

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2023 г. В. А. Ярчак^{1,*}, Л. А. Куликов¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: yarchakvika@gmail.com

Поступила в редакцию 6 октября 2022 г.

После доработки 21 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Проведена модификация структуры пористого ароматического каркаса PAF-30 комплексообразующими группами на основе дипиридиламина, дипиколиламина и ацетилацетона. Синтезированные таким образом материалы использованы в качестве носителей для молибденовых катализаторов эпокси́дирования: PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo. Все полученные материалы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии. Активность катализаторов изучена в эпокси́дировании циклогексена, гексена-1, октена-1 и стирола. Исследована возможность повторного использования катализаторов на примере эпокси́дирования циклогексена.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, пористый ароматический каркас PAF-30, эпокси́дирование, молибденовые катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242123010094, **EDN:** ULBEKM

Эпокси́дирование олефинов имеет большое значение в промышленности основного и тонкого органического синтеза. Данный процесс позволяет получать широкий спектр продуктов для синтеза полимеров, красителей, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и лекарств [1, 2]. В качестве катализаторов процесса эпокси́дирования могут быть использованы соли и комплексы переходных металлов, находящиеся в высшем валентном состоянии, обладающие низкими окислительно-восстановительными потенциалами и высокой кислотностью Льюиса, например Mo(VI), W(VI), V(V), Ti(IV). Среди них наиболее активными являются растворимые комплексы Mo(VI) [3–5]. Промышленное применение получил нафтенат Mo(VI) в Халкон-процессе синтеза пропиленоксида из пропилена [6].

Однако использование гомогенного катализатора связано с рядом трудностей: сложностью выделения катализатора из реакционной смеси, проблемами регенерации и стабильности. В настоящее время актуальна задача создания стабильных и активных гетерогенных катализаторов реакции эпокси́дирования на основе молибдена. Помимо простоты отделения и долгого времени службы, иммобилизация комплексов металла на носителях приводит к равномерному распределению активных центров на поверхности, что позволяет избежать дезактивации катализатора вследствие образования оксо-, пероксодимерных и других полимерных частиц [7].

Ранее были предприняты способы гетерогенизации катализаторов на различных органических и неорганических носителях. В их число входят цеолиты [8, 9], мезопористые силикагели [10–12],

металл-органические каркасы (MOFs) [13–15], полимеры [16–21]. Свойства гетерогенных катализаторов существенным образом зависят от характеристик используемого носителя: особенностей его взаимодействий с реагентами и комплексами металла, пористости, химического строения и природы. Например, на гидрофобных носителях – активированных углях, полистиролах, некоторых типах полимеров – адсорбция органических неполярных субстратов (таких как углеводороды) протекает лучше, чем полярных соединений (например, продуктов их окисления). Гидрофильные носители, напротив, способствуют адсорбции полярных соединений. Достаточно интересным объектом для создания новых гетерогенных катализаторов и изучения их свойств являются пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAF). Это новый тип полимерных носителей, структура которых образована связанными друг с другом в жесткий «каркас» прочными ковалентными связями – фрагментами ароматических молекул. Благодаря этому PAF стабильны вплоть до 350–400°C, устойчивы в сильноокислой и сильнощелочной среде, не окисляются пероксидом водорода и кислородом воздуха, не растворяются и не набухают в органических растворителях.

Ранее нами был синтезирован и исследован катализатор PAF-30-Mo на основе наночастиц молибдена, иммобилизованных в порах ароматического каркаса PAF-30t [22]. Катализатор проявил высокую активность и селективность в образовании эпоксидов в реакции окисления циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом. Однако было установлено, что катализатор теряет свою активность вследствие вымывания металла. Один из способов, позволяющий увеличить стабильность катализаторов, – введение в структуру носителя функциональных групп, образующих комплексы с металлом и препятствующих его вымыванию.

Цель текущей работы – модифицирование пористых ароматических каркасов группами на основе 2,2'-дипиридиламина, ди-(2-пиколил)амина и ацетилацетона; нанесение на них молибдена, используя в качестве источника металла ацетилацетонат диоксомолибдена $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, и изучение структурных характеристик, активности и стабильности полученных катализаторов эпоксидирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли следующие реактивы: 1,2-дихлорэтан (х.ч., Экос-1), *трет*-бутилгидропероксид (70%-ный водный раствор, ABCR), циклогексен (99%, Aldrich), толуол (ос.ч., Химмед), бис-(ацетилацетонато)диоксомолибден(VI) (99%, ABCR), 2,2'-дипиридиламин (98%, ABCR, Sigma-Aldrich), ди-(2-пиколил)амин (97%, Sigma-Aldrich), стирол ($\geq 99\%$, Aldrich), октен-1 (98%, Aldrich), ацетилацетон ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), карбонат натрия (ч., Реахим), иодид калия (х.ч., Реахим), пентаоксид фосфора ($\geq 99\%$, Химмед), соляная кислота (ос.ч., СигмаТек), этанол (ч.д.а., ИРЕА 2000), 1,4-диоксан (х.ч., Русхим), параформальдегид (95%, Sigma-Aldrich), уксусная кислота лед. (99.8%, Русхим), ацетон (х.ч., Экос-1), тетрагидрофуран (ч.д.а., Компонент-Реактив). PAF-30 синтезировали согласно методикам, опубликованным в литературе [23].

Ниже приведены методы модификации материала PAF-30.

Синтез PAF-30- CH_2Cl . Хлорметилирование PAF-30 проводили согласно литературной методике [24]. В колбу объемом 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали параформальдегид (5 г) и соляную кислоту (100 мл). После растворения параформальдегида к смеси аккуратно добавляли пентаоксид фосфора (20 г) 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 24 ч при температуре 60°C. Масса продукта PAF-30- CH_2Cl составила 0.908 г.

Синтез PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl. Функционализацию PAF-30- CH_2Cl азотсодержащими лигандами проводили согласно методике из работы [25]. В колбу объемом 100 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-30- CH_2Cl (200 мг) в 1,4-диоксане (50 мл). К полученной суспензии добавляли 20-ти кратный избыток 2,2'-дипиридиламина (dpa) (600 мг) или ди-(2-пиколил)амина (dpcl) (640 мкл) и каталитические количества иодида калия (10 мг). Смесь перемешивали при 90°C в течение 72 ч. Полученные таким образом материалы

(PAF-30-dpa либо PAF-30-dpcl) фильтровали и промывали 1,4-диоксаном (3×50 мл), водой (3×50 мл) и ТГФ (3×50 мл), затем сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 24 ч. Массы полученных продуктов – PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl – составили 184 мг и 176 мг, соответственно.

Синтез PAF-30-AA. Модификацию PAF-30-CH₂Cl ацетилацетоном проводили согласно следующей методике [26]. 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 (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 24 ч. Масса продукта PAF-30-AA составила 192 мг.

Синтез катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo и PAF-30-AA-Mo. Имобилизацию молибдена на синтезированных материалах проводили согласно методике [27]. В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали носитель (PAF-30-dpa, PAF-30-dpcl или PAF-30-AA, 100 мг) и добавляли MoO₂(асас)₂ (240 мг) в толуоле (25 мл). Смесь нагревали до 90°C и затем выдерживали при этой температуре в течение 96 ч. Полученный продукт фильтровали и промывали толуолом (3×50 мл) и метанолом (3×50 мл). Затем сушили при пониженном давлении в течение 24 ч при температуре 60°C. Масса катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo составили 98 мг, 89 мг и 95 мг соответственно.

Приборы и методы

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Содержание молибдена в синтезированных катализаторах было определено при помощи метода АЭС-ИСП на приборе ICPE-9000 SHIMADZU.

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Текстульные характеристики образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t). Перед анализом образцы были дегазированы при температуре 120°C в течение 8 ч. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05–0.2$. Общий объем пор был определен при относительном давлении $P/P_0 = 0.94$.

ИК-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 NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Состав полученных носителей определяли методом элементного анализа на CHNS-анализаторе Thermo Flash 2000.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Микрофотографии катализаторов были получены на приборе JEOL JEM2100F/Cs/GIF (разрешение изображения 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программы ImageJ.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Состав поверхности катализаторов определяли при помощи метода РФЭС на приборе PHI5500VersaProbeII. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохромное 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.

Проведение каталитических экспериментов

В стеклянный реактор, оснащенный рубашкой для подачи теплоносителя и двумя горлышками, помещали якорь магнитной мешалки, 5 мг катализатора, 4 мл дихлорэтана, 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. Далее в смесь через второе горлышко быстро вводили 0.4 мл раствора трет-бутилгидропероксида, после

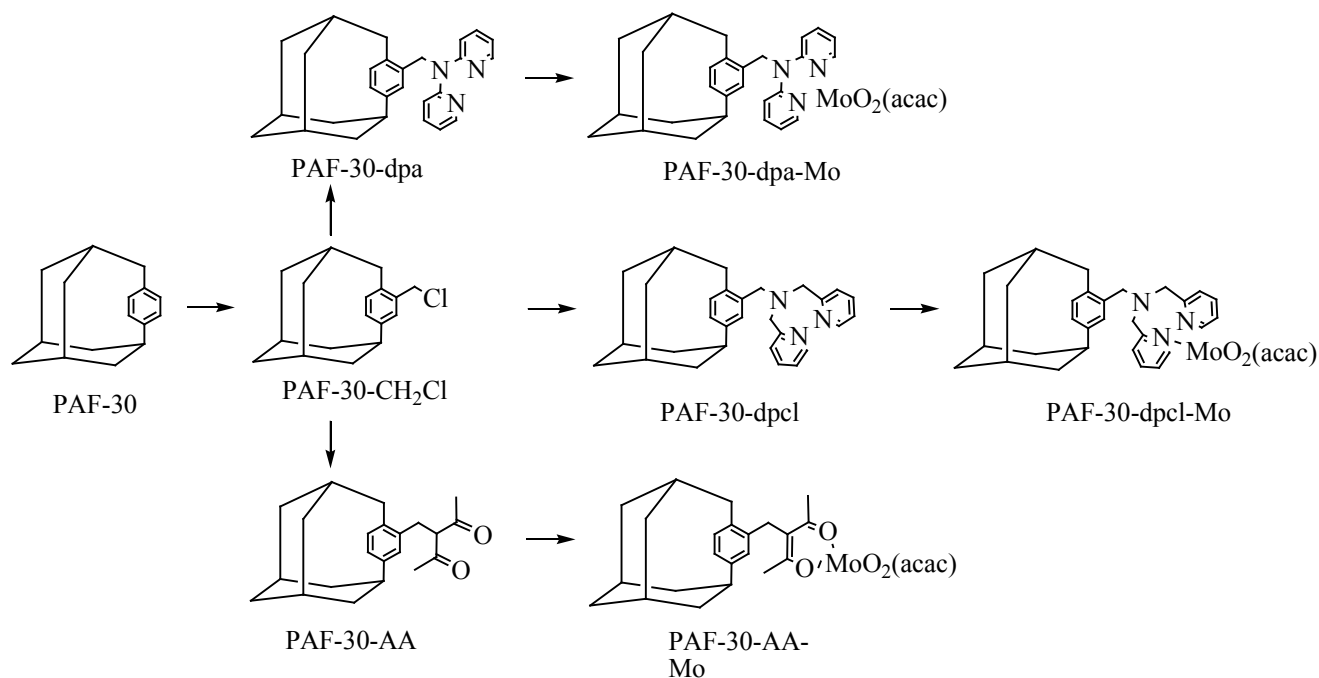


Рис. 1. Синтез катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo.

чего в него вставляли септу и включали перемешивание. Эпоксидирование проводили при температуре 80°C, отбор проб осуществляли через септу с помощью микрошприца. Объем отбираемой пробы не превышал 10 мкл.

Состав продуктов реакции определяли на газовом хроматографе HewlettPackard 6890, оснащенном пламенно-ионизационным детектором и колонкой HP-1 (50 м×0.32 мм×1.05 мкм, фаза – 100% диметилсилоксан), газ-носитель – гелий. Запись и обработку хроматограмм производили с помощью программы HPChemStationRev.A.06.01 (403). Состав продуктов реакции определяли по отношению площадей соответствующих пиков и площади пика внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификацию структуры PAF-30 хелатирующими группами проводили в два этапа: сначала в структуру PAF-30 вводили хлорметильные группы, после чего полученный материал PAF-30-CH₂Cl обрабатывали 2,2'-дипиридиламином, либо ди-(2-пикилил)амином, либо ацетилацетоном.

Полученные материалы PAF-30-dpa, PAF-30-dpcl и PAF-30-AA далее использовали для синтеза молибденовых катализаторов путем их пропитки раствором ацетилацетоната диоксомолибдена MoO₂(acac)₂ в толуоле при 90°C (рис. 1).

Согласно данным анализа (табл. 1), материалы PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl содержат 1.18 и 2.05 мас. % азота соответственно, или 843 и 1464 мкмоль/г, что подтверждает успешную иммобилизацию аминов. Большее содержание функциональных групп в материале PAF-30-dpcl может быть следствием большей реакционной способности атома азота в дипиколилаmine по сравнению с дипиридиламином из-за сопряжения электронов атома азота и ароматических колец в молекуле последнего.

Текстурные характеристики носителей исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 1). Модификация структуры PAF-30 функциональными группами приводила к уменьшению площади поверхности и объема пор в материалах. При этом наблюдали зависимость структурных характеристик носителей от размера функциональных групп и их содержания в матери-

Таблица 1. Физико-химические характеристики материалов

Материал	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}^*$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Содержание N в носителе, мас. %	Содержание Mo в катализаторе, мас. %
PAF-30	484	0.42	–	–
PAF-30-dpa	427	0.24	1.18	9.43
PAF-30-dpcl	335	0.21	2.05	12.12
PAF-30-AA	454	0.30	–	9.26

* Площадь поверхности носителя, рассчитанная по модели БЭТ.

але: чем больше были концентрация функциональных групп и их объем, тем меньше становились значения площади поверхности и доступный объем пор в материале.

В поры синтезированных носителей вводили молибден путем их пропитки раствором $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ в толуоле. Строение полученных катализаторов исследовали методами ИК-спектроскопии, РФЭС, ПЭМ и АЭС-ИСП. Содержание металла в катализаторах составило 9–12 мас. % (табл. 1) или 940–1250 мкмоль/г, что превышало концентрацию функциональных групп в исходных носителях почти в 2.5–3.5 раза. Это может означать либо иммобилизацию $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ без химического связывания (сорбция комплекса носителем), либо образование

внутри пор носителя полиядерных комплексов или наночастиц из $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, по сравнению с исходным материалом PAF-30, в спектрах катализаторов наблюдали новые полосы поглощения (рис. 2). Часть из них соответствует колебаниям связей в лигандах, например полосы поглощения с максимумами при 1530, 1470 и 1150 см^{-1} в материалах PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl [28]. Во всех случаях интенсивность данных полос поглощения низкая, что коррелирует с результатами элементного анализа и адсорбции азота. Также в ИК-спектрах катализаторов присутствуют новые полосы поглощения с максимумами при 914 и 957 см^{-1} , относящиеся к симметричным и антисимметричным колебаниям

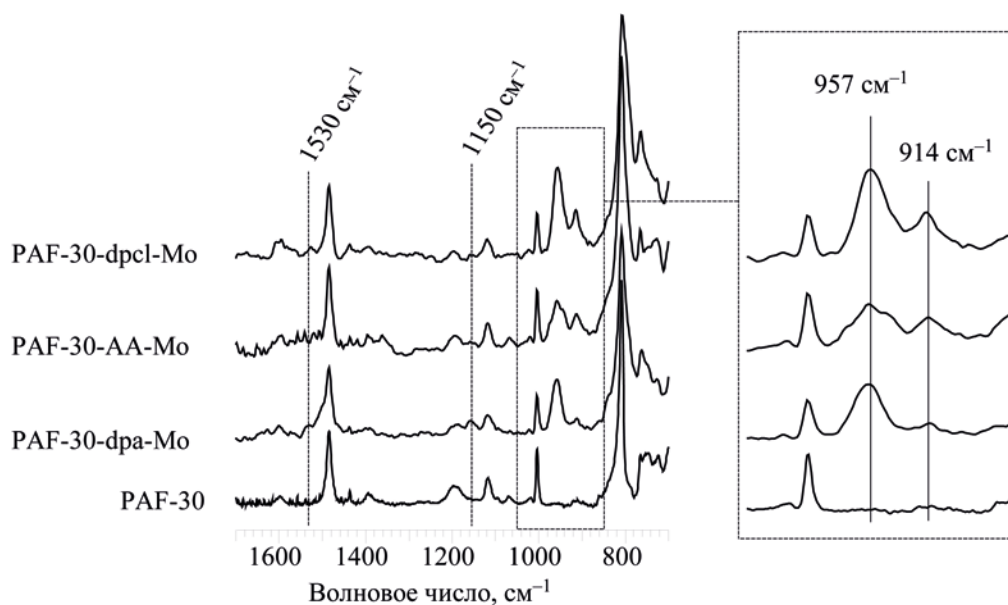


Рис. 2. ИК-спектры катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo.

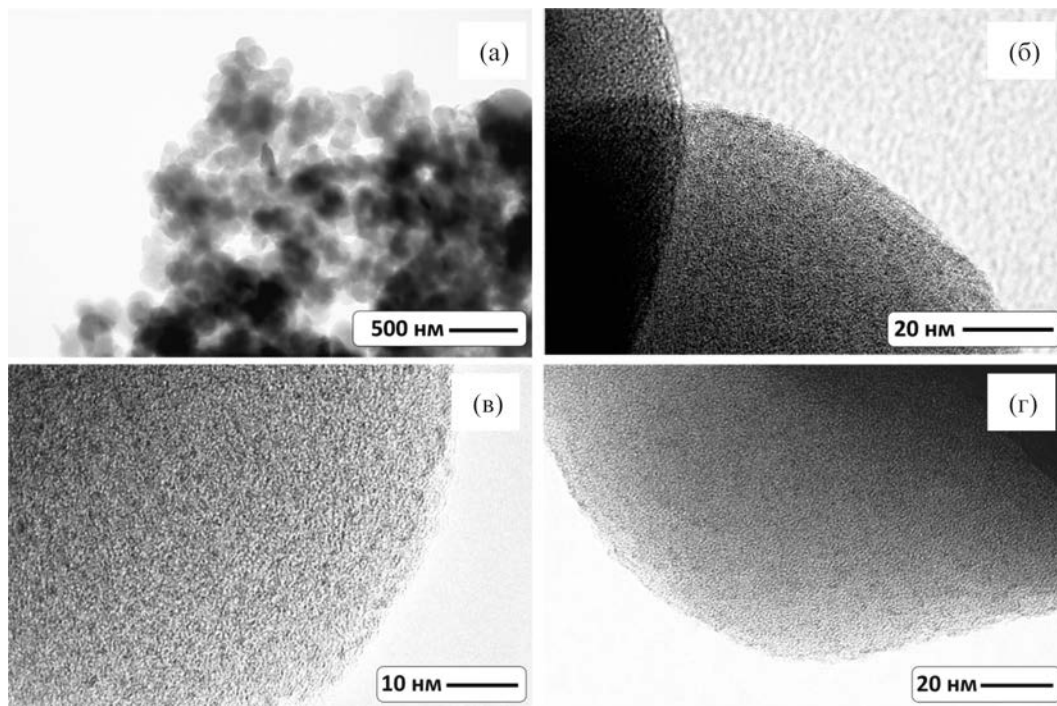


Рис. 3. ПЭМ катализаторов PAF-30-dpCl-Mo (а) и (в), PAF-30-dpa-Mo (б), PAF-30-AA-Mo (г).

в фрагменте $O=Mo=O$ [29]. Кроме того, в спектрах присутствуют полосы поглощения в диапазоне $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний связей $Mo-O-Mo$ [30], что также свидетельствует об образовании кластеров или наночастиц оксида молибдена внутри пор носителя. Отметим, что агломерацию комплексов и солей металлов в порах ароматических каркасов в ходе пропитки наблюдали также при синтезе палладиевых катализаторов PAF70-Pd, PP-P-Pd [31, 32].

На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, можно наблюдать небольшие ($1.5\text{--}2.5\text{ нм}$) наночастицы, равномерно распределенные внутри пор мате-

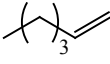
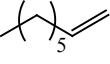

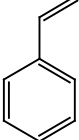
риалов (рис. 3). Для оценки валентного состояния металла катализаторы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (табл. 2). Согласно полученным данным, молибден во всех катализаторах находится в высшей степени окисления $Mo(VI)$ [33], причем значение энергий связывания оказывается ниже, чем для комплекса $MoO_2(acac)_2$ [34]. Таким образом, лиганды в составе PAF способствуют диффузии $MoO_2(acac)_2$ и равномерному распределению комплекса по объему носителя. Однако в ходе нанесения молибдена происходит разложение комплекса и его агломерация, в связи с чем большая часть молибдена находится в виде равномерно распределенных наночастиц внутри пор PAF-30.

Синтезированные катализаторы были испытаны в реакции эпексидирования олефинов (табл. 3). Наибольшую активность катализаторы проявили в эпексидировании циклогексена: конверсия субстрата за 3 ч составила более 90%; при этом селективность в образовании эпексида была не менее 90%. Тем не менее, превращение других субстратов в продукты протекало медленнее. Конверсия стирола за 3 ч составила всего 15–17%; при этом

Таблица 2. Энергия связывания молибдена в катализаторах до реакции

Катализатор	Энергия связывания, эВ	
	$Mo^{6+}, 3d_{5/2}$	$Mo^{6+}, 3d_{3/2}$
PAF-30-AA-Mo	235.73	232.53
PAF-30-dpa-Mo	235.53	232.33
PAF-30-dpCl-Mo	235.63	232.43

Таблица 3. Эпоксидирование олефинов

Субстрат	Параметр	PAF-30-dpa-Mo	PAF-30-dpcl-Mo	PAF-30-AA-Mo
	Конверсия ^а	28%	25%	29%
	Селективность ^б	79%	82%	85%
	TOF ^в	57	25	92
	Конверсия	23%	22%	25%
	Селективность	88%	89%	85%
	TOF	57	44	66
	Конверсия	91%	90%	95%
	Селективность	95%	93%	91%
	TOF	114	114	233
	Конверсия	15%	15%	17%
	Селективность	63%	55%	46%
	TOF	24	19	75

Условия реакции: субстрат (2 ммоль), толуол (2 ммоль), *трет*-бутилгидропероксид (0.4 мл, 3 ммоль), катализатор (5 мг), 1,2-дихлорэтан (4 мл), 80°C, 3 ч.

^а Температура реакции 60°C. ^б Селективность по эпоксиду; ^в TOF рассчитана на промежутке $t = 0-30$ мин.

наблюдали значительное образование и побочного продукта – бенальдегида. В случае линейных олефинов, гексена-1 и октена-1, конверсия была немного выше и составляла 22–29%, но при этом крайне активно проходила изомеризация олефинов. Наиболее вероятно, что данный процесс протекает ввиду слабой льюисовской кислотности наночастиц оксида молибдена [35].

В предыдущей работе [22] при эпоксидировании циклогексена на катализаторе PAF-30-Mo

было обнаружено, что металл вымывается из пор катализатора, что ведет к его быстрой дезактивации. Синтезированные в текущей работе катализаторы, напротив, выдерживают несколько циклов повторного использования без существенной потери активности (рис. 4), что позволяет сделать вывод об увеличении стабильности катализаторов при введении в носитель функциональных групп.

Поскольку катализаторы все же теряют активность, по всей видимости, не удастся избежать

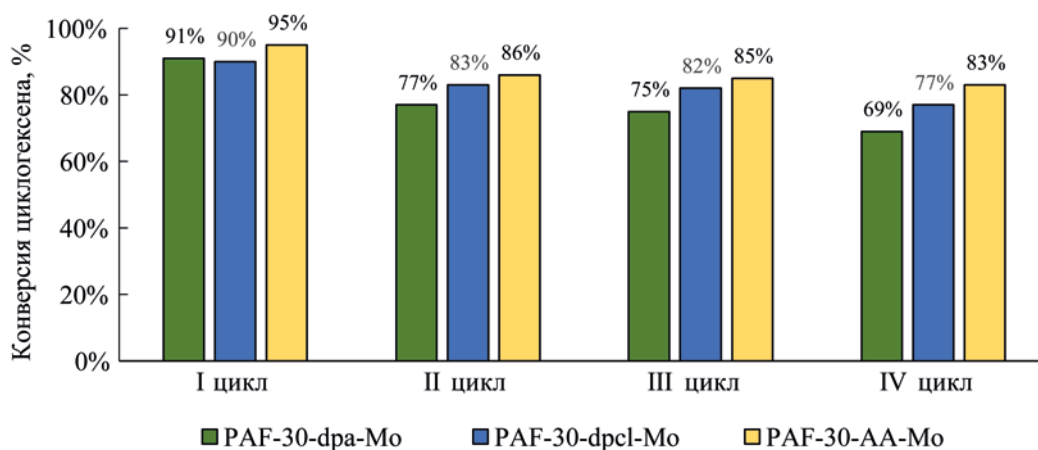


Рис. 4. Повторное использование PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo в эпоксидировании циклогексена. Условия реакции: субстрат – 2 ммоль, субстрат/окислитель = 1/1.5, толуол – 2 ммоль, катализатор – 5 мг, 1,2-дихлорэтан – 4 мл, 80°C, 3 ч.

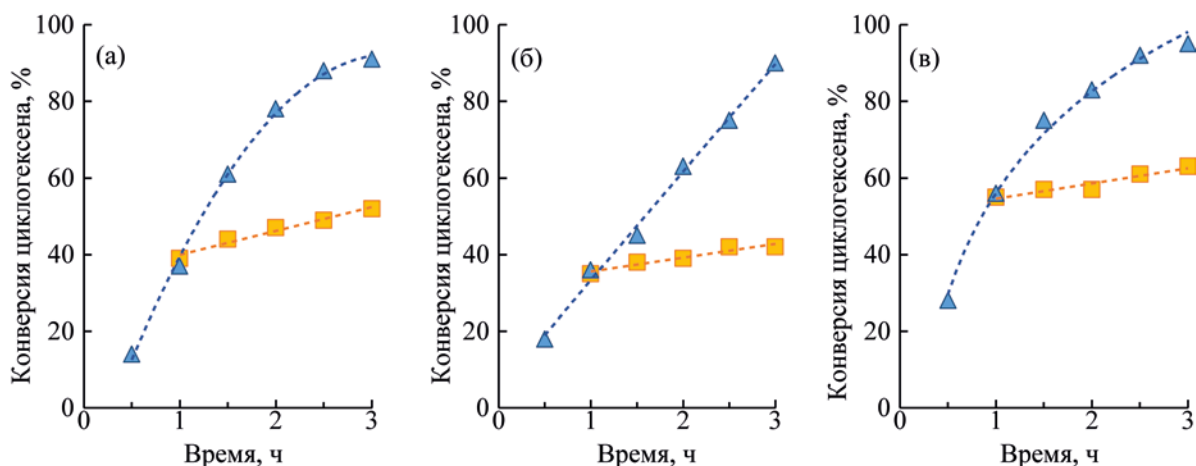


Рис. 5. Кинетика эпексидирования циклогексена и опыт с отделением катализатора: (а) – PAF-30-dpa-Mo, (б) – PAF-30-dpcl-Mo, (в) – PAF-30-AA-Mo: □ – без катализатора, Δ – с катализатором. Условия реакции: субстрат – 2 ммоль, субстрат/окислитель = 1/1.5, толуол – 2 ммоль, катализатор – 5 мг, 1,2-дихлорэтан – 4 мл, 80°C.

частичного вымывания металла из структуры носителя. Важной задачей является определение активности в эпексидировании металла, вымытого в раствор. Для оценки активности вымываемого металла эпексидирование циклогексена проводили повторно, после 1 ч реакции катализатор отделяли от реакционной смеси фильтрованием и продолжали реакцию без него (рис. 5). Следует отметить постепенную остановку каталитического процесса.

Таким образом, реакция эпексидирования протекает на активных центрах молибдена внутри пор ароматических каркасов, а вымываемый металл практически не участвует в дальнейшем окислении олефинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована активность молибденовых катализаторов на основе модифицированных комплексообразующими лигандами пористых ароматических каркасов в эпексидировании олефинов. Введение лигандов способствует равномерному распределению металла по объему носителя, однако в ходе пропитки происходит разложение комплексов молибдена с образованием наночастиц оксида молибдена внутри пор ароматических каркасов. Наличие данных наночастиц также приводит к протеканию побочных процессов в ходе эпексидирования, например, к изомеризации линейных α-олефинов.

Тем не менее, модификация структуры пористых ароматических каркасов позволила повысить стабильность полученных катализаторов по сравнению с немодифицированными катализаторами. Наибольшую активность катализаторы проявили в эпексидировании циклогексена, позволяя с высоким выходом (более 84%) получать эпексид циклогексена за 3 ч при 80°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 22-79-10044).

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Ярчак В.А. – синтез экспериментальных образцов, проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных;

Куликов Л.А. – разработка методики эксперимента, обработка экспериментальных данных;

Максимов А.Л., Караханов Э.А. – концептуализация.

Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ярчак Виктория Александровна, техник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4986-0549>

Куликов Леонид Андреевич, в.н.с, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oyama T.S. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis – 1st Edition. Amsterdam, Elsevier, 2008. 528 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53188-9.X0001-6>
2. 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. V. 9. № 1. P. 31–57. <https://doi.org/10.3390/catal9010031>
3. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. 304 p.
4. Esnaashari F., Moghadam M., Mirkhani V., Tangestaninejad S., Mohammadpour-Baltork I., Khosoropour A.R., Zakeri M., Hushmandrad S. MoO₂(acac)₂ supported on multi-wall carbon nanotubes: highly efficient and reusable catalysts for alkene epoxidation with *tert*-BuOOH // *Polyhedron*. 2012. V. 48. № 1. P. 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.08.084>
5. Li T., Zhang W., Chen W., Miras H.N., Song Y.F. Modular polyoxometalate-layered double hydroxides as efficient heterogeneous sulfoxidation and epoxidation catalysts // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. № 1. P. 188–197. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701056>
6. Nijhuis T.A., Makkee M., Moulijn J.A., Weckhuysen B.M. The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006. V. 45. № 10. P. 3447–3459. <https://doi.org/10.1021/ie0513090>
7. Bezaatpour A., Khatami S., Amiri M. Development of the catalytic reactivity of an oxo-peroxo Mo(VI) Schiff base complex supported on supermagnetic nanoparticles as a reusable green nanocatalyst for selective epoxidation of olefins // *RSC Adv*. 2016. V. 6. № 33. P. 27452–27459. <https://doi.org/10.1039/C5RA27751E>
8. Dai P.S.E., Lunsford J.H. Catalytic properties of molybdenum zeolites in epoxidation reactions. II. Oxidation of cyclohexene // *J. Catal.* 1980. V. 64. № 1. P. 184–199. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90491-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90491-1)
9. Eghbali P., Şahin E., Masteri-Farahani M. Immobilization of a molybdenum-glycine Schiff base complex within the nanocages of zeolite Y with flexible ligand method // *J. of Porous Materials*. 2017. V. 24. № 1. P. 39–44. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0234-8>
10. Shen Y., Jiang P., Zhang J., Bian G., Zhang P., Dong Y., Zhang W. Highly dispersed molybdenum incorporated hollow mesoporous silica spheres as an efficient catalyst on epoxidation of olefins // *Molecular Catalysis*. 2017. V. 433. P. 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.011>
11. Jia M., Seifert A., Thiel W.R. Sol-gel synthesis of oxidoperoxo molybdenum-modified organic-inorganic materials for the catalytic epoxidation of cyclooctene // *J. Catal.* 2004. V. 221. № 2. P. 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.07.009>
12. Shen Y., Jiang P., Wang Y., Bian G., Wai P.T., Dong Y. MoO₃@SiO₂ nanoreactors: Synthesis with a thermal decomposition strategy and catalysis on alkenes epoxidation // *J. Solid State Chem*. 2018. V. 264. P. 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.05.005>
13. 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 // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 44. P. 14720–14726. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08898>
14. 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 Adv*. 2014. Vol. 4. № 81. P. 42977–42982. <https://doi.org/10.1039/c4ra07133f>
15. Hlatshwayo X.S., Xaba M.S., Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R. The efficient recyclable molybdenum- and tungsten-promoted mesoporous ZrO₂ catalysts for aminolysis of epoxides // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 6. P. 673–685. <https://doi.org/10.3390/catal11060673>
16. 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 // *Inorg. Chem. Commun*. 2006. V. 9. № 6. P. 575–578. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.03.001>
17. Sherrington D.C., Simpson S. Polymer-supported Mo alkene epoxidation catalysts // *Reactive Polymers*. 1993. V. 19. № 1–2. P. 13–25. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(93\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0923-1137(93)90007-3)
18. Miller M.M., Sherrington D.C. Alkene epoxidations catalyzed by Mo(VI) supported on imidazole-containing polymers: II. Recycling of polybenzimidazole-supported

- Mo(VI) in the epoxidation of cyclohexene // *J. Catal.* 1995. V. 152. № 2. P. 377–383. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1092>
19. 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. V. 45. № 6. P. 821–827. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.843556>
20. Mbeleck R., Ambroziak K., Saha B., Sherrington D.C. Stability and recycling of polymer-supported Mo(VI) alkene epoxidation catalysts // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. № 12 SPEC. ISS. P. 1448–1457. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.024>
21. Chang Y., Lv Y., Lu F., Zha F., Lei Z. Efficient allylic oxidation of cyclohexene with oxygen catalyzed by chloromethylated polystyrene supported tridentate Schiff-base complexes // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010. V. 320. № 1–2. P. 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.01.003>
22. Куликов Л.А., Ярчак В.А., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Е.А. Катализаторы эпексидирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. P. 701–707 [Kulikov L.A., Yarchak V.A., Zolotukhina A.V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Cyclohexene epoxidation catalysts based on porous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1087–1093. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090169>].
23. Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 35. P. 13498–13502. <https://doi.org/10.1039/c1jm11998b>
24. 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. V. 10. № 10. P. 1–17. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>
25. Kratz M.R., Hendricker D.G. Preparation of polymer-bound 2,2'-dipyridylamine and some of its transition metal complexes // *Polymer (Guildf)*. 1986. V. 27. № 10. P. 1641–1643. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90117-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90117-5)
26. Thorat K.G., Kamble P., Ray A.K., Sekar N. Novel pyromethene dyes with N-ethyl carbazole at the meso position: a comprehensive photophysical, lasing, photostability and TD-DFT study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. № 26. P. 17221–17236. <https://doi.org/10.1039/c5cp01741f>
27. Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., Ghani K. MoO₂(acac)₂ supported on MCM-41: An efficient and reusable catalyst for alkene epoxidation with *tert*-BuOOH // *J. of the Iranian Chem. Soc.* 2008. V. 5. № SUPPL. 1. P. 71–79. <https://doi.org/10.1007/bf03246492>
28. Mirzaee M., Bahramian B., Gholizadeh J., Feizi A., Gholami R. Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes // *Chem. Engineering J.* 2017. V. 308. P. 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.055>
29. Tan Z., Qian D., Zhang W., Li L., Ding Y., Xu Q., Wang F., Li Y. Efficient and stable polymer solar cells with solution-processed molybdenum oxide interfacial layer // *J. Mater. Chem. A: Mater.* 2012. V. 1. № 3. P. 657–664. <https://doi.org/10.1039/C2TA00325B>
30. Tahmasebi N., Khalildashti M. Synthesis of MoO_x nanostructures with the assistance of polymeric surfactants for dye removal from water // *Korean J. Chem. Eng.* 2020. V. 37. № 3. P. 448–455. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0469-6>
31. 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 // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 14. P. 3523–3530. <https://doi.org/10.1039/C8SC00510A>
32. Zhang Q., Yang Y., Zhang S. Novel functionalized microporous organic networks based on triphenylphosphine // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 30. P. 10024–10029. <https://doi.org/10.1002/chem.201300334>
33. Hong M., Yao M.Y., Pan H. An immobilized molybdenum acetylacetonate complex on expanded starch for the epoxidation of stillingia oil // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 111. P. 91558–91563. <https://doi.org/10.1039/c5ra14581c>
34. 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. V. 16. № 5. P. 2762–2770. <https://doi.org/10.1039/C4GC00062E>
35. Shen K., Liu X., Lu G., Miao Y., Guo Y., Wang Y., Guo Y. Lewis acid property and catalytic performance of MoO₃/SiO₂ for propylene epoxidation by CHP: Effects of precipitant pH value and rare earth additive // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 373. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2013.02.020>