

УДК 544;544.47,546.77

МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В ЭПОКСИДИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВ

© 2024 г. В. А. Махова*, Л. А. Куликов, А. В. Акопян, Э. А. Караханов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

* E-mail: yarchakvika@gmail.com

Поступила в редакцию 25.09.2023

После доработки 05.12.2023

Принята к публикации 01.04.2024

Получен новый катализатор на основе закрепленного комплекса молибдена $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ на поверхность пористого ароматического каркаса PAF-30-NPy, функционализированного пиридин-2-карбоксальдегидом. Имобилизацию комплекса подтверждали методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и элементным анализом. Полученный катализатор исследован в эпоксирировании циклогексена, циклогептена, 1-гексена, 1-октена, стирола и транс-стильбена. Описано влияние природы растворителя и количества окислителя на конверсию олефина. Изучена возможность повторного использования катализатора и произведена оценка его активности.

Ключевые слова: гетерогенный катализ; эпоксирирование; молибденовые катализаторы; пористый ароматический каркас PAF-30

DOI: 10.56304/S2414215824010064; EDN: TTHGVU

Известно, что координационные соединения молибдена, например $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$, MoO_2 -фталогидрат, $\text{MoO}_2(\text{октан-1,2-диол})_2$, являются активными катализаторами гомогенного эпоксирирования олефинов [1, 2]. Они позволяют проводить окисление алкенов с высоким выходом эпоксидов в мягких условиях. Однако применение этих катализаторов сопряжено с различными трудностями, такими как проблема отделения катализатора от продукта и дезактивации вследствие его разложения или агрегации атомов молибдена [3].

Один из способов повышения стабильности катализаторов эпоксирирования — гетерогенизация комплексов молибдена на поверхность носителей, в том числе за счет их ковалентного связывания с привитыми хелатирующими группами [4–9]. При этом свойства таких катализаторов существенным образом зависят от характеристик используемого носителя, в том числе пористости и химического состава поверхности. Носители на основе активированных углей используют редко из-за трудности модификации хелатирующими группами. В свою очередь носители на основе оксидных материалов, обладают гидрофильной поверхностью, из-за чего замедляется диффузия органических субстратов к активным цен-

трам катализатора. Так, в работе [10] изучали катализаторы эпоксирирования на основе $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$, привитого на поверхность SBA-15, модифицированного тридентатным основанием Шиффа. Авторы показали, что гидрофобизация поверхности при помощи силилирования триметилхлорсиланом позволяет увеличить активность катализатора.

Высокий интерес вызывают носители на основе пористых каркасных структур, таких как металлорганические каркасы (Metal Organic Frameworks — MOF), пористые органические каркасы (Porous Organic Polymers — POP) и ковалентные органические каркасы (Covalent Organic Frameworks — COF). Удобство использования таких материалов заключается в возможности легкой модификации поверхности хелатирующими группами [11]. В частности, в работе [12] были получены катализаторы на основе закрепленного комплекса молибдена $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{DMF}$ (DMF — N,N-диметилформамид) на поверхность металлорганического каркаса MIL-125-NH₂, модифицированного салициловым альдегидом и пиридин-2-карбоксальдегидом, содержащие 10.80 мас. % и 11.22 мас. % металла соответственно. Катализаторы проявили высокую активность в эпоксирировании α -пинена, конверсия которого составила более

95% за 7 ч с селективностью по эпоксиду не менее 85% в обоих случаях. В другой работе [13] был получен катализатор на основе металлоорганического каркаса $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ при помощи двухстадийного синтеза путем химического связывания 4-аминопиридина с последующей иммобилизацией комплекса молибдена $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$. Полученный катализатор, содержащий 0.73 мас. % молибдена, проявил высокую активность в окислении различных олефинов и алиловых спиртов. Вместе с тем отмечалось зависимость выхода эпоксида от строения исходного субстрата, что указывает на протекание реакции внутри пор катализатора.

Однако пористые каркасные структуры часто менее стабильны в окислительной среде, чем носители на основе оксидных материалов, поэтому разработка и изучение новых катализаторов эпоксидирования все еще актуальна. Одними из перспективных носителей являются пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks — PAF) — полимеры, состоящие из ковалентно связанных бензольных колец [14–16]. Благодаря своей прочной структуре, простоте функционализации, высокой стабильности в большинстве органических растворителей и гидрофобной природе, способствующей легкой диффузии субстрата к активным центрам, данные материалы представляют интерес для создания катализаторов окисления органических соединений.

В настоящей работе был получен новый катализатор на основе иммобилизованного комплекса $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$, функционализированного пиридин-2-карбоксальдегидом. Активность катализатора исследовали в реакции эпоксидирования олефинов в различных условиях. Проведена также оценка стабильности катализатора в серии экспериментов по повторному использованию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, использованные в работе: для синтеза материалов PAF-30- NO_2 , PAF-30- NH_2 , PAF-30-NPy, PAF-30-NPy-Mo использовали следующие реагенты: трифторуксусная кислота (99%, Sigma-Aldrich, США); азотная кислота (х. ч., Компонент-Реактив, Россия); хлорида олова(II) дигидрат (99%, Sigma-Aldrich, США); гидроксид натрия (ч. д. а., Русхим, Россия); пиридин-2-карбоксальдегид (99%, ABCR, Германия); бис(ацетилацетонато) диоксомолибден(VI) (99%, ABCR, Германия), диэтиловый эфир (ч. д. а., Иреа 2000, Россия); тетрагидрофуран (о. с. ч., Химмед имп., Россия); метанол (99.8%, J. T. Baker, США).

В реакции эпоксидирования использовали: трет-бутилгидропероксид (ТВНР) (70%-ный рас-

твор в воде, ABCR); циклогексен (99%, Aldrich), толуол (х. ч., Компонент-Реактив); стирол ($\geq 99\%$, Aldrich); октен-1 (98%, Aldrich), циклогептен (97%, Sigma-Aldrich); *транс*-стильбен (96%, Sigma-Aldrich), 1,2-дихлорэтан (х. ч., Компонент-Реактив); дихлорметан (х. ч., Компонент-Реактив), хлороформ (х. ч., Компонент-Реактив), ацетонитрил (о. с. ч., Криохим), этанол (х. ч., Иреа 2000).

PAF-30 синтезировали согласно методике, опубликованной в работе [17].

Синтезы

Синтез PAF-30- NO_2 . Модификацию материала PAF-30 нитрогруппами проводили по методике, указанной в работе [18]. В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенную в баню со льдом, добавляли охлажденную до 0°C трифторуксусную кислоту (15 мл). После этого в колбу добавляли PAF-30 (500 мг). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем медленно по каплям добавляли концентрированную азотную кислоту (0.225 мл). После добавления всей кислоты убирали баню со льдом и оставляли перемешиваться полученную суспензию; через 5 ч полученную смесь помещали в охлажденную воду, далее осадок отфильтровывали, промывали водой (3×50 мл), тетрагидрофураном (3×50 мл), диэтиловым эфиром (3×50 мл). Осадок сушили при пониженном давлении при температуре 50°C в течение 7 ч. Был получен желтый порошок массой 550 мг.

Синтез PAF-30- NH_2 . Синтез осуществляли по методике, представленной в работе [19]. В двухгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-30- NO_2 (550 мг) и тетрагидрофуран (115 мл); к полученной суспензии добавляли двухводный дихлорид олова (5.41 г). 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). Был получен желтый порошок массой 422 мг.

Синтез PAF-30-NPy. Функционализацию материала PAF-30- NH_2 хелатирующими группами проводили согласно следующей методике [20]. К круглодонную колбу объемом 25 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-30- NH_2 (200 мг) добавляли безводный толуол (5 мл) и пиридин-2-карбоксальдегид (176 мкл). Суспензию перемешивали в течение 96 ч при температуре 60°C . Полученный продукт отфильтровывали, после промывали дихлорметаном (6×20 мл). Затем осадок сушили при пониженном

давлении при температуре 60°C в течение 24 ч. Был получен темно-желтый порошок массой 192 мг.

Синтез катализатора PAF-30-NPy-Mo. Имобилизацию молибдена на полученный носитель PAF-30-NPy проводили согласно методике [21]. В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали носитель PAF-30-NPy (192 мг) и добавляли бис(ацетилацетонато)диоксомолибден(VI) (112 мг) в толуоле (30 мл). Смесь нагревали при температуре 60°C в течение 96 ч. Полученный продукт отфильтровывали и промывали толуолом (3 × 50 мл) и метанолом (3 × 50 мл). Далее осадок PAF-30-NPy-Mo сушили при пониженном давлении в течение 24 ч при температуре 60°C. Масса катализатора PAF-30-NPy-Mo составила 95 мг.

Приборы и методы

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией (ААС). Содержание молибдена в катализаторе PAF-30-NPy-Mo было определено при помощи метода ААС на приборе AAAnalyst 400 фирмы Perkin Elmer (США) в ЦКП ИНХС РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии».

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. Текстульные характеристики образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (Micromeritics, США). Перед анализом образцы были дегазированы при температуре 120°C в течение 8 ч. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) 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, США) 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.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Состав поверхности катализатора определяли при помощи метода РФЭС на приборе PHI 5500 VersaProbe II (ULVAC-PHI, Inc., США) в

НИЦ 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.

Проведение каталитических экспериментов

В стеклянный реактор, оснащенный рубашкой для подачи теплоносителя и двумя горлышками, помещали якорь магнитной мешалки, предварительно взвешенные 5 мг катализатора, 4 мл растворителя, 2 ммоль субстрата, 2 ммоль толуола (в качестве внутреннего стандарта). Реактор присоединяли к термостату снабжали обратным холодильником и резиновой септой для отбора проб. Далее к смеси быстро через второе горлышко добавляли требуемое количество (в типичном эксперименте 0.4 мл) раствора трет-бутилгидропероксида, после 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 (Hewlett-Packard, США), 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 HPChemStation Rev.A.06.01 (403). Состав продуктов реакции определяли по отношению площадей соответствующих пиков и площади внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая схема синтеза молибденсодержащего катализатора представлена на рис. 1. Первоначально посредством реакции кросс-сочетания Сузуки между тетраакис(4-бромфенил)метаном и 4,4'-бифенилдиборной кислотой был получен пористый аро-

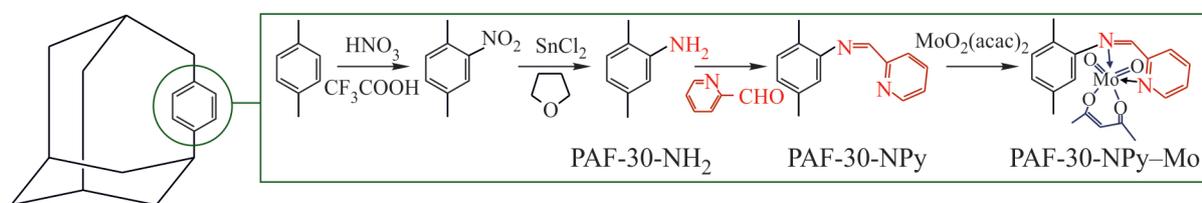


Рис. 1. Схема синтеза катализатора PAF-30-NPy-Mo.

матический каркас с четырьмя бензольными кольцами между узловыми атомами углерода PAF-30. В дальнейшем получили функционализированный аминогруппами носитель PAF-30-NH₂ при помощи последовательного нитрования азотной кислотой исходного материала в среде трифторуксусной кислоты при 0°C и восстановления нитрогрупп до аминогрупп хлоридом олова(II) в тетрагидрофуране.

На следующем этапе работы аминированный носитель PAF-30-NH₂ модифицировали хелатирующей группой путем конденсации с пиридин-2-карбок-альдегидом. Далее комплекс молибдена закрепляли на поверхности полученного материала PAF-30-NPy. Для данной цели носитель PAF-30-NPy пропитывали раствором ацетилацетоната диоксомолибдена MoO₂(асас)₂ в среде толуола при температуре 60°C.

Текстурные характеристики материалов PAF-30, PAF-30-NH₂, PAF-30-NPy были исследованы методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. На графике адсорбции–десорбции азота исходного материала PAF-30 (рис. 2, а) наблюдается резкое поглощение азота в области низкий давлений ($P/P_0 = 0–0.05$), что указывает на наличие микропор в структуре. Одновременно с этим на изотерме присутствует петля гистерезиса между линиями адсорбции и десорбции, что подтверждает присутствие мезопор в структуре материала. В случае изотермы модифицированного аминогруппами материала PAF-30-NH₂ (рис. 2, б) резкий подъем в области низких давлений сохраняется ($P/P_0 = 0–0.05$). Однако отсутствует гистерезис между кривыми адсорбции и десорбции азота, что свидетельствует об уменьшении доли мезопор. При дальнейшей модификации хелатирующей группой снижается адсорбция азота в области низких давлений (рис. 2, в), что вероятно связано с ограниченной диффузией азота в поры материала, происходящей из-за блокировки пор объемными молекулами пиридин-2-карбок-альдегида.

Данное предположение подтверждается увеличением вклада удельной площади поверхности микропор, рассчитанной по модели t-plot (табл. 1). Данный результат может косвенно свидетельствовать об успешной иммобилизации прививаемой группы.

Также материалы были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 3). В спектре материала PAF-30-NPy присутствуют полосы поглощения с максимумом при 1616 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям иминной связи C=N [22]. После иммобилизации молибдена на PAF-30-NPy в спектре полученного катализатора PAF-30-NPy–Mo появляются новые сигналы 904 см⁻¹ и 948 см⁻¹ [9], соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям в *цис*-MoO₂-фрагменте. Также наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения в сторону более низких частот, соответствующей валентным колебаниям иминной связи, что демонстрирует успешную иммобилизацию комплекса. Данные факты демонстрируют успешную иммобилизацию MoO₂(асас)₂ на поверхность материала. Содержание молибдена в катализаторе определялось методом атомной абсорбционной спектроскопии и составило 2.43 мас. %, или 253 мкмоль/г.

С целью более детального исследования поверхности катализатора методом РФЭС были определены энергии связывания Mo 3d и N 1s. Спектр

Таблица 1. Физико-химические характеристики материалов

Материал	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г*	$S_{\text{t-plot}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
PAF-30	471	161	0.39
PAF-30-NH ₂	420	250	0.25
PAF-30-NPy	140	8	0.20

* Площадь поверхности, рассчитанная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера.

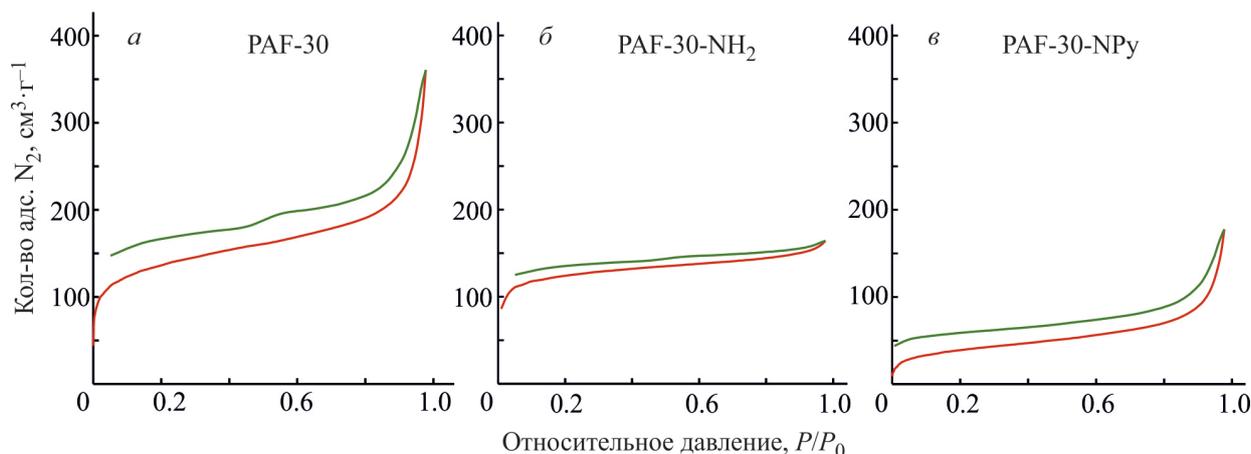


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции материалов PAF-30, PAF-30-NH₂, PAF-30-NPy.

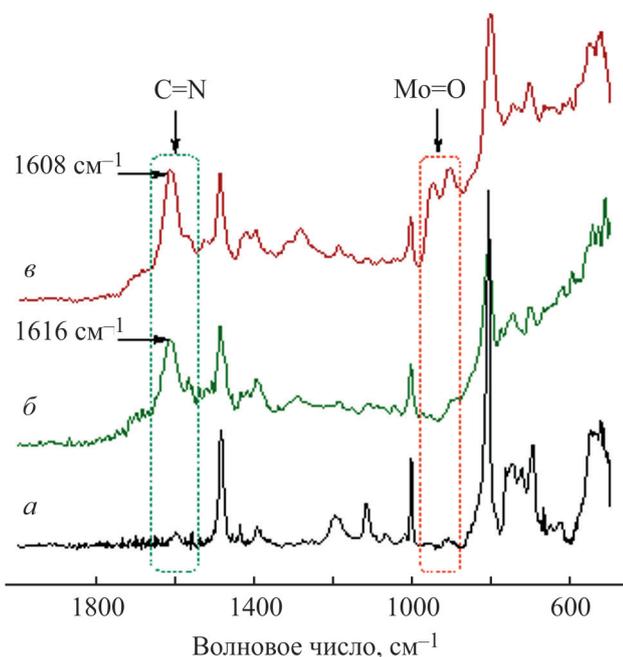


Рис. 3. ИК-спектры материалов: *a* — PAF-30, *b* — PAF-30-NPy, *v* — PAF-30-NPy-Mo.

линии Mo 3d содержит один дублет Mo 3d_{5/2} и 3d_{3/2} с энергиями связи 233.1 эВ и 236.2 эВ, характерный для Mo⁶⁺ [23]. В случае спектра N1s можно выделить два пика с максимумами энергии при 398.3 эВ и 399.5 эВ, которые могут быть отнесены к двум типам атомов азота в материале PAF-30-NPy-Mo: атому азота в иминной связи –C=N– и азоту, находящемуся в пиридиновом фрагменте (рис. 4).

Каталитическую активность PAF-30-NPy-Mo изучали на примере эпоксициклирования циклогексена, используя в качестве окислителя *трет*-бу-

тилгидропероксид. Необходимо подчеркнуть, что в отсутствие катализатора окисление субстрата не происходило.

Эпоксициклирование циклогексена было изучено в различных растворителях (табл. 2). Наилучшие результаты были получены для 1,2-дихлорэтана — степень превращения циклогексена и селективность составили 49 и 97% соответственно. Стоит отметить, что в случае полярных растворителей ацетонитрила и этанола конверсия была незначительной или не наблюдалась вовсе.

Вероятнее всего, более высокие конверсии субстрата объясняются высокой температурой кипения 1,2-дихлорэтана и апротонной природой растворителя с низкой диэлектрической проницаемостью, благодаря которой не происходит координации на активных центрах. В свою очередь растворители, содержащие электронодонорные атомы (O и N)

Таблица 2. Зависимость выхода эпоксициклогексана от природы растворителя

Растворители	$T_{\text{кип}}$	Конверсия, %	Селективность, %
1,2-Дихлорэтан	83	49	97
Хлороформ	61	24	91
Ацетонитрил	81	2	48
Дихлорметан	39	13	90
Этанол	78	—	—

Условия реакции. Соотношение: циклогексен:Мо (мол.) = 1500:1; циклогексен:*трет*-бутилгидропероксид (мол.) = 1:1.5; растворитель 4 мл; 3 ч при температуре кипения растворителя.

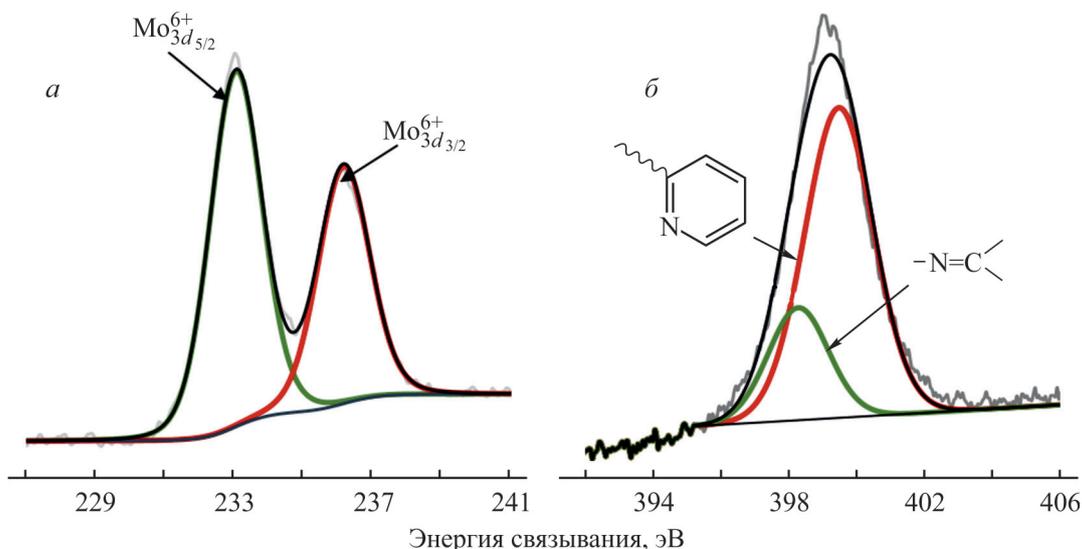


Рис. 4. Спектры РФЭС Mo 3d (*a*) и N 1s (*b*) для катализатора PAF-30-NPy-Mo.

(такие как ацетонитрил и этанол), конкурируют с *трет*-бутилгидропероксидом за ассоциацию с металлическим центром, что приводит к ингибированию реакции [10]. Полученные данные согласуются с представленными результатами в литературе, где наибольшая активность катализаторов наблюдается в случае хлорсодержащих растворителей.

Было обнаружено, что выход эпоксициклогексана существенно зависит от мольного соотношения субстрат: окислитель (табл. 3). Первоначальное увеличение количества *трет*-бутилгидропероксида с 1.6 до 3 ммоль приводит к заметному возрастанию степени превращения циклогексена с 14 до 48%. Однако дальнейшее увеличение концентрации окислителя до 6 и 10 ммоль не приводит к существенному изменению конверсии субстрата. Необходимо подчеркнуть, что селективность во всех случаях составляла более 90%.

Впоследствии исследовали эпоксицирование ряда олефинов при мольном соотношении ал-

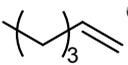
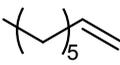
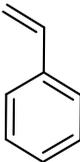
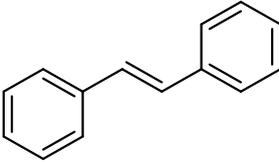
Таблица 3. Изменение значений конверсии и селективности превращения циклогексена в зависимости от соотношения циклогексен: *трет*-бутилгидропероксида(ТВНР)

Соотношение циклогексен:ТВНР (мол.)	Конверсия, %	Селективность, %
1:0.8	14	91
1:1.5	49	97
1:3	48	92
1:5	53	96

Условия реакции. Соотношения, мол.: циклогексен:Мо = 1500:1; 1,2-дихлорэтан 4 мл; 80°C; 3 ч.

кен:*трет*-бутилгидропероксид равным 1.5 в среде 1,2-дихлорэтана. Полученные результаты представлены в табл. 4. Наибольшие конверсии наблюдались в случае циклических олефинов циклогексена

Таблица 4. Эпоксицирование олефинов под действием катализатора PAF-30-NPr₃-Mo

Субстрат	Конверсия, %	Селективность, % ^a	TOF, ч ⁻¹
	49	97	209
	42	92	183
	15	85	65
	12	86	52
	28	63	122
	10	91	43

Условия реакции. Соотношения, мол.: субстрат:Мо = 1500:1; субстрат:*трет*-бутилгидропероксид = 1:1.5; 1,2-дихлорэтан 4 мл; 80°C; 3 ч.

^a Селективность по эпоксиду.

^b Температура реакции 60°C.

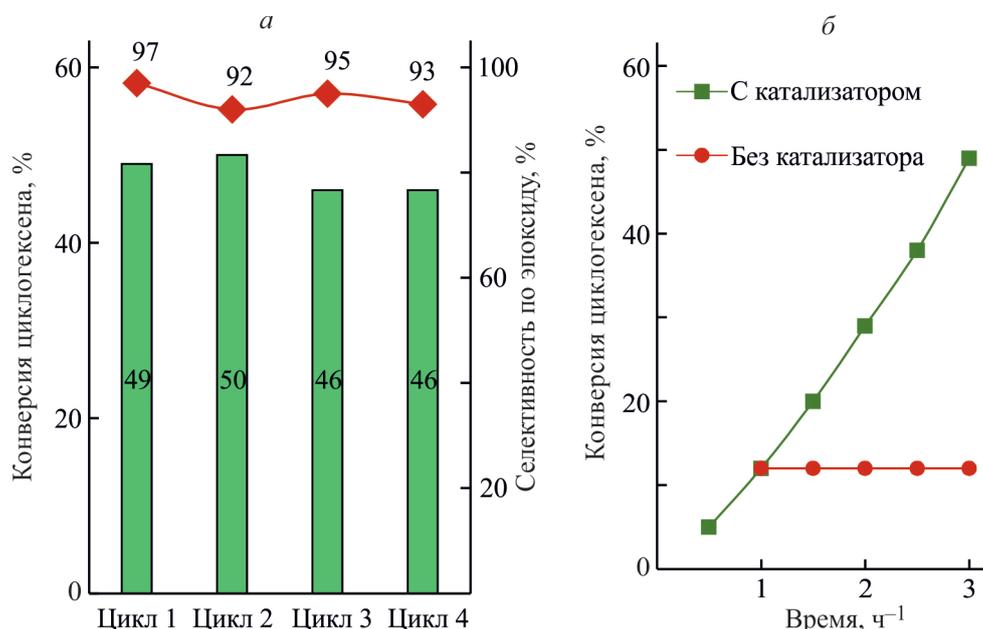


Рис. 5. Исследование стабильности катализатора PAF-30-NPy-Mo: *а* — повторное использование катализатора PAF-30-NPy-Mo; *б* — кинетика эпокси́рования циклогексена и опыт с отделением катализатора.

Условия реакции. Соотношения, мол.: циклогексен:Mo = 1500:1; циклогексен:трет-бутилгидропероксид = 1:1.5; 1,2-дихлорэтан 4 мл; 80°C; 3 ч.

и циклогептена — 48% и 42% — а селективность для данных субстратов была не менее 90%. В случае стирола и *транс*-стильбена степень превращения уменьшилась до 28% и 10% соответственно. Меньшая степень превращения *транс*-стильбена, вероятно, объясняется пространственными затруднениями при взаимодействии с активными центрами катализатора. Стоит отметить, что в случае стирола наблюдается образование побочного продукта — бензальдегида. Для α -олефинов степень превращения олефинов также была значительно ниже циклических алкенов и составила 12% и 15%. Основываясь на предложенном ранее механизме эпокси́рования [24], предполагается, что бо́льшая электронная плотность двойной связи будет способствовать увеличению скорости реакции. Таким образом, алкены с терминальной двойной связью менее реакционноспособны, чем олефины с сопряженной двойной связью или содержащими неконцевую двойную связь.

Для оценки возможности повторного использования и вымывания активной фазы из пор катализатор PAF-30-NPy-Mo исследовали в реакции эпокси́рования циклогексена. После каждого цикла катализатор отделяли от реакционной смеси, последовательно промывали 1,2-дихлорэтаном и диэтиловым эфиром после чего сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 30 мин. Как видно (рис. 5, *а*), наблюдается незначительное па-

дение активности к четвертому циклу, что вероятно связано с частичным вымыванием молибдена из носителя. Для оценки активности вымываемого металла был проведен дополнительный эксперимент с отделением катализатора (рис. 5, *б*). Для этого катализатор отделили от реакционной смеси через 1 ч после начала реакции и продолжили процесс без катализатора. Наблюдалось прекращение каталитического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и охарактеризован материал PAF-30-NPy, полученный обработкой поверхности материала PAF-30-NH₂ пиридин-2-карбоксальдегидом. На основе данного материала иммобилизацией MoO₂(асас)₂ получен катализатор PAF-30-NPy-Mo, содержащий 2.43 мас. % Mo. Структура катализатора была подтверждена ИК-спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, элементным анализом. Синтезированный катализатор испытан в эпокси́ровании циклогексена, циклогептена, гексена-1, октена-1, стирола, *транс*-стильбена. Установлено, что наибольшую активность катализатор проявляет в эпокси́ровании циклогексена — конверсия и селективность по эпоксиду составили 49 и 97% соответственно. Показано, что катализатор может быть использован на протяжении 4 циклов без существенной потери активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

В. А. Махова — синтез экспериментальных образцов, проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных; Л. А. Куликов — разработка методики эксперимента, обработка экспериментальных данных; А. В. Акопян, Э. А. Караханов — концептуализация. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Акопян Аргам Виликович, д.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. N 1. P. 31–57.
<https://doi.org/10.3390/catal9010031>
2. Hauser S. A., Cokoja M., Kühn F. E. Epoxidation of olefins with homogeneous catalysts — quo vadis? // *Catalysis Science and Technology*. 2013. V. 3. N 3. P. 552–561.
<https://doi.org/10.1039/c2cy20595e>
3. 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. N 33. P. 27452–27459.
<https://doi.org/10.1039/C5RA27751E>
4. Bagherzadeh M., Zare M., Amini M., Salemnoush T., Akbayrak S., Özkar S. Epoxidation of olefins catalyzed by a molybdenum-Schiff base complex anchored in the pores of SBA-15 // *J. Mol. Catal. A Chem*. 2014. V. 395. P. 470–480.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.004>
5. 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 // *Inorg. Chem. Commun*. 2013. V. 28. P. 90–93.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.11.015>
6. Masteri-Farahani M., Eghbali P., Şahin E. SBA-16 supported amino acid Schiff base complexes of molybdenum as new heterogeneous molybdenum catalysts // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*. 2019. V. 570. P. 347–353.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.047>
7. Zarnegaryan A., Kargar S. Graphene oxide nanosheet supported molybdenum complex: an efficient and recoverable catalyst for epoxidation of alkenes // *Applied Surface Science Advances*. 2021. V. 4. P. 100073.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100073>
8. Yan W., Liu M., Wang J., Shen J., Zhang S., Xu X., Wang S., Ding J., Jin X. Recent advances in facile liquid phase epoxidation of light olefins over heterogeneous molybdenum catalysts // *Chemical Record*. 2020. V. 20. N 3. P. 230–251.
<https://doi.org/10.1002/tcr.201900037>
9. 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. V. 46. N 10. P. 4705–4721.
<https://doi.org/10.1007/s11164-020-04232-6>
10. 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. V. 206. N C. P. 161–169.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.027>
11. Kaur P., Hupp J. T., Nguyen S. T. Porous organic polymers in catalysis: opportunities and challenges // *ACS Catalysis*. 2011. V. 1. N 7. P. 819–835.
<https://doi.org/10.1021/cs200131g>
12. 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. V. 545. P. 113240.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113240>
13. 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 // *J. Mol. Catal. A Chem*. 2015. V. 399. P. 10–17.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.01.014>
14. Куликов Л. А., Макеева Д. А., Калинина М. А., Чередниченко К. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 461–472.
<https://doi.org/10.31857/S002824212104> [Kulikov L. A., Makeeva D. A., Kalinina M. A., Cherednichenko K. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Pt- and Ru- catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 711–720.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121070045>]
15. 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 — Intern. Edition*. 2009. V. 48. N 50. P. 9457–9460.
<https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
16. Куликов Л. А., Ярчак В. А., Золотухина А. В., Максимов А. Л., Каракханов Э. А. Катализаторы эпоксицирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 701–707.
<https://doi.org/10.31857/s0028242120050160>
[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. P. 1087–1093. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090169>].
 17. 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. N 35. P. 13498–13502.
<https://doi.org/10.1039/c1jm11998b>
 18. 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. V. 517. 112012.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112012>
 19. 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 // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. N 10. P. 1183–1194.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122090092>
 20. 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. N 14. P. 3523–3530.
<https://doi.org/10.1039/C8SC00510A>
 21. Yarchak V. A., Kulikov L. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Epoxidation of olefins in the presence of molybdenum catalysts based on porous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 327–335.
<https://doi.org/10.1134/s0965544123010012>
 22. 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 // *J. of Porous Materials*. 2016. 23. N 2. P. 431–440.
<https://doi.org/10.1007/s10934-015-0097-4>
 23. Hu Z., Fu X., Li Y. Olefin epoxidation catalyzed by Schiff base molybdenum(VI) complexes immobilized onto zirconium poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. V. 14. N 3. P. 497–501.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.01.010>
 24. Oyama T. S. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. 1st Edition, 2008. 528 p.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53188-9.X0001-6>