

**«Химический дизайн катализаторов селективного жидкофазного окисления на основе мезопористых координационных полимеров»**

*Максимчук Наталии Владимировны*

**Цель работы.** Целью настоящего проекта является химический дизайн нового класса гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления на основе мезопористых координационных полимеров.

**Основные задачи.** Задачами данного проекта являлось выяснение потенциальных возможностей мезопористых координационных полимеров типа MIL как носителей для иммобилизации ПОМ, синтез новых композитных материалов на основе ПОМ и MIL-101 и исследование их каталитических свойств в реакциях окисления органических соединений экологически чистыми окислителями –  $O_2$  и  $H_2O_2$ .

Для выполнения поставленных задач проект был разбит на следующие взаимосвязанные этапы:

1. Установление основных закономерностей процессов адсорбции ПОМ на MIL-101 и исследование природы взаимодействия между ПОМ и матрицей. Разработка оптимальных методов синтеза композитных катализаторов и физико-химическое исследование полученных материалов рентгеновскими, адсорбционными и спектральными методами, включая ИК-Фурье, КР, ЯМР-МАС и др.
2. Исследование каталитических свойств (активности, селективности) полученных материалов в практически значимых реакциях жидкофазного окисления органических соединений. Проверка устойчивости полученных катализаторов в реакционных условиях.
3. Отбор наиболее перспективных систем, сочетающих высокую активность, селективность и устойчивость к воздействию реакционной среды и их оптимизация.

Основные поставленные задачи были выполнены полностью.

**Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.**

В качестве ПОМ были выбраны полианионы, хорошо зарекомендовавшие себя в качестве гомогенных катализаторов жидкофазного окисления пероксидом водорода ( $PW_{12}O_{40}^{3-}$  ( $PW_{12}$ ) и  $PO_4[WO(O_2)_2]_4^{3-}$  ( $PW_4$ )) и молекулярным кислородом ( $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$  и  $PMo_6V_6O_{40}^{9-}$ ).

$PW_{12}$ - и  $PMo_{10-n}V_n/MIL-101$  композитные материалы были получены адсорбцией ПОМ из водных растворов при комнатной температуре. Анион  $PW_4$  наносили на MIL-101

непосредственно из  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$  раствора комплекса Вентурелло, приготовленного *in situ* по стандартной методике действием избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $\text{PW}_{12}$ . Полное превращение  $\text{PW}_{12}$  ( $\delta$  - 14.7 ppm) в  $\text{PW}_4$  ( $\delta$  +4.4 ppm) подтверждено  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопией. За ходом процессов адсорбции/десорбции наблюдали с помощью оптической спектроскопии. Количество необратимо адсорбированного ПОМ определяли по точке пересечения кривой десорбции с осью  $Y$ .

Полученные композитные материалы охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая элементный анализ, низкотемпературную адсорбцию азота, а также КР, ИК-Фурье и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-*MAS* спектроскопию.

Реакции каталитического окисления проводили в термостатируемом стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке.

Окисление алкенов в присутствии  $\text{PW}_x/\text{MIL}-101$  проводили тремя способами:

Способ А. К смеси, содержащей 0.1 ммоль алкена, 28 мг  $\text{PW}_x/\text{MIL}-101$  катализатора ( $4.7 \times 10^{-4}$  ммоль  $W$  в  $\text{PW}_{12}/\text{MIL}-101$  или  $3.9 \times 10^{-3}$  ммоль  $W$  в  $\text{PW}_4/\text{MIL}-101$ ), внутренний стандарт (дифенил) и 1 мл ацетонитрила добавляли 0.2 ммоль  $\text{H}_2\text{O}_2$  и помещали реактор в нагретую до нужной температуры ( $50^\circ\text{C}$ ) водяную баню.

Способ В (с предварительной обработкой катализатора). Смесь, содержащую 28 мг  $\text{PW}_{12}/\text{MIL}$  ( $4.7 \times 10^{-4}$  ммоль  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ), 0.2 ммоль  $\text{H}_2\text{O}_2$  (510 экв. по отношению к  $\text{PW}_{12}$ ), внутренний стандарт (дифенил) и 1 мл ацетонитрила перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем добавляли 0.1 ммоль циклогексена и помещали реактор в нагретую до  $50^\circ\text{C}$  водяную баню.

Способ С (приготовление катализатора и каталитическое окисление «one-pot»). К раствору 1.4 мг ( $4.7 \times 10^{-4}$  ммоль)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  в 1 мл  $\text{MeCN}$  добавляли 28 мг  $\text{MIL}-101$ , полученную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем добавляли 0.1 ммоль циклогексена и 0.2 ммоль  $\text{H}_2\text{O}_2$  и помещали реактор в нагретую до  $50^\circ\text{C}$  водяную баню.

При окислении 2,3,6-триметилфенола и спиртов молекулярным кислородом (в присутствии  $\text{PMo}_{10-n}\text{V}_n/\text{MIL}-101$ ) реакционную смесь, содержащую навеску катализатора (20 мг), растворитель (1 мл) и внутренний стандарт (дифенил) насыщали кислородом при интенсивном перемешивании в течение 45 мин. Отсчет времени реакции производился от момента добавления субстрата (0,1 ммоль) и помещения реактора в нагретую до нужной температуры водяную баню.

Для наблюдения за ходом реакции периодически шприцом через прокладку в крышке реактора отбирали аликвоты реакционной смеси. Идентификацию продуктов реакций окисления проводили методами хромато-масс-спектрометрии. Количественный

анализ продуктов в реакционных смесях проводили методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта. Каждый эксперимент был воспроизведен, по меньшей мере, 2-3 раза.

По окончании реакций катализаторы отфильтровывали, промывали MeOH, сушили на воздухе до постоянной массы и использовали повторно.

Исследование устойчивости полученных гибридных катализаторов в реакционных условиях включало:

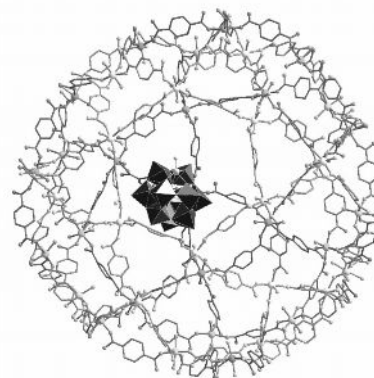
- определение содержания активного компонента на носителе до и после реакции окисления;
- определение содержания активного металла в растворе;
- удаление катализатора при температуре реакции и определение каталитической активности в фильтрате;
- исследование структуры активного комплекса до и после реакции спектральными методами, включая ИК-Фурье, КР и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-МАС спектроскопию;
- изучение активности и селективности катализатора в течение нескольких операционных циклов.

## Результаты.

### *Физико-химические свойства композитных катализаторов*

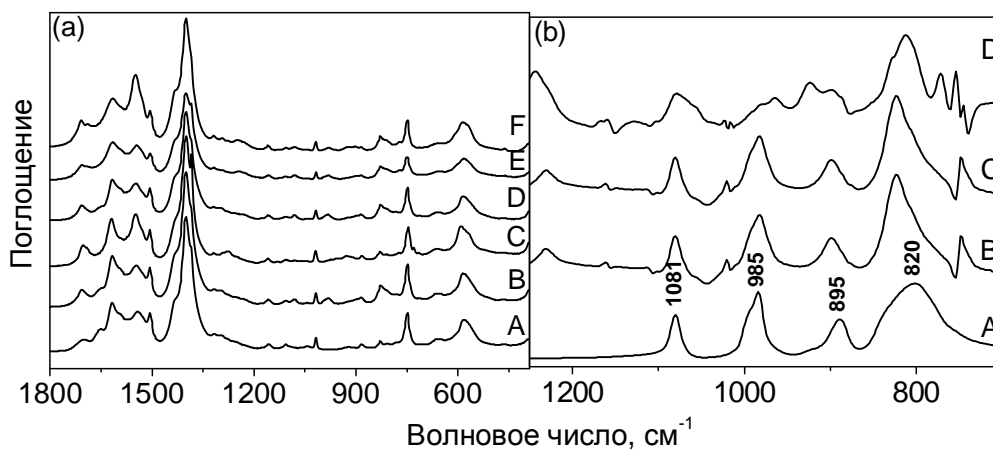
В рамках выполнения Молодежного Поискового Проекта был впервые осуществлен синтез гибридных материалов на основе мезопористого координационного полимера MIL-101 и каталитически активных полиоксвольфраматов, таких как комплекс Вентурелло  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  ( $\text{PW}_4$ ) и 12-вольфрамфосфорная кислота  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  ( $\text{PW}_{12}$ ), а также фосформолибдованадиевых гетерополикислот состава  $\text{H}_{(3+n)}\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40}$  ( $\text{PMoV}$ ), где  $n = 2$  и  $6$ .

Исследованы основные закономерности процессов адсорбции ( $25^\circ\text{C}$ , MeCN) координационным полимером MIL-101 полиоксвольфраматов  $\text{PW}_4$  и  $\text{PW}_{12}$  и  $\text{PMoV}$ -ГПК. Необратимо связывается 4-5 вес.%  $\text{PW}_x$  и 8 вес.%  $\text{PMoV}$ -ГПК. Различие в количестве необратимо связанного ПОМ может объясняться различным зарядом анионов  $\text{ПОМ}^{n-}$ : чем меньше заряд, тем слабее взаимодействие с положительно заряженной поверхностью матрицы MIL-101.

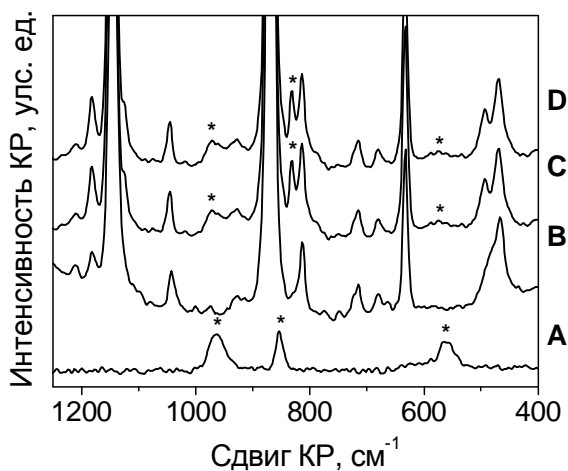


**Рис. 1.** ПОМ структуры Кеггина в нанополости MIL-101

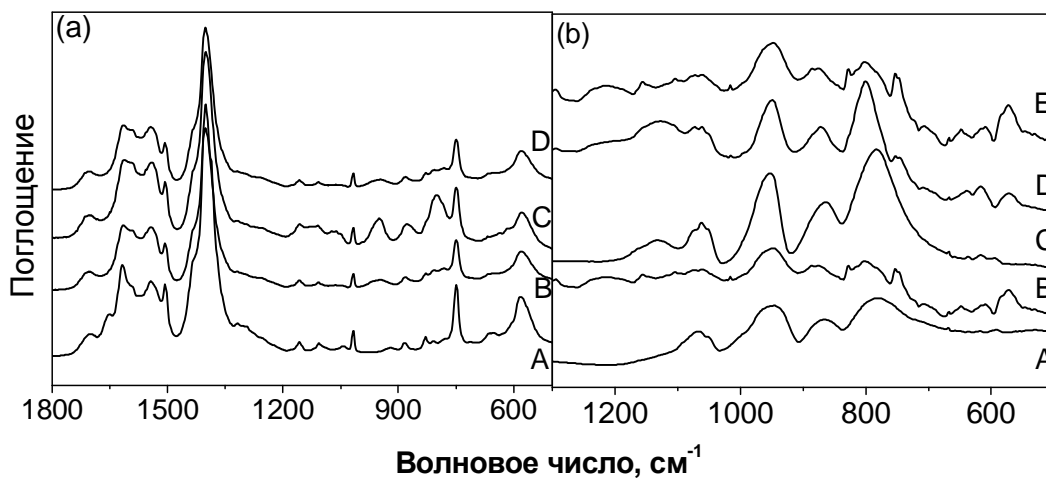
[N. V. Maksimchuk, et al., *J. Catal.* 257 (2008) 315].



**Рис. 2.** (а) ИК-Фурье спектры (А) MIL-101, (В)  $PW_{12}/MIL-101$ , (С)  $PW_4/MIL-101$ , (D) и (E)  $PW_{12}/MIL-101$  после 1 и 5 циклов окисления циклогексена, соответственно, (F)  $PW_4/MIL-101$  после 4 циклов окисления циклогексена. (b) ИК-Фурье спектры (А)  $PW_{12}$ , (В)  $PW_{12}/MIL-101$ , (С) и (D)  $PW_{12}/MIL-101$  после 1 и 5 циклов окисления циклогексена, соответственно; (В) - (D) – после вычитания спектра MIL-101.



**Рис. 3.** КР спектры (А)  $PW_4O_{24}^{3-}$  (0.05 М раствор в  $H_2O-H_2O_2$ ), (В) MIL-101, (С)  $PW_4/MIL-101$  и (D)  $PW_4/MIL-101$  после 4 циклов окисления циклогексена.

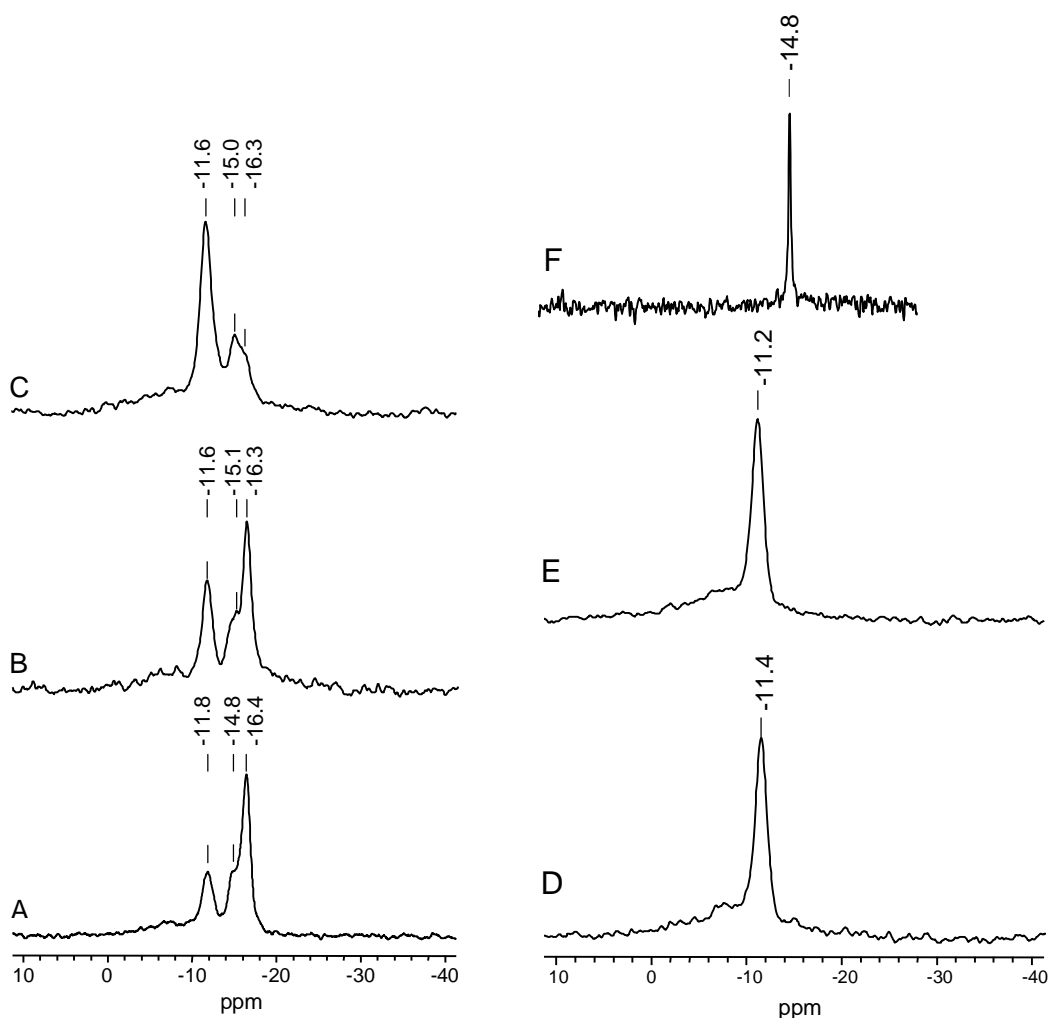


**Рис. 4.** (а) ИК-Фурье спектры (А) MIL-101, (В)  $PMo_6V_6/MIL-101$ , (С)  $PMo_{10}V_2/MIL-101$ , (D)  $PMo_6V_6/MIL-101$  после 3 циклов окисления карвеола. (b) ИК-Фурье спектры (А)  $PMo_6V_6$ , (В)  $PMo_6V_6/MIL-101$  после 3 циклов окисления карвеола.

PMO<sub>6</sub>V<sub>6</sub>/MIL-101, (C) PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>, (D) PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/MIL-101, (E) PMO<sub>6</sub>V<sub>6</sub>/MIL-101 после 3 циклов окисления карвеола; (B), (D) и (E) – после вычитания спектра MIL-101.

Данные элементного анализа согласуются с адсорбционными данными. После иммобилизации ПОМ наблюдается некоторое уменьшение (~ 15÷20 %) удельной площади поверхности и объема пор. Согласно ИК и КР спектрам, структура как ПОМ, так и матрицы сохраняется в гибридных материалах (Рис. 2-4).

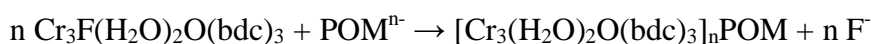
Для определения состояния нанесенного ПОМ использовали <sup>31</sup>P ЯМР-MAS спектроскопию, которая показала, что спектр нанесенного PW<sub>12</sub> (Рис. 5А) состоит из трех пиков, относящихся, по-видимому, к различным формам ПОМ: -16.4 (форма I), -14.9 (форма II) и -11.7 ppm (форма III).



**Рис. 5.** <sup>31</sup>P ЯМР-MAS спектры PW<sub>12</sub>/MIL-101: (А) исходный, (В) высушенный при 150°C 4 ч, (С)- (Е) после 1-3 последовательных обработок 1 М Вu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub> в MeCN. <sup>31</sup>P NMR спектры: (F) вымытый раствор, полученный после обработки PW<sub>12</sub>/MIL 1 М раствором Вu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub> в MeCN.

Очевидно, происходит взаимодействие между PW<sub>12</sub> и поверхностью MIL-101. Соотношение форм I-III изменяется после высушивания PW<sub>12</sub>/MIL-101 при 150°C (Рис.

5B). Таким образом, эти формы могут относиться к различным степеням гидратации ПОМ. Поскольку ранее мы показали путем ионообменных экспериментов, что связывание между ПОМ и поверхностью MIL-101 имеет электростатический характер, то были проведены три последовательные обработки PW<sub>12</sub>/MIL-101 1M раствором Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в MeCN. После первой обработки частично исчезает пик -16.3 ppm (Рис. 5C), после второй – полностью исчезают сигналы на -16.3 ppm и -15.0 ppm (Рис. 5D), причем вымытый раствор содержит только PW<sub>12</sub> (Рис. 5F). После третьей обработки изменений в спектре ЯМР-МАС не наблюдалось (Рис. 5E). Таким образом, формы **I** и **II** могут быть вымыты из матрицы раствором Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, что указывает на электростатический характер связывания между этими формами ПОМ и положительно заряженной поверхностью нанополостей матрицы MIL-101. Наиболее вероятно, что связывание ПОМ происходит за счет анионного обмена с фторид-ионами MIL-101:



Фторид-ионы были обнаружены качественной реакцией с CaCl<sub>2</sub> в растворе после иммобилизации ПОМ. С помощью ион-селективного электрода было определено, что количество фторид-ионов, выходящих в раствор, совпадает с количеством адсорбированного ПОМ. Другой факт, указывающий на анионообменный механизм взаимодействия ПОМ и MIL-101, - неизменность pH раствора после адсорбции ПОМ. Это указывает на то, что все протоны, принадлежащие ПОМ, остаются в растворе.

Природа формы **III** на данный момент полностью не ясна. Наиболее вероятно, она относится к более сильному взаимодействию дегидратированного PW<sub>12</sub> с поверхностью MIL. Также нельзя исключать образования лакунарных PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub><sup>7-</sup> частиц.

#### *Каталитическая активность*

Композитные PW<sub>x</sub>/MIL-101 материалы активны и селективны в эпоксирировании алкенов водным пероксидом водорода (Табл. 1), а PMoV/MIL-101 – в окислении 2,3,6-триметилфенола и спиртов (циклогексанол, карвеол) молекулярным кислородом, причем сама матрица практически инертна, а гетерогенные катализаторы обладают такой же активностью, как и соответствующие гомогенные ПОМ. Таким образом, активность ПОМ не падает при иммобилизации.

В присутствии нанесенных PMoV-ГПК 2,3,6-триметилфенол эффективно окислялся только в водной уксусной кислоте (Ac-OH/H<sub>2</sub>O = 0.8мл/0.2мл): 60% селективность образования 2,3,5-триметилбензохинона при 100% конверсия (80°C, 1 ч в присутствии PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>/MIL-101 и 40 мин в присутствии PMo<sub>6</sub>V<sub>6</sub>/MIL-101). Использование других растворителей (ацетонитрил, бутанол, толуол, октанол) приводит к образованию продукта

реакции с очень низкой селективностью. Для окисления спиртов использовали в качестве растворителя ацетонитрил. При окислении циклогексанола в присутствии как  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{MIL-101}$ , так и  $\text{PMo}_6\text{V}_6/\text{MIL-101}$  95% конверсия и 100% селективность образования циклогексанона достигалась после 8 ч реакции при  $70^\circ\text{C}$ , при окислении карвеола конверсия субстрата составила 80% за 10 ч (селективность образования карвона 100%). Повышение температуры до  $80^\circ\text{C}$  ускоряет реакцию: 84% конверсия карвеола при 100% селективности за 4 ч.

Реакции окисления в присутствии нанесенных  $\text{PW}_x$  проводили разными способами. Как известно, при окислении алкенов пероксидом водорода в присутствии  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  активными частицами является комплекс Вентурелло, образующийся при действии избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $\text{PW}_{12}$ . Поэтому эпоксидование циклогексена в присутствии  $\text{PW}_{12}/\text{MIL-101}$  проводилось с предварительной обработкой катализатора 500-кратным избытком  $\text{H}_2\text{O}_2$  и последующим добавлением субстрата (способ В), а также с одновременной загрузкой всех компонентов реакционной смеси (способ А). Также проводили, так называемую, «one-pot» реакцию (способ С) с приготовлением катализатора непосредственно в реакторе (к навеске  $\text{PW}_{12}$  добавляли навеску  $\text{MIL-101}$  с последующим добавлением субстрата). Полученные результаты показали, что как способ иммобилизации, так и наличие или отсутствие предварительной обработки  $\text{PW}_{12}/\text{MIL-101}$  пероксидом водорода на активность/селективность катализаторов существенно не влияют. Эпоксид циклогексена образуется с селективностью 75÷77% при конверсии субстрата 72÷75% ( $50^\circ\text{C}$ , 3 ч). При окислении циклогексена в присутствии  $\text{PW}_4/\text{MIL-101}$  селективность образования эпоксида составляет 74% при 76% конверсии субстрата ( $50^\circ\text{C}$ , 3 ч). Таким образом, эффективность  $\text{PW}_x/\text{MIL-101}$  катализаторов в эпоксировании алкенов водным  $\text{H}_2\text{O}_2$  одинакова, однако  $\text{PW}_{12}/\text{MIL-101}$  более прост в получении, чем  $\text{PW}_4/\text{MIL-101}$ .

Активность  $\text{PW}_{12}/\text{MIL-101}$  была также протестирована в окислении водным  $\text{H}_2\text{O}_2$  алкенов различной структуры, таких как природные терпены ( $\alpha$ -пинен, 3-карен и лимонен), циклооктен, стирол, а также *цис*- и *транс*-стильбены.  $\text{PW}_{12}/\text{MIL-101}$  эффективно катализирует эпоксидование циклооктена и терпенов (селективность образования эпоксида достигает 70÷99 % в зависимости от структуры субстрата), но менее активен в окислении терминального алкена стирола и стильбенов, при этом селективность по эпоксиду остается на достаточно высоком уровне – ~ 70%.

Табл. 1. Окисление алкенов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии PW<sub>x</sub>/MIL-101 катализаторов.

Субстрат	Катализатор	TOF, ч <sup>-1</sup>	Конверсия субстрата, %	Селективность по эпоксиду, %
циклогексен	PW <sub>4</sub> /MIL-101 (A)	260	76	74
циклогексен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	320	72	76
циклогексен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (B)	320	73	75
циклогексен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (C)	330	75	77
α-пинен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	360	65	71
3-карен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	370	72	96
лимонен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	160	55	89
циклооктен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	250	76	99
стирол	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	80	30	70
<i>транс</i> -стильбен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	90	35	69
<i>цис</i> -стильбен	PW <sub>12</sub> /MIL-101 (A)	115	22	68

Условия реакции: 0.1 М алкен, 0.2 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 28 мг катализатора PW<sub>x</sub>/MIL-101 (4.7×10<sup>-4</sup> и 3.9×10<sup>-3</sup> ммоль W в PW<sub>12</sub>/MIL-101 и PW<sub>4</sub>/MIL-101, соответственно), 1 мл MeCN, 50 °С, 3ч.

### Стабильность катализаторов

Эксперименты с удалением катализатора при температуре реакции и определением каталитической активности в фильтрате показали, что гибридные катализаторы PW<sub>4</sub>/MIL-101 и PW<sub>12</sub>/MIL-101 ведут процесс окисления гетерогенно и не подвержены вымыванию активного компонента в раствор в условиях реакции (Рис. 6), что также подтверждается данными элементного анализа.

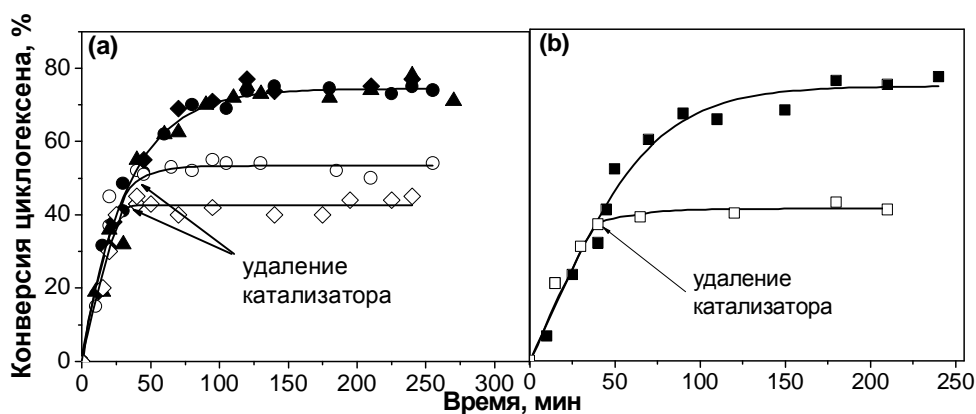


Рис. 6. Эксперименты с удалением катализатора при температуре реакции: (а) PW<sub>12</sub>/MIL-101 (способы А-▲, В-● и С-◆) и (б) PW<sub>4</sub>/MIL-101.



Изучение активности и селективности катализаторов в течение нескольких операционных циклов показало, что полученные гибридные  $PW_x/MIL-101$  материалы могут быть использованы в реакциях эпексидирования алкенов водным  $H_2O_2$  многократно без потери активности и селективности (Рис. 7).



Рис. 7. Повторное использование катализаторов в окислении циклогексена: (а)  $PW_4/MIL-101$  и (б)  $PW_{12}/MIL-101$  (способ А).

К сожалению, из-за использования в окислении 2,3,6-триметилфенола полярной реакционной среды (водная уксусная кислота) постепенно происходит вымывание  $Mo, V$ -ПОМ из твердой матрицы, и каталитическая активность падает уже во втором цикле использования (Рис. 8а). Более мягкие условия окисления спиртов в ацетонитриле повышают устойчивость  $PMo_{10-n}V_n/MIL-101$  катализаторов (Рис. 8б).

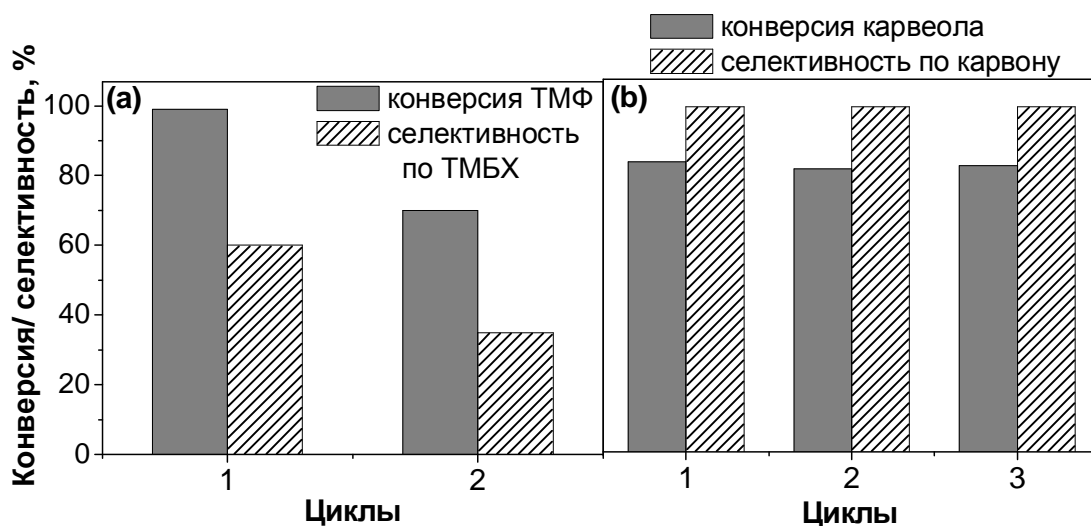


Рис. 8. Повторное использование катализаторов  $PMo_{10}V_2/MIL-101$  и  $PMo_6V_6/MIL-101$  в (а) окислении 2,3,6-триметилфенола и (б) карвеола.

Данные ИК-Фурье,  $^{31}P$  ЯМР MAS и КР спектроскопии подтверждают сохранение структуры, как полиоксометаллатов, так и матрицы в течение нескольких циклов

использования (Рис. 2-4). Однако удельная площадь поверхности и объем пор катализаторов уменьшаются после 4-5 циклов использования, что может быть вызвано забиванием пор продуктами реакции.

Иммобилизация на MIL-101 позволяет увеличить устойчивость  $PW_{12}$ , который, как известно, в присутствии избытка пероксида водорода легко разрушается с образованием  $[PW_xO_y]^{w-}$  ( $x = 1\div 4$ ) частиц. Согласно данным  $^{31}P$  ЯМР,  $^{31}P$  ЯМР-МАС, ИК и КР спектроскопии, в использованных реакционных условиях в гомогенном окислении циклогексена  $PW_{12}$  начинает разрушаться после первого цикла использования (140 TON), в то время как нанесенный  $PW_{12}/MIL-101$  сохраняет свою активность и структуру в течение 5 операционных циклов (730 TON).

Таким образом, показана перспективность использования композитных материалов на основе мезопористых координационных полимеров и каталитически активных полиоксометаллатов в качестве катализаторов селективного эпоксилирования алкенов пероксидом водорода и окисления спиртов молекулярным кислородом.

#### **Направления дальнейших фундаментальных или прикладных исследований.**

Предполагается дальнейшее изучение каталитических свойств и устойчивости в условиях реакций окисления композитных материалов на основе комплексов переходных металлов и координационных полимерных матриц типа MIL-101 и анионных комплексов переходных металлов, в частности полиоксометаллата сэндвичевой структуры  $\{(n-C_4H_9)_4N\}_5H_3[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]$  и тетрасульфопфталоцианина железа.

#### **Список публикаций в открытой печати.**

По результатам работы отправлена в печать статья:

N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, S.S. Arzumanov, Yu.A. Chesalov, M.S. Melgunov, A.G. Stepanov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, and O.A. Kholdeeva, *Hybrid polyoxotungstate/MIL-101 catalysts for heterogeneous alkene epoxidation with hydrogen peroxide*// Adv. Synth. Catal.