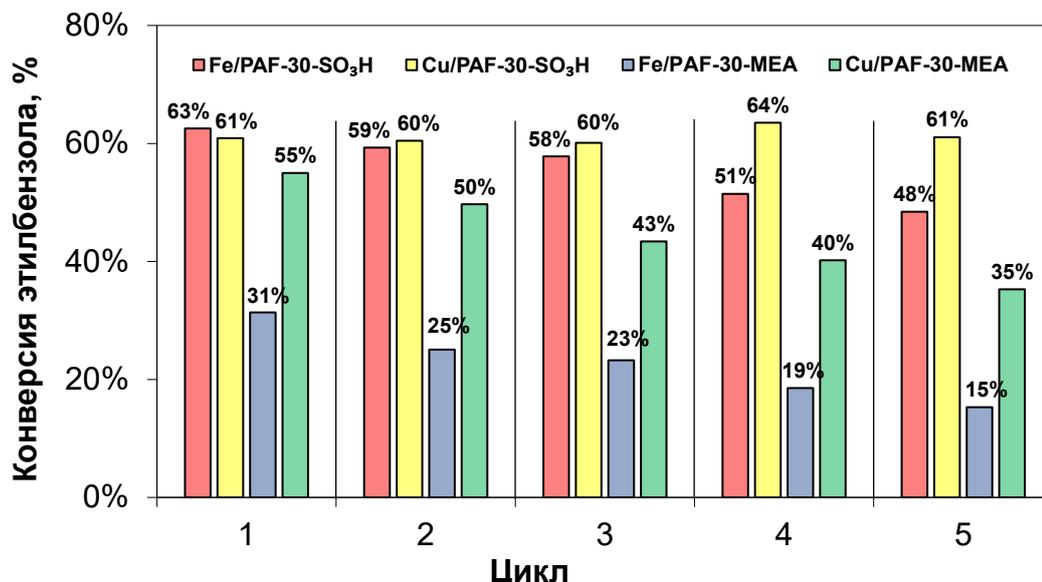


Рисунок 119. Повторное использование катализаторов Fe/PAF-30-SO₃H, Cu/PAF-30-SO₃H, Fe/PAF-30-MEA and Cu/PAF-30-MEA в окислении ЭБ *трет*-бутилгидропероксидом. Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ТБГП (560 мкл, 4 ммоль); ацетонитрил (1 мл); катализатор (Me – 2 мкмоль); 80°C; 6 ч

Наконец, полученные катализаторы были протестированы в окислении различных алкилароматических субстратов: *m*-этилтолуола, *n*-пропилбензола, индана и тетралина (рисунок 120). Во всех случаях основным продуктом был соответствующий α -кетон, а побочными – продукты разрыва C-C связи (бензальдегид), в случае индана – соответствующий α -спирт, а в случае тетралина – 1,4-нафтахинон и нафталин (таблица 24). 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.

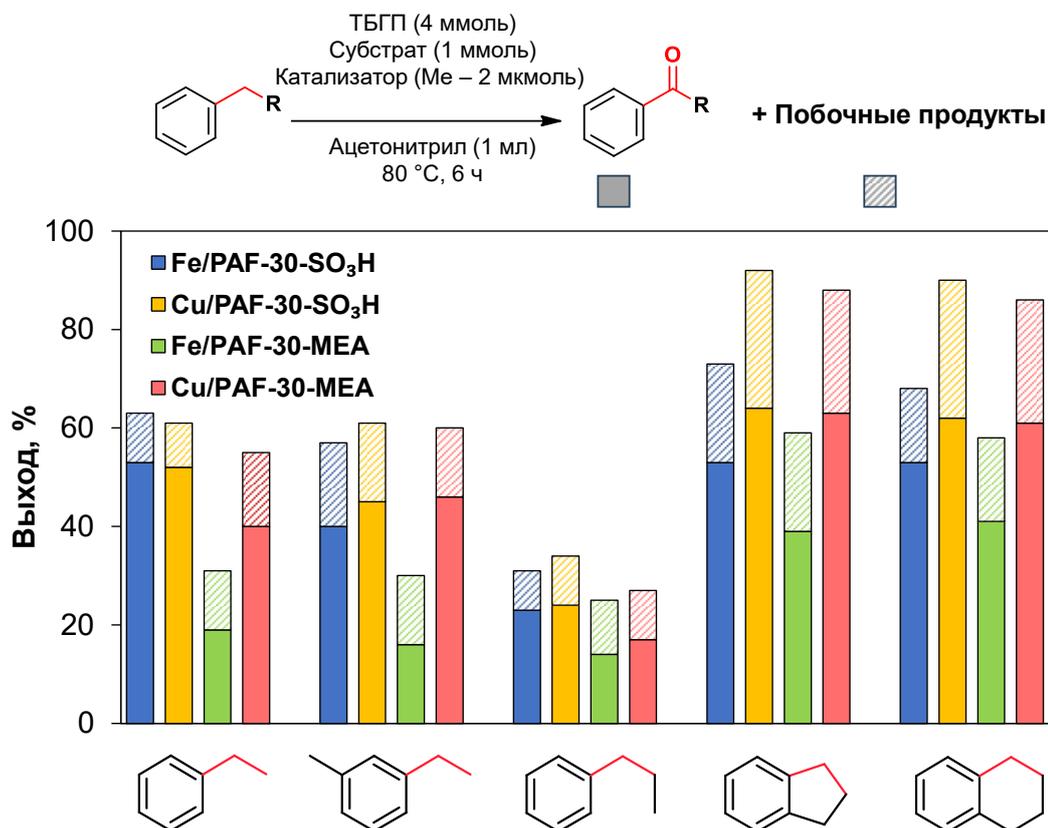
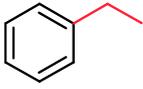
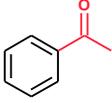
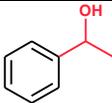
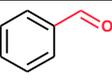
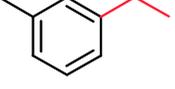
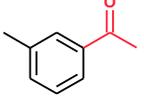
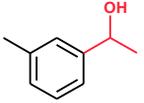
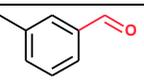
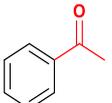
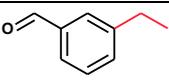
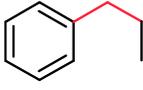
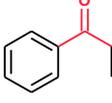
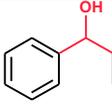
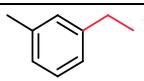
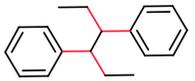
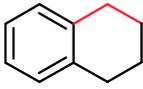
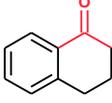
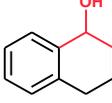


Рисунок 120. Реакции окисления *трет*-бутилгидропероксидом различных субстратов с использованием синтезированных железо- и медьсодержащих катализаторов. *Условия реакции:* Субстрат (1 ммоль); ТБГП (560 мкл, 4 ммоль); ацетонитрил (1мл); катализатор (Me – 2 мкмоль); 80 °С; 6 ч

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. Кроме того, поскольку состав продуктов окисления *n*-пропилбензола практически одинаков для всех катализаторов, можно предположить, что окисление происходит только на тех активных центрах, которые находятся.

Таблица 24. Окисление различных алкилароматических соединений

Субстрат	Продукт	Fe/PAF-30-SO ₃ H	Cu/PAF-30-SO ₃ H	Fe/PAF-30-MEA	Cu/PAF-30-MEA
		84%	82%	61%	85%
		5%	6%	11%	5%
		11%	12%	28%	10%
		70%	73%	76%	53%
		7%	6%	5%	13%
		17%	15%	13%	22%
		2%	2%	3%	1%
		5%	4%	5%	11%
		70%	71%	59%	64%
		3%	4%	5%	6%
		25%	22%	36%	29%
		2%	3%	1%	2%
		78%	69%	71%	68%
		7%	5%	15%	5%

Продолжение таблицы 24

Субстрат	Продукт	Fe/PAF-30-SO ₃ H	Cu/PAF-30-SO ₃ H	Fe/PAF-30-MEA	Cu/PAF-30-MEA
		7%	17%	6%	16%
		8%	10%	8%	10%
		73%	70%	66%	72%
		27%	30%	34%	28%

Условия реакции: ЭБ (125 мкл, 1 ммоль); ТБП (560 мкл, 4 ммоль); ацетонитрил (1 мл); катализатор (Me – 2 мкмоль); 80°C; 6 ч

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 эпоксилирования олефинов и карбоксилирования эпоксидов, в катализаторах окисления алкилароматических углеводородов наблюдается эффект субстратной селективности, проявляющийся в большей конверсии субстратов с меньшим линейным размером молекулы.

5. Заключение

Исходя из полученных результатов, можно отметить перспективность направления создания катализаторов окислительных процессов с применением в качестве носителей пористых ароматических каркасов. Благодаря ароматической природе данные материалы легко модифицировать требуемыми функциональными группами, а сами они не подвергаются окислительной деструкции в ходе окислительных процессов ни с гомолитическим, ни с гетеролитическим разрывом связи О-О в молекуле окислителя. В работе было изучено влияние наличия функциональных групп в структуре PAF, их состава и строения на ключевые характеристики катализаторов эпоксирирования олефинов и окисления алкилароматических углеводородов. Кроме того, в работе проведено исследование тандемного процесса эпоксирирования-циклоприсоединения, в рамках которого показана возможность проводить конверсию аллилового спирта в глицидилкарбонат на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов. Полученные в работе результаты могут быть использованы для разработки катализаторов других окислительных процессов – в частности гидроксирования ароматических углеводородов, окислительной сероочистки, синтеза карбоновых кислот и циклогексанона.

Основные результаты и выводы

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. Mo- 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 карбоксилирования 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 карбоксилирования 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 тандемный процесс эпоксирирования-карбоксиирирования аллилового спирта. Катализаторы Мо/РАF-30-NPу и РАF-30-DМЕА 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, РАF-30-SO₃H, были синтезированы катализаторы окисления алкилароматических углеводов в α -кетонь. Катализаторы обладали равномерным распределением металлов по объему носителя, благодаря чему они были стабильнее аналогов, полученных на основе носителя с хелатирующими группами РАF-30-МЕА при сопоставимой с ними активности. Было установлено, что, как и в случае катализаторов эпоксирирования олефинов и карбоксиирирования эпоксидов, катализаторы окисления алкилароматических углеводов обладают субстратной селективностью, проявляющейся в большей конверсии субстратов с меньшим линейным размером молекулы.

Анализ полученных результатов позволяет определить следующие направления в дальнейшей работе

- 1) Разработка на основе РАF новых катализаторов окисления сера- и азотсодержащих соединений в топливных фракциях;
- 2) Разработка на основе РАF новых катализаторов окисления углеводов до карбоновых кислот;
- 3) Разработка на основе РАF новых катализаторов окисления циклогексана до циклогексанона.

6. Список сокращений, условных обозначений и терминов

- PAFs (Porous Aromatic Frameworks) – пористые ароматические каркасы
- МОК – металл-органические каркасы
- COFs (Covalent Organic Frameworks) – ковалентные органические каркасы
- HCPs (Hypercrosslinked Polymers) – сверхсшитые полимеры
- PIMs (Polymers of Intrinsic Microporosity) – полимеры с внутренней микропористостью
- СДГ – слоистые двойные гидроксиды
- ОГ – оксид графена
- АУ – активированный уголь
- POP (Porous Organic Polymers) – пористый органический полимер
- РРОР (Porphyrin-based Porous Organic Polymers) – пористый органический полимер на основе порфирина
- SAC (Single-Atom Catalyst) – катализатор с моноатомным центром
- ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия
- НАА – нейтронно-активационный анализ
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия
- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – спектроскопия рентгеновского поглощения протяженной (дальней) тонкой структуры
- XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) – спектроскопия рентгеновского поглощения ближней (околопороговой) тонкой структуры
- SCXRD (Single-Crystal X-ray Diffraction) – рентгеноструктурный анализ на монокристалле
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия
- ПЭМ ВР – просвечивающая электронная спектроскопия высокого разрешения
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ГЖХ – газо-жидкостная хроматография
- ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия
- Твердотельная CP-MAS ЯМР-спектроскопия – твердотельная спектроскопия с применением метода вращения под магическим углом с переносом поляризации
- Модель БЭТ – модель Брунауэра-Эммета-Теллера

NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) – модель расчета распределения пор по размерам, основанная на теории нелокального функционала плотности

DET – диэтиловый эфир винной кислоты

КМК – комплексный молибденовый катализатор

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ТБГП – *трет*-бутилгидропероксид

m-ХНБК – *m*-хлорнадбензойная кислота

НУК – надуксусная кислота

ГПК – гидропероксид кумола

ГПЭБ – гидропероксид этилбензола

ОП – пропиленоксид

ЭО – этиленоксид

ДВБ – дивинилбензол

ПБИ – полибензимидазол

ДМБК – 2,2-диметилбутановая кислота

АсОН – уксусная кислота

ОАс – ацетат

асас – ацетилацетон

РРh₃ – трифенилфосфин

N-ГФИ – *N*-гидроксифталиимид

N-ОФИР• – Фталиимид-*N*-оксильный радикал

АФК – активные формы кислорода

[bmim][OсOSO₃] – 1-бутил-3-метилимидазолий октилсульфат

Ср – циклопентадиенил

РРs – порфирины

Рс – фталоцианин

врy – 2,2'-бипиридин

ДВС – доноры водородных связей

ТБАБ – тетрабутиламмония бромид

7. Список литературы

- [1] *Sheldon R.A.* Industrial Catalytic Oxidations: An Overview // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – Vol. 66. – P. 573–594.
- [2] *Centi G., Cavani F., Trifirò F.* Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. 1st ed. – 2001. 505 p.
- [3] *Sheldon R.A., Kochi J.A.* Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. – 1981. 429 p.
- [4] *Cavani F., Teles J.H.* Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution? // *ChemSusChem*. – 2009. – Vol. 2, № 6. – P. 508–534.
- [5] *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry // *LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY*. 15th ed. / ed. Dean J.A. – 1998. 1424 p.
- [6] *Bach R.D., Schlegel H.B.* Bond Dissociation Energy of Peroxides Revisited // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Vol. 124, № 23. – P. 4742–4751.
- [7] *Пыжьянова Е.А., Замысловский В.А., Ременникова М.В.* Исследование образования синглетного кислорода в дистиллированной воде под воздействием лазерного излучения с длиной волны 1,27 мкм // *Прикладная фотоника*. – 2018. – Vol. 5, № 4. – P. 297–309.
- [8] *Kyne S.H., Lefèvre G., Ollivier C., Petit M., Ramis Cladera V.A., Fensterbank L.* Iron and cobalt catalysis: new perspectives in synthetic radical chemistry // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49, № 23. – P. 8501–8542.
- [9] *Wang X., Wang Y., Li J., Peng C., Liu Z.* Recent advances in the catalytic oxidation of toluene on Mn-based catalysts // *Catalysis Reviews*. – 2024. – Vol. 67, № 1. – P. 173–243.
- [10] *Guengerich F.P., Yoshimoto F.K.* Formation and Cleavage of C-C Bonds by Enzymatic Oxidation-Reduction Reactions // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118, № 14. – P. 6573–6655.
- [11] *Lapa H.M., Martins L.M.D.R.S.* p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: New Trends // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28, № 4. – P. 1922.
- [12] *Raghavendrachar P., Ramachandran S.* Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1992. – Vol. 31, № 2. – P. 453–462.
- [13] *Kaeding W.W., Lindblom R.O., Temple R.G., Mahon H.I.* Oxidation of toluene and other alkylated aromatic hydrocarbons to benzoic acids and phenols // *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1965. – Vol. 4, № 1. – P. 97–101.
- [14] *Schmidt R.J.* Industrial catalytic processes—phenol production // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 280, № 1. – P. 89–103.
- [15] *Abutaleb A., Ali M.A.* A comprehensive and updated review of studies on the oxidation of

- cyclohexane to produce ketone-alcohol (KA) oil // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 38, № 7. – P. 769–797.
- [16] Yoneda N., Kusano S., Yasui M., Pujado P., Wilcher S. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 221, № 1–2. – P. 253–265.
- [17] Dummer N.F., Willock D.J., He Q., Howard M.J., Lewis R.J., Qi G., Taylor S.H., Xu J., Bethell D., Kiely C.J., Hutchings G.J. Methane Oxidation to Methanol // *Chemical Reviews*. – 2023. – Vol. 123, № 9. – P. 6359–6411.
- [18] Wanna W.H., Janmanchi D., Thiyagarajan N., Ramu R., Tsai Y.F., Yu S.S.F. Selective Oxidation of Simple Aromatics Catalyzed by Nano-Biomimetic Metal Oxide Catalysts: A Mini Review // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Vol. 8. – P. 1–9.
- [19] Mimoun H., Saussine L., Daire E., Postel M., Fischer J., Weiss R. Vanadium(V) Peroxo Complexes. New Versatile Biomimetic Reagents for Epoxidation of Olefins and Hydroxylation of Alkanes and Aromatic Hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – Vol. 105, № 10. – P. 3101–3110.
- [20] Amini M., Haghdoost M.M., Bagherzadeh M. Oxido-peroxido molybdenum(VI) complexes in catalytic and stoichiometric oxidations // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2013. – Vol. 257, № 7–8. – P. 1093–1121.
- [21] Hidalgo G., Barozzino-Consiglio G., Devillers M., Gaigneaux E.M. Active epoxidation bipyridine-oxodiperotungstate catalysts // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Vol. 528. – P. 112479.
- [22] Lu H.F., Chen H.F., Kao C.L., Chao I., Chen H.Y. A computational study of the Fenton reaction in different pH ranges // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, № 35. – P. 22890–22901.
- [23] Li W., Deng X., Ma Y., Qin B., Dang J., Wu G., Yang S., Li L. Zeolite-Encaged Isolated Palladium Redox Centers toward Sustainable Wacker-Type Oxidations // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146. – P. 27600–27609.
- [24] Zheng W., Hu H., Chen Y., Tan R., Yin D. Diamine-Decorated Graphene Oxide with Immobilized Gold Nanoparticles of Small Size for Alkenes Epoxidation with H₂O₂ // *Catalysis Letters*. – 2019. – Vol. 149, № 12. – P. 3328–3337.
- [25] Haghshenas Kashani S., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I. Ruthenium Nanoparticles Immobilized on Nano-silica Functionalized with Thiol-Based Dendrimer: A Nanocomposite Material for Oxidation of Alcohols and Epoxidation of Alkenes // *Catalysis Letters*. – 2018. – Vol. 148, № 4. – P. 1110–1123.
- [26] Ramu R., Wanna W.H., Janmanchi D., Tsai Y.F., Liu C.C., Mou C.Y., Yu S.S.F. Mechanistic

- study for the selective oxidation of benzene and toluene catalyzed by $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ in an $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{CN}$ system // *Molecular Catalysis*. – 2017. – Vol. 441. – P. 114–121.
- [27] Sheldon R.A. Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalysed epoxidations with hydroperoxides // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1980. – Vol. 7, № 1. – P. 107–126.
- [28] Chaumette P., Mimoun H., Saussine L., Fischer J., Mitschler A. Peroxo and alkylperoxidic molybdenum(VI) complexes as intermediates in the epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1983. – Vol. 250, № 1. – P. 291–310.
- [29] Fernandes R.A., Jha A.K., Kumar P. Recent advances in Wacker oxidation: from conventional to modern variants and applications // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – Vol. 10, № 22. – P. 7448–7470.
- [30] Mohammed M.L., Saha B. Recent Advances in Greener and Energy Efficient Alkene Epoxidation Processes // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, № 8. – P. 2858.
- [31] Kim S., Kim J., Lee Y., Bo Lee W., Woo Lee C., Jin K., Na J. Economic and environmental insights into the hybrid ethylene oxide production processes // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 494. – P. 152879.
- [32] Qiu Y., Jiang P., Ye W., Hu J., Zhang B., Ji T., Mu L., Feng X., Lu X., Zhu J. A spatially integrated electrochemical–thermal tandem reaction for continuous mild synthesis of propylene oxide // *Green Chemistry*. – 2024. – Vol. 26, № 22. – P. 11206–11215.
- [33] Абрамов А.Г., Шеруимов Н.Н., Ксенофонтов Д.В., Каралин Э.А., Харлампиди Х.Э. Промышленные технологии получения оксида пропилена // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. № 11. – P. 233–236.
- [34] Данов С.М., Сулимов А.В., Рябова Т.А., Овчаров А.А. Основные тенденции развития производства оксида пропилена // *Труды НГТУ им. П. Е. Алексеева*. – 2011. № 3. – P. 267–273.
- [35] Елиманова Г.Г., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э. Исследование стабильности комплексного молибденового катализатора в присутствии полигликолевых добавок // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Vol. 18, № 3. – P. 22–23.
- [36] Елиманова Г.Г., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э., Анисимова В.И. Комплексы молибдена. Синтез, каталитическая активность в реакции эпоксидирования // *Вестник технологического университета*. – 2016. – Vol. 19, № 16. – P. 14–16.
- [37] Kühn F.E., Zhao J., Herrmann W.A. Chiral monomeric organorhenium(VII) and organomolybdenum(VI) compounds as catalysts for chiral olefin epoxidation reactions // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2005. – Vol. 16, № 21. – P. 3469–3479.
- [38] Shen Y., Jiang P., Wai P.T., Gu Q., Zhang W. Recent progress in application of

- molybdenum-based catalysts for epoxidation of alkenes // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 31.
- [39] Valente A.A., Seixas J.D., Gonçalves I.S., Abrantes M., Pillinger M., Romão C.C. CpMo(CO)₃Cl as a precatalyst for the epoxidation of olefins // *Catalysis Letters*. – 2005. – Vol. 101. – P. 127–130.
- [40] Reich R.M., Kaposi M., Pöthig A., Kühn F.E. Kinetic studies of fluorinated aryl molybdenum(II) tricarbonyl precursors in epoxidation catalysis // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6, № 13. – P. 4970–4977.
- [41] Bruno S.M., Balula S.S., Valente A.A., Almeida Paz F.A., Pillinger M., Sousa C., Klinowski J., Freire C., Ribeiro-Claro P., Gonçalves I.S. Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of dioxomolybdenum(vi) complexes bearing a bidentate or tetradentate salen-type ligand // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 270, № 1–2. – P. 185–194.
- [42] Pandhare S.L., Jadhao R.R., Puranik V.G., Joshi P. V., Capet F., Dongare M.K., Umbarkar S.B., Michon C., Agbossou-Niedercorn F. Molybdenum(VI) dioxo complexes for the epoxidation of allylic alcohols and olefins // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – Vol. 772–773. – P. 271–279.
- [43] Liu H.X., Zhang X.M., Wang X. Synthesis, characterization and crystal structure of cis-dioxomolybdenum (VI)-Schiff base complex [MoO₂(O-C₆H₄CH=NN=COCH₂NC₅H₅)CH₃OH]Cl // *Polyhedron*. – 1994. – Vol. 13, № 3. – P. 441–444.
- [44] Guengerich F.P. Cytochrome P450 oxidations in the generation of reactive electrophiles: epoxidation and related reactions // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 2003. – Vol. 409, № 1. – P. 59–71.
- [45] Shaik S., De Visser S.P., Ogliaro F., Schwarz H., Schröder D. Two-state reactivity mechanisms of hydroxylation and epoxidation by cytochrome P-450 revealed by theory // *Current Opinion in Chemical Biology*. – 2002. – Vol. 6, № 5. – P. 556–567.
- [46] Poulos T.L. Heme enzyme structure and function // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, № 7. – P. 3919–3962.
- [47] Nam W., Han H.J., Oh S.Y., Lee Y.J., Choi M.H., Han S.Y., Kim C., Woo S.K., Shin W. New insights into the mechanisms of O-O bond cleavage of hydrogen peroxide and tert-alkyl hydroperoxides by iron(III) porphyrin complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122, № 36. – P. 8677–8684.
- [48] Nayak M., Nayak P., Sahu K., Kar S. Synthesis, Characterization, and Application of Oxo-Molybdenum(V)-Corrolato Complexes in Epoxidation Reactions // *Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 85, № 18. – P. 11654–11662.

- [49] *Liu W.S., Zhang R., Huang J.S., Che C.M., Peng S.M.* Synthesis and X-ray crystal structure of a chiral molybdenum porphyrin and its catalytic behaviour toward asymmetric epoxidation of aromatic alkenes // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – Vol. 634, № 1. – P. 34–38.
- [50] *Neves C.M.B., Rebelo S.L.H., Faustino M.A.F., Neves M.G.P.M.S., Simões M.M.Q.* Second-Generation Manganese(III) Porphyrins Bearing 3,5-Dichloropyridyl Units: Innovative Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for the Epoxidation of Alkenes // *Catalysts* 2019, Vol. 9, Page 967. – 2019. – Vol. 9, № 11. – P. 967.
- [51] *Dar T.A., Tomar R., Mian R.M., Sankar M., Maurya M.R.* Vanadyl β -tetrabromoporphyrin: synthesis, crystal structure and its use as an efficient and selective catalyst for olefin epoxidation in aqueous medium // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9, № 18. – P. 10405–10413.
- [52] *Jiang J., Chen H.Y., Zhou X.T., Chen Y.J., Xue C., Ji H.B.* Biomimetic Aerobic Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Cobalt Porphyrin under Ambient Conditions in the Presence of Sunflower Seeds Oil as a Co-Substrate // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, № 10. – P. 4890–4899.
- [53] *Lu J., Liang L., Weck M.* Micelle-based nanoreactors containing Ru-porphyrin for the epoxidation of terminal olefins in water // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – Vol. 417. – P. 122–125.
- [54] *Li H.Q., Yu H.Y., Li Y., He X.Q., Zhou X.T.* Propylene epoxidation coupled with furfural oxidation over Pt (II)TPP porphyrin with molecular oxygen // *Green Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 5, № 4. – P. 519–525.
- [55] *Katsuki T., Sharpless K.B.* The First Practical Method for Asymmetric Epoxidation // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – Vol. 102, № 18. – P. 5974–5976.
- [56] *Jacobsen E.N., Zhang W., Muci A.R., Ecker J.R., Deng L.* Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexane // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Vol. 113, № 18. – P. 7063–7064.
- [57] *Serafin J.G., Liu A.C., Seyedmonir S.R.* Surface science and the silver-catalyzed epoxidation of ethylene: an industrial perspective // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1998. – Vol. 131, № 1–3. – P. 157–168.
- [58] *Lohr T.L., Lockemeyer J.R., Bishopp S.D., Motagamwala A.H., Wells G.J., Wermink T.* Ethylene Oxide: A Catalyst and Process Development Success Story // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Vol. 63.
- [59] *Oyama T.S.* Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. Elsevier S. – 2008. 528 p.
- [60] *Smeets V., Ben Mustapha L., Schnee J., Gaigneaux E.M., Debecker D.P.* Mesoporous SiO₂-

- TiO₂ epoxidation catalysts: Tuning surface polarity to improve performance in the presence of water // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 452, № March. – P. 123–128.
- [61] Yang J., Liu S., Liu Y., Zhou L., Wen H., Wei H., Shen R., Wu X., Jiang J., Li B. Review and perspectives on TS-1 catalyzed propylene epoxidation // *iScience*. – 2024. – Vol. 27, № 3. – P. 109064.
- [62] Wang Y., Li L., Bai R., Gao S., Feng Z., Zhang Q., Yu J. Amino acid-assisted synthesis of TS-1 zeolites containing highly catalytically active TiO₆ species // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 42, № 12. – P. 2189–2196.
- [63] Zhang J., Jiang P., Shen Y., Zhang W., Li X. Molybdenum(VI) complex with a tridentate Schiff base ligand immobilized on SBA-15 as effective catalysts in epoxidation of alkenes // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 206, № C. – P. 161–169.
- [64] Zhang J., Jiang P., Shen Y., Zhang W., Bian G. Covalent anchoring of Mo(VI) Schiff base complex into SBA-15 as a novel heterogeneous catalyst for enhanced alkene epoxidation // *Journal of Porous Materials*. – 2016. – Vol. 23, № 2. – P. 431–440.
- [65] Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., Ghani K. Alkene epoxidation catalyzed by molybdenum supported on functionalized MCM-41 containing N–S chelating Schiff base ligand // *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 10, № 6. – P. 853–858.
- [66] Mortazavi-Manesh A., Bagherzadeh M. Synthesis and characterization of molybdenum (VI) complex immobilized on polymeric Schiff base-coated magnetic nanoparticles as an efficient and retrievable nanocatalyst in olefin epoxidation reactions // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 34, № 3. – P. e5410.
- [67] Moreno J., Iglesias J., Melero J.A. Mo(VI) Complexes Immobilized on SBA-15 as an Efficient Catalyst for 1-Octene Epoxidation // *Catalysts 2017, Vol. 7, Page 215*. – 2017. – Vol. 7, № 7. – P. 215.
- [68] Masteri-Farahani M., Eghbali P., Şahin E. SBA-16 supported amino acid Schiff base complexes of molybdenum as new heterogeneous molybdenum catalysts // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – Vol. 570. – P. 347–353.
- [69] Kooti M., Afshari M. Molybdenum Schiff base complex covalently anchored to silica-coated cobalt ferrite nanoparticles as a novel heterogeneous catalyst for the oxidation of alkenes // *Catalysis Letters*. – 2012. – Vol. 142, № 3. – P. 319–325.
- [70] Dehbanipour Z., Mongashti A. The efficient heterogeneous catalyst containing copper (II) bis-benzothiazole complex supported on functionalized magnetic nanoparticles used for epoxidation of alkenes with tert-BuOOH // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – Vol. 1265. – P. 133364.
- [71] Bigi F., Piscopo C.G., Predieri G., Sartori G., Scotti R., Zanoni R., Maggi R. Molybdenum-

- MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for olefin epoxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 386. – P. 108–113.
- [72] Luts T., Frank R., Suprun W., Fritzsche S., Hey-Hawkins E., Papp H. Epoxidation of olefins catalyzed by novel Mn(III) and Mo(IV)-Salen complexes immobilized on mesoporous silica gel: Part II: Study of the catalytic epoxidation of olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 273, № 1–2. – P. 250–258.
- [73] Samani M., Ardakani M.H., Sabet M. Dioxo-molybdenum(VI) unsymmetrical Schiff base complex supported on CoFe₂O₄@SiO₂ nanoparticles as a new magnetically recoverable nanocatalyst for selective epoxidation of alkenes // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2022. – Vol. 19, № 8. – P. 3491–3499.
- [74] Mouat A.R., Lohr T.L., Wegener E.C., Miller J.T., Delferro M., Stair P.C., Marks T.J. Reactivity of a Carbon-Supported Single-Site Molybdenum Dioxo Catalyst for Biodiesel Synthesis // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6, № 10. – P. 6762–6769.
- [75] Bian G., Jiang P., Wang F., Shen Y., Jiang K., Liu L., Zhang W. Light driven epoxidation of olefins using a graphene oxide/g-C₃N₄ supported Mo (salen) complex // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 42, № 1. – P. 85–90.
- [76] Fan Z., Lin B., Liu Y., Liu Y., Cheng M. Immobilization of molybdenum-based complexes on dendrimer-functionalized graphene oxide and their catalytic activity for the epoxidation of alkenes // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 158. – P. 106341.
- [77] Hassan H.M.A., Betiha M.A., El-Sharkawy E.A., Elshaarawy R.F.M., El-Assy N.B., Essawy A.A., Tolba A.M., Rabie A.M. Highly selective epoxidation of olefins using vanadium (IV) schiff base- amine-tagged graphene oxide composite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Vol. 591. – P. 124520.
- [78] Masteri-Farahani M., Ghahremani M. Surface functionalization of graphene oxide and graphene oxide-magnetite nanocomposite with molybdenum-bidentate Schiff base complex // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – Vol. 130. – P. 6–12.
- [79] Zarnegaryan A., Pahlevanneshan Z., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I. Copper(II) Schiff base complex immobilized on graphene nanosheets: a heterogeneous catalyst for epoxidation of olefins // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2019. – Vol. 16, № 4. – P. 747–756.
- [80] Zhao Q., Bai C., Zhang W., Li Y., Zhang G., Zhang F., Fan X. Catalytic epoxidation of olefins with graphene oxide supported copper (salen) complex // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, № 11. – P. 4232–4238.
- [81] Masteri-Farahani M., Abednatanzi S. Immobilized molybdenum–Schiff base complex on the surface of multi-wall carbon nanotubes as a new heterogeneous epoxidation catalyst // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2013. – Vol. 37. – P. 39–42.

- [82] *Nafar M., Grivani, Gholamhossein.* Immobilization of MoO₂(acac)₂ on Multiwall Carbon Nano Tube and Epoxidation of Alkenes // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* – 2019. – Vol. 38, № 2. – P. 1–8.
- [83] *Agarwal A., Liu Y., Kraevaya O.A., Alayoglu S., Kratish Y., Marks T.J.* Models for Single-Site Heterogeneous Catalysts on Carbon: MoO₂ Epoxidation Catalyst Anchored to a Fullerene // *ChemCatChem.* – 2024. – Vol. 16, № 23. – P. e202401259.
- [84] *Masteri-Farahani M., Mirshekar S.* Covalent functionalization of graphene oxide with molybdenum-carboxylate complexes: New reusable catalysts for the epoxidation of olefins // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 538. – P. 387–392.
- [85] *Lee J.H., Kim S.H.* Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on the structural, thermal, mechanical, and hysteretic behavior of polyurethane // *Scientific Reports.* – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 1–13.
- [86] *Gadolini S., Kerber R.N., Seljamäe-Green R.T., Tong W., Farràs P., Corbos E.C.* Covalently Anchored Molecular Catalyst onto a Graphitic Carbon Nitride Surface for Photocatalytic Epoxidation of Olefins // *ACS Catalysis.* – 2024. – P. 14639–14651.
- [87] *Zhou H.C.J., Kitagawa S.* Metal–Organic Frameworks (MOFs) // *Chemical Society Reviews.* – 2014. – Vol. 43, № 16. – P. 5415–5418.
- [88] *Xuan W., Zhu C., Liu Y., Cui Y.* Mesoporous metal–organic framework materials // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – Vol. 41, № 5. – P. 1677–1695.
- [89] *Daliran S., Oveisi A.R., Peng Y., López-Magano A., Khajeh M., Mas-Ballesté R., Alemán J., Luque R., Garcia H.* Metal–organic framework (MOF)-, covalent-organic framework (COF)-, and porous-organic polymers (POP)-catalyzed selective C–H bond activation and functionalization reactions // *Chemical Society Reviews.* – 2022. – Vol. 51, № 18. – P. 7810–7882.
- [90] *Abednatanzi S., Abbasi A., Masteri-Farahani M.* Post-synthetic modification of nanoporous Cu₃(BTC)₂ metal-organic framework via immobilization of a molybdenum complex for selective epoxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2015. – Vol. 399. – P. 10–17.
- [91] *Cho S.H., Ma B., Nguyen S.B.T., Hupp J.T., Albrecht-Schmitt T.E.* A metal–organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation // *Chemical Communications.* – 2006. № 24. – P. 2563–2565.
- [92] *Chen Y., Ahn S., Mian M.R., Wang X., Ma Q., Son F.A., Yang L., Ma K., Zhang X., Notestein J.M., Farha O.K.* Modulating Chemical Environments of Metal-Organic Framework-Supported Molybdenum(VI) Catalysts for Insights into the Structure-Activity Relationship in Cyclohexene Epoxidation // *Journal of the American Chemical Society.* – 2022. – Vol.

- 144, № 8. – P. 3554–3563.
- [93] Noh H., Cui Y., Peters A.W., Pahls D.R., Ortuno M.A., Vermeulen N.A., Cramer C.J., Gagliardi L., Hupp J.T., Farha O.K. An Exceptionally Stable Metal-Organic Framework Supported Molybdenum(VI) Oxide Catalyst for Cyclohexene Epoxidation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, № 44. – P. 14720–14726.
- [94] Otake K.I., Ahn S., Knapp J., Hupp J.T., Notestein J.M., Farha O.K. Vapor-Phase Cyclohexene Epoxidation by Single-Ion Fe(III) Sites in Metal-Organic Frameworks // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60, № 4. – P. 2457–2463.
- [95] Tang J., Dong W., Wang G., Yao Y., Cai L., Liu Y., Zhao X., Xu J., Tan L. Efficient molybdenum(VI) modified Zr-MOF catalysts for epoxidation of olefins // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, № 81. – P. 42977–42982.
- [96] Bravo-Sanabria C.A., Solano-Delgado L.C., Valdivieso-Zarate L.M., Ospina-Ospina R., Martínez-Ortega F., Ramírez-Caballero G.E. Photo-epoxidation of α -pinene catalyzed by a MoVI oxo-diperoxo complex modified Ti-based metal-organic framework // *Molecular Catalysis*. – 2023. – Vol. 545. – P. 113240.
- [97] Wang H., Ren Y., Feng X., Jiang H. Ultrathin 2D Porphyrin-Based Zr-MOF Nanosheets as Heterogeneous Catalysts for Styrene Epoxidation and Benzylic C-H Oxidation // *ChemCatChem*. – 2024. – Vol. 16, № 15. – P. e202400119.
- [98] Leus K., Liu Y.Y., Meledina M., Turner S., Van Tendeloo G., Van Der Voort P. A MoVI grafted Metal Organic Framework: Synthesis, characterization and catalytic investigations // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 316. – P. 201–209.
- [99] Martínez R D.C., Trujillo C.A., Carriazo J.G., Castellanos N.J. Soybean Oil Epoxidation Catalyzed by a Functionalized Metal–Organic Framework with Active Dioxo-Molybdenum (VI) Centers // *Catalysis Letters* 2022 153:6. – 2022. – Vol. 153, № 6. – P. 1756–1772.
- [100] Ni X.L., Liu J., Liu Y.Y., Leus K., Depauw H., Wang A.J., Van Der Voort P., Zhang J., Hu Y.K. Synthesis, characterization and catalytic performance of Mo based metal-organic frameworks in the epoxidation of propylene by cumene hydroperoxide // *Chinese Chemical Letters*. – 2017. – Vol. 28, № 5. – P. 1057–1061.
- [101] Yu F. A highly efficient heterogeneous catalyst of cobalt-based coordination polymers for aerobic epoxidation of cyclohexene // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20, № 34. – P. 5074–5078.
- [102] Gomes D.P., Silva A.F., Gomes A.C., Neves P., Valente A.A., Gonçalves I.S., Pillinger M. Epoxidation catalysts prepared by encapsulation of molybdenum hexacarbonyl in UiO-66(Zr/Hf)-type metal-organic frameworks // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2022. – Vol. 330. – P. 111603.
- [103] Hu D., Song X., Zhang H., Chang X., Zhao C., Jia M. Aerobic epoxidation of styrene over

- Zr-based metal-organic framework encapsulated transition metal substituted phosphomolybdic acid // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 506. – P. 111552.
- [104] *Grivani G., Tangestaninejad S., Habibi M.H., Mirkhani V.* Epoxidation of alkenes by a highly reusable and efficient polymer-supported molybdenum carbonyl catalyst // *Catalysis Communications*. – 2005. – Vol. 6, № 6. – P. 375–378.
- [105] *Grivani G., Tangestaninejad S., Habibi M.H., Mirkhani V., Moghadam M.* Epoxidation of alkenes by a readily prepared and highly active and reusable heterogeneous molybdenum-based catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 299, № 1–2. – P. 131–136.
- [106] *Tangestaninejad S., Habibi M.H., Mirkhani V., Moghadam M., Grivani G.* Readily prepared polymer-supported molybdenum carbonyls as novel reusable and highly active epoxidation catalysts // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2006. – Vol. 9, № 6. – P. 575–578.
- [107] *Tangestaninejad S., Habibi M.H., Mirkhani V., Moghadam M., Grivani G.* Simple preparation of some reusable and efficient polymer-supported tungsten carbonyl catalysts and clean epoxidation of cis-cyclooctene in the presence of H₂O₂ // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 255, № 1–2. – P. 249–253.
- [108] *Tangestaninejad S., Mirkhani V., Moghadam M., Grivani G.* Readily prepared heterogeneous molybdenum-based catalysts as highly recoverable, reusable and active catalysts for alkene epoxidation // *Catalysis Communications*. – 2007. – Vol. 8, № 5. – P. 839–844.
- [109] *Grivani G., Tangestaninejad S., Halili A.* A readily prepared, highly reusable and active polymer-supported molybdenum carbonyl Schiff base complex as epoxidation catalyst // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2007. – Vol. 10, № 8. – P. 914–917.
- [110] *Grivani G., Akherati A.* Polymer-supported bis (2-hydroxyanyl) acetylacetonato molybdenyl Schiff base catalyst as effective, selective and highly reusable catalyst in epoxidation of alkenes // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2013. – Vol. 28. – P. 90–93.
- [111] *Mohammed M.L., Mbeleck R., Saha B.* Efficient and selective molybdenum based heterogeneous catalyst for alkene epoxidation using batch and continuous reactors // *Polymer Chemistry*. – 2015. – Vol. 6, № 41. – P. 7308–7319.
- [112] *Maurya A., Kesharwani N., Kachhap P., Mishra V.K., Chaudhary N., Haldar C.* Polymer-anchored mononuclear and binuclear CuII Schiff-base complexes: Impact of heterogenization on liquid phase catalytic oxidation of a series of alkenes // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2019. – Vol. 33, № 9. – P. e5094.
- [113] *Gao B., Men J., Zhang Y.* Selective Epoxidation of Cyclohexene Catalyzed by New Bidentate Schiff Base Dioxomolybdenum(VI) Complex Immobilized on Crosslinked Polystyrene Microspheres // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and*

- Nano-Metal Chemistry*. – 2015. – Vol. 45, № 6. – P. 821–827.
- [114] Reyes P., Borda G., Gnecco J., Rivas B.L. MoO₂(acac)₂ immobilized on polymers as catalysts for cyclohexene epoxidation: Effect of the degree of crosslinking // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 93, № 4. – P. 1602–1608.
- [115] Bhuiyan M.M.R., Mohammed M.L., Saha B. Greener and Efficient Epoxidation of 1,5-Hexadiene with tert-Butyl Hydroperoxide (TBHP) as an Oxidising Reagent in the Presence of Polybenzimidazole Supported Mo(VI) Catalyst // *Reactions 2022, Vol. 3, Pages 537-552*. – 2022. – Vol. 3, № 4. – P. 537–552.
- [116] Song W., Zhang Y., Tran C.H., Choi H.K., Yu D.G., Kim I. Porous organic polymers with defined morphologies: Synthesis, assembly, and emerging applications // *Progress in Polymer Science*. – 2023. – Vol. 142. – P. 101691.
- [117] Machado T.F., Serra M.E.S., Murtinho D., Valente A.J.M., Naushad M. Covalent Organic Frameworks: Synthesis, Properties and Applications—An Overview // *Polymers 2021, Vol. 13, Page 970*. – 2021. – Vol. 13, № 6. – P. 970.
- [118] Zhang K., Farha O.K., Hupp J.T., Nguyen S.B.T. Complete Double Epoxidation of Divinylbenzene Using Mn(porphyrin)-Based Porous Organic Polymers // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5, № 8. – P. 4859–4866.
- [119] Yoon J., Choi H.M., Lee S.J., Li R., Njc /, Letter N. Cu(II)Cl₂ containing bispyridine-based porous organic polymer support prepared via alkyne–azide cycloaddition as a heterogeneous catalyst for oxidation of various olefins // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44, № 22. – P. 9149–9152.
- [120] Ding Z.D., Zhu W., Li T., Shen R., Li Y., Li Z., Ren X., Gu Z.G. A metalloporphyrin-based porous organic polymer as an efficient catalyst for the catalytic oxidation of olefins and arylalkanes // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46, № 34. – P. 11372–11379.
- [121] Wang B., Lin J., Sun Q., Xia C., Sun W. Efficient Aliphatic C-H Oxidation and C=C Epoxidation Catalyzed by Porous Organic Polymer-Supported Single-Site Manganese Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2021. – Vol. 11, № 17. – P. 10964–10973.
- [122] Song X., Zhu W., Yan Y., Gao H., Gao W., Zhang W., Jia M. Triphenylamine-based porous organic polymers: Synthesis and application for supporting phosphomolybdate to fabricate efficient olefin oxidation catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Vol. 242. – P. 9–17.
- [123] Fischer S., Schmidt J., Strauch P., Thomas A. An Anionic Microporous Polymer Network Prepared by the Polymerization of Weakly Coordinating Anions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol. 52, № 46. – P. 12174–12178.
- [124] Fadzil N.A.M., Rahim M.H.A., Maniam G.P. A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C–H bond activation // *Chinese Journal of Catalysis*.

- 2014. – Vol. 35, № 10. – P. 1641–1652.
- [125] Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zolotukhina A. V., Vinokurov V.A. Oxidation of p-Xylene // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91, № 5. – P. 707–727.
- [126] Gutmann B., Elsner P., Roberge D., Kappe C.O. Homogeneous liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone in continuous flow mode // *ACS Catalysis*. – 2013. – Vol. 3, № 12. – P. 2669–2676.
- [127] Baek S.C., Roh H.S., Chavan S.A., Choi M.H., Jun K.W., Park S.E., Yoo J.S., Kim K.J. The promotional effect of CO₂ in ethylbenzene oxidation with MC-type catalytic system // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 244, № 1. – P. 19–25.
- [128] Amin A.A., Beattie J.K. Inhibition of the Cobalt Acetate/Bromide-Catalyzed Hydrogen Peroxide Oxidation of 4-tert-Butyltoluene // *Organic Process Research and Development*. – 2003. – Vol. 7, № 6. – P. 879–882.
- [129] Khan A.T., Parvin T., Choudhury L.H., Ghosh S. A simple synthetic protocol for oxidation of alkyl-arenes into ketones using a combination of HBr–H₂O₂ // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Vol. 48, № 13. – P. 2271–2274.
- [130] Saha B., Koshino N., Espenson J.H. N-Hydroxyphthalimides and Metal Cocatalysts for the Autoxidation of p-Xylene to Terephthalic Acid // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – Vol. 108, № 3. – P. 425–431.
- [131] Yang C., Arora S., Maldonado S., Pratt D.A., Stephenson C.R.J. The design of PINO-like hydrogen-atom-transfer catalysts // *Nature Reviews Chemistry*. – 2023. – Vol. 7, № 9. – P. 653–666.
- [132] Recupero F., Punta C. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, № 9. – P. 3800–3842.
- [133] Dobras G., Sitko M., Petroselli M., Caruso M., Cametti M., Punta C., Orlińska B. Solvent-Free Aerobic Oxidation of Ethylbenzene Promoted by NHPI/Co(II) Catalytic System: The Key Role of Ionic Liquids // *ChemCatChem*. – 2020. – Vol. 12, № 1. – P. 259–266.
- [134] Evans S., Smith J.R.L. The oxidation of ethylbenzene and other alkylaromatics by dioxygen catalysed by iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin and related iron porphyrins // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 2000. № 7. – P. 1541–1552.
- [135] Zhou X.Y., He B., Zhang Y., Ni J.Y., Liu Q.P., Wang M., Shen H.M., She Y. Bin. Selective and Efficient Catalytic Oxygenation of Alkyl Aromatics Employing H₂O₂ Catalyzed by Simple Porphyrin Iron(II) under Mild Conditions // *Processes*. – 2023. – Vol. 11, № 4. – P. 1187.
- [136] Asgharpour Z., Farzaneh F., Abbasi A. Synthesis, characterization and immobilization of a new cobalt(II) complex on modified magnetic nanoparticles as catalyst for epoxidation of alkenes and oxidation of activated alkanes // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, № 98. – P.

95729–95739.

- [137] Faraji A.R., Mosazadeh S., Ashouri F. Synthesis and characterization of cobalt-supported catalysts on modified magnetic nanoparticle: Green and highly efficient heterogeneous nanocatalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes with molecular oxygen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 506. – P. 10–26.
- [138] Faraji A.R., Ashouri F., Hekmatian Z., Heydari S., Mosazadeh S. Organosuperbase dendron manganese complex grafted on magnetic nanoparticles; heterogeneous catalyst for green and selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes by molecular oxygen // *Polyhedron*. – 2019. – Vol. 157. – P. 90–106.
- [139] Neeli C.K.P., Kannapu H.P.R., Kalevaru V.N., Kamaraju S.R.R., Burri D.R. An efficient and selective benzylic oxidation of tetralin to 1-tetralone on Cu(II) immobilized γ -Fe₂O₃@SBA-15 magnetic nanocatalyst in green water medium without base or additives // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 453. – P. 74–84.
- [140] Brutchey R.L., Drake I.J., Bell A.T., Tilley T.D. Liquid-phase oxidation of alkylaromatics by a H-atom transfer mechanism with a new heterogeneous CoSBA-15 catalyst // *Chemical Communications*. – 2005. № 29. – P. 3736–3738.
- [141] Zahedi S., Safaei E. A tetra-cationic tetrapyrrolineporphyrinato Iron(II) grafted onto sulfonated SBA-15 as a novel heterogeneous catalyst for the aerobic oxidation of C(sp³)-H bonds in alkanes // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 552. – P. 149379.
- [142] Arshadi M., Ghiaci M., Ensafi A.A., Karimi-Maleh H., Suib S.L. Oxidation of ethylbenzene using some recyclable cobalt nanocatalysts: The role of linker and electrochemical study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2011. – Vol. 338, № 1–2. – P. 71–83.
- [143] Arshadi M., Ghiaci M. Highly efficient solvent free oxidation of ethylbenzene using some recyclable catalysts: The role of linker in competency of manganese nanocatalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 399, № 1–2. – P. 75–86.
- [144] Arshadi M., Ghiaci M., Rahmanian A., Ghaziaskar H., Gil A. Oxidation of ethylbenzene to acetophenone by a Mn catalyst supported on a modified nanosized SiO₂/Al₂O₃ mixed-oxide in supercritical carbon dioxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol. 119–120. – P. 81–90.
- [145] Chaudhary V., Sharma S. Study of ethylbenzene oxidation over polymer-silica hybrid supported Co (II) and Cu (II) complexes // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 375. – P. 601–613.
- [146] Mal N.K., Ramaswamy A. V. Oxidation of ethylbenzene over Ti-, V- and Sn-containing silicalites with MFI structure // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 143, № 1. – P. 75–85.

- [147] Dębek R., Motak M., Grzybek T., Galvez M.E., Da Costa P. A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane // *Catalysts* 2017, Vol. 7, Page 32. – 2017. – Vol. 7, № 1. – P. 32.
- [148] Kirar J.S., Khare S., Tiwari N. Cu(II) and Co(II) Schiff-Base Complexes Immobilized on Layered Double Hydroxide: Synthesis, Characterizations, DFT Calculations and Catalytic Activity // *ChemistrySelect*. – 2021. – Vol. 6, № 42. – P. 11557–11568.
- [149] Kirar J.S., Khare S. Selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone over Cr(III) Schiff base complex intercalated into layered double hydroxide // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 32, № 8. – P. e4408.
- [150] Choudhary V.R., Indurkar J.R., Narkhede V.S., Jha R. MnO₄⁻ exchanged Mg–Al hydrotalcite: a stable and reusable/environmental-friendly catalyst for selective oxidation by oxygen of ethylbenzene to acetophenone and diphenylmethane to benzophenone // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 227, № 1. – P. 257–261.
- [151] Zhou W., Dai X., Chen Y., Sun F., He M., Chen Q. Synergistic Catalytic Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone by Metallophthalocyanine Intercalated Layered Double Hydroxide with Oxygen // *ChemistrySelect*. – 2018. – Vol. 3, № 2. – P. 566–572.
- [152] Dai X., Li X., Tang S., Peng X., Zheng X., Jiang O. Efficient aerobic oxidation of ethylbenzene accelerated by Cu species in hydrotalcite // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 149. – P. 106184.
- [153] Ji D., Xi N., Li G., Dong P., Li H., Li H., Li C., Wang P., Zhao Y. Hydrotalcite-based Co_xNi_yAl₁₀O_x mixed oxide as a highly efficient catalyst for selective ethylbenzene oxidation // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 508. – P. 111579.
- [154] Qin L., Lu W., Wu Z., Zhou W. Catalyst Performance of the Calcined Products of CoAl Layered Double Hydroxide in the Aerobic Oxidation of Ethylbenzene // *Catalysis Letters*. – 2023. – Vol. 153, № 6. – P. 1818–1825.
- [155] Wang A., Zhou W.Y., Sun Z., Zhang Z., Zhang Z., He M.Y., Chen Q. Mn(III) active site in hydrotalcite efficiently catalyzes the oxidation of alkylarenes with molecular oxygen // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 499. – P. 111276.
- [156] Fu L., Chen Y., Liu Z. Cobalt catalysts embedded in N-doped carbon derived from cobalt porphyrin via a one-pot method for ethylbenzene oxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 408. – P. 91–97.
- [157] Chen Y., Jie S., Yang C., Liu Z. Active and efficient Co-N/C catalysts derived from cobalt porphyrin for selective oxidation of alkylaromatics // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 419. – P. 98–106.
- [158] Jie S., Yang C., Chen Y., Liu Z. Facile synthesis of ultra-stable Co-N-C catalysts using cobalt porphyrin and peptides as precursors for selective oxidation of ethylbenzene // *Molecular*

- Catalysis*. – 2018. – Vol. 458. – P. 1–8.
- [159] Zhang L., Jie S., Liu Z. Bicontinuous mesoporous Co, N co-doped carbon catalysts with high catalytic performance for ethylbenzene oxidation // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43, № 19. – P. 7275–7281.
- [160] Li S., Ali S., Zuhra Z., Shen H., Qiu J., Zeng Y., Zheng K., Wang X., Xie G., Ding S. Cobalt Encapsulated in Nitrogen-Doped Graphite-like Shells as Efficient Catalyst for Selective Oxidation of Arylalkanes // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29, № 1. – P. 65.
- [161] Wei S., Wang Y., Chen W., Li Z., Cheong W.C., Zhang Q., Gong Y., Gu L., Chen C., Wang D., Peng Q., Li Y. Atomically dispersed Fe atoms anchored on COF-derived N-doped carbon nanospheres as efficient multi-functional catalysts // *Chemical Science*. – 2020. – Vol. 11, № 3. – P. 786–790.
- [162] Huang R., Cao C., Liu J., Sun D., Song W. N-Doped carbon nanofibers derived from bacterial cellulose as an excellent metal-free catalyst for selective oxidation of arylalkanes // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55, № 13. – P. 1935–1938.
- [163] Hu X., Sun X., Song Q., Zhu Y., Long Y., Dong Z. N,S co-doped hierarchically porous carbon materials for efficient metal-free catalysis // *Green Chemistry*. – 2020. – Vol. 22, № 3. – P. 742–752.
- [164] Wang Z., Jiang Y., Hu Y., Li J., Liu X., Li K., Cao W., Xu X., Yang Y., Lin K. New Insights into Co-pyrolysis among Graphitic Carbon Nitride and Organic Compounds: Carbonaceous Gas Fragments Induced Synthesis of Ultrathin Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets for Heterogeneous Catalysis // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, № 47. – P. 52624–52634.
- [165] Wang Z., Jiang Y., Huo H., Hu Y., Xu X., Wang P., Yang Y., Lin K. Synthesis of three-dimensional nitrogen doped meso/macroporous carbon beads for heterogeneous catalytic solvent-free oxidation of ethylbenzene // *Carbon*. – 2020. – Vol. 158. – P. 226–237.
- [166] Xu C., Pan Y., Wan G., Liu H., Wang L., Zhou H., Yu S.H., Jiang H.L. Turning on Visible-Light Photocatalytic C-H Oxidation over Metal-Organic Frameworks by Introducing Metal-to-Cluster Charge Transfer // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141, № 48. – P. 19110–19117.
- [167] Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Metal organic frameworks as efficient heterogeneous catalysts for the oxidation of benzylic compounds with t-butylhydroperoxide // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 267, № 1. – P. 1–4.
- [168] Kim J., Bhattacharjee S., Jeong K.E., Jeong S.Y., Ahn W.S. Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101 // *Chemical Communications*. – 2009. № 26. – P. 3904–3906.
- [169] Zhou X.Y., Fu B., Jin W.D., Wang X., Wang K.K., Wang M., She Y. Bin, Shen H.M. Efficient

- and Selective Oxygenation of Cycloalkanes and Alkyl Aromatics with Oxygen through Synergistic Catalysis of Bimetallic Active Centers in Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks Based on Metalloporphyrins // *Biomimetics*. – 2023. – Vol. 8, № 3. – P. 325.
- [170] Daliran S., Santiago-Portillo A., Navalón S., Oveisi A.R., Álvaro M., Ghorbani-Vaghei R., Azarifar D., García H. Cu(II)-Schiff base covalently anchored to MIL-125(Ti)-NH₂ as heterogeneous catalyst for oxidation reactions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – Vol. 532. – P. 700–710.
- [171] Lei Z., Han X., Hu Y., Wang R., Wang Y. Synthesis and catalytic oxidation properties of polymer-bound cobalt complexes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 75, № 8. – P. 1068–1074.
- [172] Islam S.M., Ghosh K., Molla R.A., Roy A.S., Salam N., Iqbal M.A. Synthesis of a reusable polymer anchored cobalt(II) complex for the aerobic oxidation of alkyl aromatics and unsaturated organic compounds // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – Vol. 774. – P. 61–69.
- [173] Gao B., Li Y., Shi N. Oxovanadium (IV) Schiff base complex immobilized on CPS microspheres as heterogeneous catalyst for aerobic selective oxidation of ethyl benzene to acetophenone // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – Vol. 73, № 11. – P. 1573–1579.
- [174] Dong Z., Pan H., Yang L., Fan L., Xiao Y., Chen J., Wang W. Porous organic polymer immobilized copper nanoparticles as heterogeneous catalyst for efficient benzylic C–H bond oxidation // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2022. – Vol. 26, № 1. – P. 101397.
- [175] Sasmal H.S., Bag S., Chandra B., Majumder P., Kuiry H., Karak S., Sen Gupta S., Banerjee R. Heterogeneous C–H Functionalization in Water via Porous Covalent Organic Framework Nanofilms: A Case of Catalytic Sphere Transmutation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – Vol. 143, № 22. – P. 8426–8436.
- [176] Liu X., Luo X.S., Deng H.L., Fan W., Wang S., Yang C., Sun X.Y., Chen S.L., Huang M.H. Functional Porous Organic Polymers Comprising a Triaminotriphenylazobenzene Subunit as a Platform for Copper-Catalyzed Aerobic C–H Oxidation // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Vol. 31, № 15. – P. 5421–5430.
- [177] Kramer S., Bennedsen N.R., Kegnæs S. Porous Organic Polymers Containing Active Metal Centers as Catalysts for Synthetic Organic Chemistry // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8, № 8. – P. 6961–6982.
- [178] Dong A., Wang D., Dai T., Chen Q., Feng L., Wang N. Micro/mesoporous conjugated fluorinated iron-porphyrin polymer: porosity and heterogeneous catalyst for oxidation // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2018. – Vol. 1, № 4. – P. 696–704.
- [179] He W.L., Wu C. De. Incorporation of Fe-phthalocyanines into a porous organic framework

- for highly efficient photocatalytic oxidation of arylalkanes // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 234. – P. 290–295.
- [180] Shen H.M., Ye H.L., Ni J.Y., Wang K.K., Zhou X.Y., She Y. Bin. Oxidation of α CH bonds in alkyl aromatics with O₂ catalyzed by highly dispersed cobalt(II) coordinated in confined reaction channel of porphyrin-based POFs with simultaneously enhanced conversion and selectivity // *Chemical Engineering Science*. – 2023. – Vol. 270. – P. 118472.
- [181] Tian Y., Zhu G. Porous Aromatic Frameworks (PAFs) // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 16. – P. 8934–8986.
- [182] Weber J., Thomas A. Toward stable interfaces in conjugated polymers: Microporous poly(p-phenylene) and poly(phenyleneethynylene) based on a spirobifluorene building block // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, № 20. – P. 6334–6335.
- [183] Rathore R., Burns C.L., Deselnicu M.I. Multiple-electron transfer in a single step. Design and synthesis of highly charged cation-radical salts // *Organic Letters*. – 2001. – Vol. 3, № 18. – P. 2887–2890.
- [184] Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H.C. Highly Stable Porous Polymer Networks with Exceptionally High Gas-Uptake Capacities // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, № 32. – P. 3723–3725.
- [185] Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of Lignin-Based Compounds over Ruthenium Catalysts Based on Sulfonated Porous Aromatic Frameworks // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, № 23. – P. 4618.
- [186] Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Vol. 517. – P. 112012.
- [187] Makeeva D.A., Kulikov L.A., Oskina E.D., Uvarov O. V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Palladium Catalysts Based on Nitrogen-Containing Porous Aromatic Frameworks for Hydrogenation of Unsaturated Compounds // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – Vol. 62, № 10. – P. 1183–1194.
- [188] Jing L.P., Sun J.S., Sun F., Chen P., Zhu G. Porous aromatic framework with mesopores as a platform for a super-efficient heterogeneous Pd-based organometallic catalysis // *Chemical Science*. – 2018. – Vol. 9, № 14. – P. 3523–3530.
- [189] Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks, modified with ethanolamino-groups, for hydrogenation of alkynes, alkenes and dienes // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, № 10. – P. 1–17.
- [190] Bylina G.S., Nikolaeva T.A. Synthesis of linear poly(p-chloromethylstyrene) by

- chloromethylation of polystyrene with a methylal-thionyl chloride mixture // *Vysokomolekularnye Soedineniya, Ser. B.* – 1997. – Vol. 39. – P. 1392–1395.
- [191] Azeez M.O., Nafiu S.A., Olarewaju T.A., Olabintan A.B., Tanimu A., Gambo Y., Aitani A. Selective Catalytic Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone: A Review of Catalyst Systems and Reaction Mechanisms // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2023. – Vol. 62, № 33. – P. 12795–12828.
- [192] Thorat K.G., Kamble P., Ray A.K., Sekar N. Novel pyrromethene dyes with N-ethyl carbazole at the meso position: a comprehensive photophysical, lasing, photostability and TD-DFT study // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2015. – Vol. 17, № 26. – P. 17221–17236.
- [193] Kulikov L.A., Akopyan A. V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A. V., Maximov A.L., Anisimov A. V., Karakhanov E.A. Catalysts Based on Porous Polyaromatic Frameworks for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel in Biphasic Conditions // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2019. – Vol. 58, № 45. – P. 20562–20572.
- [194] Xu L., Ouyang R., Zhou S., - al, Han X., Zhang Y., Li L., Liu C., Liu N., Li X., Razzaq R., Hussain Shah K., Fahad M., Naeem A., Sherazi T.A. Adsorption potential of macroporous Amberlyst-15 for Cd(II) removal from aqueous solutions // *Materials Research Express.* – 2020. – Vol. 7, № 2. – P. 025509.
- [195] Lambert S., Job N., D'Souza L., Pereira M.F.R., Pirard R., Heinrichs B., Figueiredo J.L., Pirard J.P., Regalbuto J.R. Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method // *Journal of Catalysis.* – 2009. – Vol. 261, № 1. – P. 23–33.
- [196] Ben T., Ren H., Shengqian M., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2009. – Vol. 48, № 50. – P. 9457–9460.
- [197] Yuan Y., Yang Y., Zhu G. Multifunctional porous aromatic frameworks: State of the art and opportunities // *EnergyChem.* – 2020. – Vol. 2, № 5. – P. 100037.
- [198] Kulikov L.A., Terenina M. V., Kryazheva I.Y., Karakhanov E.A. Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks // *Petroleum Chemistry.* – 2017. – Vol. 57, № 3. – P. 222–229.
- [199] Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* – 2016. – Vol. 117, № 2. – P. 729–743.
- [200] Wang Z., Cheng Y., Wang G., Ni G., Wang L. Comparative analysis of pore structure

- parameters of coal by using low pressure argon and nitrogen adsorption // *Fuel*. – 2022. – Vol. 309. – P. 122120.
- [201] *Thommes M., Köhn R., Fröba M.* Sorption and pore condensation behavior of pure fluids in mesoporous MCM-48 silica, MCM-41 silica, SBA-15 silica and controlled-pore glass at temperatures above and below the bulk triple point // *Applied Surface Science*. – 2002. – Vol. 196, № 1–4. – P. 239–249.
- [202] *Kruk M., Jaroniec M., Ko C.H., Ryoo R.* Characterization of the porous structure of SBA-15 // *Chemistry of Materials*. – 2000. – Vol. 12, № 7. – P. 1961–1968.
- [203] *Xia K., Gao Q., Wu C., Song S., Ruan M.* Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3 // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45, № 10. – P. 1989–1996.
- [204] *Li T., Chen M., Shi Q., Xiong J., Feng Y., Zhang B.* A one-pot synthesis of pyridinium-based ionic porous organic polymers for efficient CO₂ catalytic conversion // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 47, № 9. – P. 4239–4244.
- [205] *Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Kulikov L.A., Terenina M. V.* Hydrodearomatization catalysts based on molybdenum hexacarbonyl Mo(CO)₆ supported on mesoporous aromatic frameworks // *Petroleum Chemistry 2017 57:7*. – 2017. – Vol. 57, № 7. – P. 589–594.
- [206] *Biradar A. V., Sathe B.R., Umbarkar S.B., Dongare M.K.* Selective cis-dihydroxylation of olefins using recyclable homogeneous molybdenum acetylide catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 285, № 1–2. – P. 111–119.
- [207] *Armstrong R.S., Aroney M.J., Barnes C.M., Nugent K.W.* Infrared and Raman spectra of (η⁶-mesitylene)M(CO)₃ complexes (M=Cr, Mo or W): An insight into metal–arene bonding // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1990. – Vol. 4, № 5. – P. 569–580.
- [208] *Kulikov L.A., Yarchak V.A., Zolotukhina A. V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Cyclohexene Epoxidation Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, № 9. – P. 1087–1093.
- [209] *Maheswari N., Muralidharan G.* Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 416. – P. 461–469.
- [210] *Díaz-Reyes J., Dorantes-García V., Pérez-Benítez A., Balderas-López J.A.* Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament // *Superficies y vacío*. – 2008. – Vol. 21, № 2. – P. 12–17.
- [211] *Куликов Л.А., Ярчак В.А., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Катализаторы эпоксидирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. – 2020. – Vol. 60, № 5. – P. 701–707.
- [212] *Sheldon R.A., Van Doorn J.A.* Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic

- hydroperoxides: I. A comparison of various metal catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1973. – Vol. 31, № 3. – P. 427–437.
- [213] *Hu Z., Fu X., Li Y.* Olefin epoxidation catalyzed by Schiff base molybdenum (VI) complexes immobilized onto zirconium poly (styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2011. – Vol. 14, № 3. – P. 497–501.
- [214] *Huang J., Yuan L., Cai J., Liu Z.* MoO₂(acac)₂ anchored on organic copolymer-inorganic hybrid zirconium phosphonate-phosphate functionalized by pyridines as highly efficient, reusable catalysts for alkene epoxidation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 214. – P. 121–126.
- [215] *Ardakani M.H., Naeimi A.* Solvent-free selective oxidation of alcohols with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by dioxo-molybdenum (VI) unsymmetrical Schiff base complex immobilized on CoFe₂O₄@SiO₂ nanoparticles // *Research on Chemical Intermediates*. – 2022. – Vol. 48, № 11. – P. 4503–4516.
- [216] *Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A.* Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 357. – P. 176–184.
- [217] *Rangel-Rangel E., Verde-Sesto E., Rasero-Almansa A.M., Iglesias M., Sánchez F.* Porous aromatic frameworks (PAFs) as efficient supports for N-heterocyclic carbene catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6, № 15. – P. 6037–6045.
- [218] *Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E.* Palladium Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks, Modified with Ethanolamino-Groups, for Hydrogenation of Alkynes, Alkenes and Dienes // *Catalysts* 2020, Vol. 10, Page 1106. – 2020. – Vol. 10, № 10. – P. 1106.
- [219] *Law R. V., Sherrington D.C., Snape C.E., Ando I., Korosu H.* Solid State ¹³C MAS NMR Studies of Anion Exchange Resins and Their Precursors // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1995. – Vol. 34, № 8. – P. 2740–2749.
- [220] *Ярчак В.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Эпоксидирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. – 2023. – Vol. 63, № 1. – P. 100–109.
- [221] *Fuente E., Menéndez J.A., Díez M.A., Suárez D., Montes-Morán M.A.* Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107, № 26. – P. 6350–6359.
- [222] *George K.M., Ruthenburg T.C., Smith J., Yu L., Zhang Q., Anastasio C., Dillner A.M.* FT-IR quantification of the carbonyl functional group in aqueous-phase secondary organic aerosol from phenols // *Atmospheric Environment*. – 2015. – Vol. 100. – P. 230–237.

- [223] *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, № 4. – P. 492–499.
- [224] *Chen L., Li B.D., Xu Q.X., Liu D. Bin.* A silica gel supported cobalt(II) Schiff base complex as efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the selective aerobic oxidation of alkyl aromatics // *Chinese Chemical Letters*. – 2013. – Vol. 24, № 9. – P. 849–852.
- [225] *Heinert D., Martell A.E.* Pyridoxine and Pyridoxal Analogs. II. Infrared Spectra and Hydrogen Bonding // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – Vol. 81, № 15. – P. 3933–3943.
- [226] *Chen D., Zhang X., Jiang H., Yuan X.* Catalytic epoxidation of propylene over a Schiff-base molybdenum complex supported on a silanized mesostructured cellular foam // *Research on Chemical Intermediates*. – 2020. – Vol. 46, № 10. – P. 4705–4721.
- [227] *Tahmasebi N., Khalildashti M.* Synthesis of MoOx nanostructures with the assistance of polymeric surfactants for dye removal from water // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 37, № 3. – P. 448–455.
- [228] *Hong M., Yao M.Y., Pan H.* An immobilized molybdenum acetylacetonate complex on expanded starch for the epoxidation of stillingia oil // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 111. – P. 91558–91563.
- [229] *Zhang Z., Liu B., Lv K., Sun J., Deng K.* Aerobic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid catalyzed by a montmorillonite K-10 clay immobilized molybdenum acetylacetonate complex // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol. 16, № 5. – P. 2762–2770.
- [230] *Mamedova V.L., Khikmatova G.Z., Korshin D.E., Mamedova S.V.K., Gavrilova E.L., Mamedov V.A.O.* Epoxides: methods of synthesis, reactivity, practical significance // *Russian Chemical Reviews*. – 2022. – Vol. 91, № 11. – P. RCR5049.
- [231] *Chen J., Gao H., Ding T., Ji L., Zhang J.Z.H., Gao G., Xia F.* Mechanistic Studies of CO₂ Cycloaddition Reaction Catalyzed by Amine-Functionalized Ionic Liquids // *Frontiers in Chemistry*. – 2019. – Vol. 7. – P. 475196.
- [232] *Alassmy Y.A., Asgar Pour Z., Pescarmona P.P.* Efficient and Easily Reusable Metal-Free Heterogeneous Catalyst Beads for the Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates in the Presence of Water as Hydrogen-Bond Donor // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2020. – Vol. 8, № 21. – P. 7993–8003.
- [233] *Kaewsai S., Del Gobbo S., D’Elia V.* Synthesis of Bifunctional Catalysts for the Cycloaddition of CO₂ to Epoxides through an Epoxide-Driven Strategy // *ChemCatChem*. – 2024. – Vol. 16, № 10. – P. e202301713.
- [234] *Al Hussein F., Hartwig A., Großekappenberg H.* Synergistic effects of hydroxyl and tertiary

- amine in the catalytic carbonatization of epoxides with CO₂ at atmospheric pressure // *Tetrahedron Green Chem.* – 2024. – Vol. 4. – P. 100057.
- [235] Shen Y.M., Duan W.L., Shi M. Chemical fixation of carbon dioxide catalyzed by binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co salen-type complexes // *Journal of Organic Chemistry.* – 2003. – Vol. 68, № 4. – P. 1559–1562.
- [236] Guo D., Li C., Zhang J., Liu G., Luo X., Wu F. Metalloporphyrin-based porous organic polymer as an efficient catalyst for cycloaddition of epoxides and CO₂ // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2021. – Vol. 293. – P. 121770.
- [237] Jan R., Biji C.A., Shakeela K., Shaikh R.R., Rao G.R. Green Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ Using Transition Metal Substituted Polyoxometalate-PDDA Hybrid Catalysts // *Catalysis Letters.* – 2024. – Vol. 154, № 4. – P. 1631–1641.
- [238] Ravi S., Puthiaraj P., Ahn W.S. Cyclic carbonate synthesis from CO₂ and epoxides over diamine-functionalized porous organic frameworks // *Journal of CO₂ Utilization.* – 2017. – Vol. 21. – P. 450–458.
- [239] Natongchai W., Luque-Urrutia J.A., Phungpanya C., Solà M., D'Elia V., Poater A., Zipse H. Cycloaddition of CO₂ to epoxides by highly nucleophilic 4-aminopyridines: establishing a relationship between carbon basicity and catalytic performance by experimental and DFT investigations // *Organic Chemistry Frontiers.* – 2021. – Vol. 8, № 3. – P. 613–627.
- [240] Tangyen N., Natongchai W., D'Elia V. Catalytic Strategies for the Cycloaddition of CO₂ to Epoxides in Aqueous Media to Enhance the Activity and Recyclability of Molecular Organocatalysts // *Molecules* 2024, Vol. 29, Page 2307. – 2024. – Vol. 29, № 10. – P. 2307.
- [241] Zhang F., Wang Y., Zhang X., Zhang X., Liu H., Han B. Recent advances in the coupling of CO₂ and epoxides into cyclic carbonates under halogen-free condition // *Green Chemical Engineering.* – 2020. – Vol. 1, № 2. – P. 82–93.
- [242] Tsutsumi Y., Yamakawa K., Yoshida M., Ema T., Sakai T. Bifunctional organocatalyst for activation of carbon dioxide and epoxide to produce cyclic carbonate: Betaine as a new catalytic motif // *Organic Letters.* – 2010. – Vol. 12, № 24. – P. 5728–5731.
- [243] Ajitha M.J., Suresh C.H. NHC catalyzed CO₂ fixation with epoxides: Probable mechanisms reveal ter molecular pathway // *Tetrahedron Letters.* – 2011. – Vol. 52, № 41. – P. 5403–5406.
- [244] Ema T., Fukuhara K., Sakai T., Ohbo M., Bai F.Q., Hasegawa J.Y. Quaternary ammonium hydroxide as a metal-free and halogen-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide // *Catalysis Science & Technology.* – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 2314–2321.
- [245] Sun J., Cheng W., Yang Z., Wang J., Xu T., Xin J., Zhang S. Superbase/cellulose: an environmentally benign catalyst for chemical fixation of carbon dioxide into cyclic

- carbonates // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol. 16, № 6. – P. 3071–3078.
- [246] Wang Y., Tian Z., Yang Q., Tong K., Tang X., Zhang N., Zhou J., Zhang L., Zhang Q., Dai S., Lin Y., Lu Z., Chen L. Atomically Dispersed Dual Metal Sites Boost the Efficiency of Olefins Epoxidation in Tandem with CO₂ Cycloaddition // *Nano Letters*. – 2022. – Vol. 22, № 20. – P. 8381–8388.
- [247] Wei R., Wang Z., Yao M., Xia R., Liu H., Yang L., Ma G., Gao L., Xiao G. M-BTC as Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Organic Carbonates Assisted Tandem by Olefin Epoxidation and CO₂ Cycloaddition // *Catalysis Letters*. – 2024. – Vol. 155, № 1.
- [248] Zhang G., Xu N., Sun B., Sun F., Liu X., Xu W., Yang Z. One-Pot Synthesis of Propylene Carbonate through Tandem Epoxidation-Cycloaddition Reaction from Propylene and CO₂ // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2024.
- [249] Guo Z., Cai X., Xie J., Wang X., Zhou Y., Wang J. Hydroxyl-Exchanged Nanoporous Ionic Copolymer toward Low-Temperature Cycloaddition of Atmospheric Carbon Dioxide into Carbonates // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – Vol. 8, № 20. – P. 12812–12821.
- [250] Mathew R.T., Cooney R.P., Doyle C.S., Swift S., Haessler C. Anchored quaternary ammonium salts adsorbed on polyurethane film surfaces // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. – Vol. 138. – P. 105343.
- [251] Yue L., Fang C., Yan Z., Xu Z., Wang G., Liu Q. Engineered graphite carbon nitride for efficient elimination of indoor formaldehyde at ambient temperature // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 10, № 3. – P. 107881.
- [252] Peng H., Mo Z., Liao S., Liang H., Yang L., Luo F., Song H., Zhong Y., Zhang B. High Performance Fe- and N- Doped Carbon Catalyst with Graphene Structure for Oxygen Reduction // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3, № 1. – P. 1–7.
- [253] Dekel D.R., Amar M., Willdorf S., Kosa M., Dhara S., Diesendruck C.E. Effect of Water on the Stability of Quaternary Ammonium Groups for Anion Exchange Membrane Fuel Cell Applications // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 10. – P. 4425–4431.
- [254] Gjineci N., Aharonovich S., Willdorf-Cohen S., Dekel D.R., Diesendruck C.E. The Reaction Mechanism Between Tetraarylammonium Salts and Hydroxide // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 2020, № 21. – P. 3161–3168.
- [255] Qu R., Ren Z., Li N., Zhang F., Zhang Z.J., Zhang H. Solvent-Free cycloaddition of carbon dioxide and epichlorohydrin catalyzed by surface-attached imidazolium-type poly(ionic liquid) monolayers // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2020. – Vol. 38. – P. 168–176.
- [256] Qaroush A.K., Hammad S.B., Eftaiha A.F., Assaf K.I., Al-Qaisi F.M., Jessop P.G. Polyurea-catalyzed cycloaddition of CO₂ and epichlorohydrin: a green approach // *New Journal of Chemistry*. – 2025. – Vol. 49, № 3. – P. 703–711.

- [257] Wu P., Cheng H., Wang X., Shi R., Zhang C., Arai M., Zhao F. A self-healing and recyclable polyurethane-urea Diels–Alder adduct synthesized from carbon dioxide and furfuryl amine // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23, № 1. – P. 552–560.
- [258] Haghighi-Yazdi M., Lee-Sullivan P. FTIR analysis of a polycarbonate blend after hygrothermal aging // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol. 132, № 3.
- [259] Com S., Raman I.R. The Infrared Spectra of Polymers V: Epoxies // *Spectroscopy (Santa Monica)*. – 2022. – Vol. 37, № 3. – P. 17-19–17–19.
- [260] Fortună M.E., Ignat M., Tudorachi N., Ungureanu E., Rotaru R., Harabagiu V. Hybrid Siloxane Materials Based on a Mutually Reactive Epoxy–Amine System: Synthesis, Structure, and Thermal Stability Investigations // *Inorganics*. – 2024. – Vol. 12, № 4. – P. 118.
- [261] Chen F., Dong T., Xu T., Li X., Hu C. Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂ catalyzed by a MoO₂(acac)₂-quaternary ammonium salt system // *Green Chemistry*. – 2011. – Vol. 13, № 9. – P. 2518–2524.
- [262] Wei R., Wang Z., Yao M., Xia R., Liu H., Yang L., Ma G., Gao L., Xiao G. M-BTC as Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Organic Carbonates Assisted Tandem by Olefin Epoxidation and CO₂ Cycloaddition // *Catalysis Letters*. – 2025. – Vol. 155, № 1. – P. 1–17.
- [263] Shi Z., Niu G., Han Q., Shi X., Li M. A molybdate-incorporated cooperative catalyst: High efficiency in the assisted tandem catalytic synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and olefins // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 461. – P. 10–18.
- [264] 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, № 1. – P. 143–157.
- [265] Ye H., Xie Z., Li W., Pu Y., Liu M., Wen Y., Liu Y. Converting waste polystyrene foam into new value-added materials: A large-capacity scavenger to remove cationic dyes and heavy metals // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – Vol. 139, № 13. – P. 51868.
- [266] Dhouib I., Ouasri A., Guionneau P., Elaoud Z. A new organic-inorganic hybrid compound based on sulfate: Structural characterization, DFT study, Hirshfeld analysis, and electrical, vibrational and thermal properties // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – Vol. 165. – P. 110654.
- [267] Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of Guaiacol Family Molecules Over Platinum Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Catalysis Letters*. – 2024. № 154. – P. 6106–6122.
- [268] Wang Y., Yu J., Wang Y., Chen Z., Dong L., Cai R., Hong M., Long X., Yang S. In situ templating synthesis of mesoporous Ni–Fe electrocatalyst for oxygen evolution reaction //

- [269] *Contarini S., Kevan L.* X-ray photoelectron spectroscopic study of copper-exchanged X- and Y-type sodium zeolites: Resolution of two cupric ion components and dependence on dehydration and X-irradiation // *Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90, № 8. – P. 1630–1632.
- [270] *Ivanova T.M., Maslakov K.I., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Linko R. V., Savilov S. V., Lunin V. V., Eremenko I.L.* XPS detection of unusual Cu(II) to Cu(I) transition on the surface of complexes with redox-active ligands // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2020. – Vol. 238. – P. 146878.
- [271] *Chawla S.K., Sankarraman N., Payer J.H.* Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu O S H compounds // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1992. – Vol. 61, № 1. – P. 1–18.
- [272] *Ren X., Hu X., Zhang F., Wang J., Liang J., Wu W., Jiang M., Wang J.* Synthesis of sulphur-modified bifunctional hydrotalcites and study of their surface characteristics by inverse gas chromatography // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – Vol. 5, № 10. – P. 4813–4820.
- [273] *Goh S.H., Lee S.Y., Dai J., Tan K.L.* X-ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions between sulfonated polystyrene and poly(styrene-co-4-vinylpyridine) // *Polymer*. – 1996. – Vol. 37, № 23. – P. 5305–5308.
- [274] *Liu Y., Xie L., Zhang W., Dai Z., Wei W., Luo S., Chen X., Chen W., Rao F., Wang L., Huang Y.* Conjugated System of PEDOT:PSS-Induced Self-Doped PANI for Flexible Zinc-Ion Batteries with Enhanced Capacity and Cyclability // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11, № 34. – P. 30943–30952.
- [275] *Han W., Deng J., Xie S., Yang H., Dai H., Au C.T.* Gold supported on iron oxide nanodisk as efficient catalyst for the removal of toluene // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, № 9. – P. 3486–3494.
- [276] *Wu Z., Zhang J., Su Z., Wang P., Tan T., Xiao F.S.* Low-temperature dehydration of ethanol to ethylene over Cu- zeolite catalysts synthesized from cu-tetraethylenepentamine // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59, № 39. – P. 17300–17306.
- [277] *Ravi S., Zhang S., Lee Y.R., Kang K.K., Kim J.M., Ahn J.W., Ahn W.S.* EDTA-functionalized KCC-1 and KIT-6 mesoporous silicas for Nd³⁺ ion recovery from aqueous solutions // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – Vol. 67. – P. 210–218.
- [278] *Olayo M.G., Alvarado E.J., González-Torres M., Gómez L.M., Cruz G.J.* Quantifying amines in polymers by XPS // *Polymer Bulletin*. – 2024. – Vol. 81, № 3. – P. 2319–2328.
- [279] *Azeez M.O., Nafiu S.A., Olarewaju T.A., Olabintan A.B., Tanimu A., Gambo Y., Aitani A.*

- Selective Catalytic Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone: A Review of Catalyst Systems and Reaction Mechanisms // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2023. – Vol. 62, № 33. – P. 12795–12828.
- [280] Tang Y., Xu J., Wang F., Zheng Y., Zhang Z. Mechanism study on the oxidation of ethylbenzene: A theoretical and computational approach // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2020. – Vol. 1188. – P. 112974.
- [281] Meng Y., Genuino H.C., Kuo C.H., Huang H., Chen S.Y., Zhang L., Rossi A., Suib S.L. One-step hydrothermal synthesis of manganese-containing MFI-type zeolite, Mn-ZSM-5, characterization, and catalytic oxidation of hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135, № 23. – P. 8594–8605.
- [282] Ding L., Hou Y., Liu H., Peng J., Cao Z., Zhang Y., Wang B., Cao X., Chang Y., Wang T., Liu G. Alcohols as Scavengers for Hydroxyl Radicals in Photocatalytic Systems: Reliable or Not? // *ACS ES and T Water*. – 2023. – Vol. 3, № 11. – P. 3534–3543.
- [283] Wang L., Li B., Dionysiou D.D., Chen B., Yang J., Li J. Overlooked Formation of H₂O₂ during the Hydroxyl Radical-Scavenging Process When Using Alcohols as Scavengers // *Environmental Science and Technology*. – 2022. – Vol. 56, № 6. – P. 3386–3396.
- [284] Anwar A., Ma'Amor A., Mahmud H.N.M.E., Basirun W.J., Abdullah I. Catalytic activity of ethylbenzene with product selectivity by gold nanoparticlessupported on zinc oxide // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2022. – Vol. 46, № 3. – P. 730–746.