

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

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

*Максимчук Наталия Владимировна*

*Введение.* Одной из главных задач современного тонкого органического синтеза (ТОС) является создание экологически безопасных процессов на основе твердофазных катализаторов, обладающих одновременно высокой активностью, селективностью и устойчивостью к воздействию реакционной среды. Большой интерес в качестве катализаторов селективного жидкофазного окисления (СЖО) представляют полиоксометаллаты (ПОМ), поскольку они обладают термодинамической устойчивостью к окислению и, кроме того, могут сочетать варьируемые в широких пределах окислительно-восстановительные и кислотные свойства [1]. Актуальной задачей является поиск новых эффективных способов иммобилизации ПОМ на твердых носителях. Недавно появились сообщения о синтезе цеолитоподобных координационных полимеров MIL-101 [2] с полостями нанометрового диапазона (3-4 нм) и большой площадью поверхности ( $\sim 6000 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Эти материалы устойчивы к атмосфере воздуха, воздействию воды и органических растворителей, достаточно термостабильны (до  $320^\circ\text{C}$ ) и представляют большой интерес как носители для каталитически активных комплексов переходных металлов. У катализаторов на их основе можно ожидать появления уникальных свойств в плане реакционной способности, хемо-, регио- и стереоселективности, благодаря потенциально возможному синергизму, возникающему при комбинации ПОМ и MIL, а также цеолитоподобной структуре матрицы носителя. Недавно появилась первая работа, в которой сообщалось об успешном введении полиоксовольфрамата во внутренние полости MIL-101 [3], однако пока нет данных о применении координационных полимеров и композитных материалов на их основе в катализе. Предлагаемая работа будет пионерской.

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

*Основные задачи.* Задачами данного проекта является выяснение потенциальных возможностей мезопористых координационных полимеров типа MIL как носителей для иммобилизации ПОМ, синтез новых композитных материалов на основе ПОМ и MIL и

исследование их каталитических свойств в реакциях окисления органических соединений экологически чистыми окислителями –  $O_2$  и  $H_2O_2$ .

*Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований).*

Выполнение проекта будет состоять из следующих взаимосвязанных этапов:

1. Установление основных закономерностей процессов адсорбции ПОМ на MIL-101 и исследование природы взаимодействия между ПОМ и матрицей. В качестве ПОМ будут выбраны полианионы, хорошо зарекомендовавшие себя в качестве гомогенных катализаторов жидкофазного окисления пероксидом водорода ( $PW_{12}O_{40}^{3-}$  и  $PO_4[WO(O_2)_2]_4^{3-}$ ) и молекулярным кислородом ( $PMo_{12-n}V_nO_{40}^{(3+n)-}$ ). Будут разработаны оптимальные методы синтеза композитных катализаторов и проведено физико-химическое исследование полученных материалов рентгеновскими, адсорбционными и спектральными методами, включая ИК-Фурье, КР, ЯМР-МАС и др.

2. Исследование каталитических свойств (активности, селективности, продуктивности) полученных материалов в практически значимых реакциях жидкофазного окисления органических соединений, таких как эпоксирирование алкенов ( $\alpha$ -пинена, циклогексена, кариофиллена и др.), реакция Байера-Виллигера, а также окисление спиртов, кетонов, фенолов, и др. Проверка устойчивости полученных катализаторов в реакционных условиях: определение содержания активного компонента на носителе до и после реакции окисления; эксперименты с фильтрованием катализатора и изучение каталитической активности в фильтрате; изучение активности катализатора в течение нескольких циклов его повторного использования; определение устойчивости активного комплекса и структуры матрицы рентгеновскими, адсорбционными и спектральными методами (ИК-Фурье, КР, ЯМР МАС).

3. Отбор наиболее перспективных систем, сочетающих высокую активность, селективность и устойчивость к воздействию реакционной среды и их оптимизация.

Решение задач, поставленных в проекте, должно привести к созданию нового класса высокоэффективных гетерогенных катализаторов СЖО с уникальными свойствами, что в свою очередь откроет новые перспективы для получения ряда ценных кислородсодержащих продуктов ТОС (лекарственных препаратов, душистых веществ и др.).

*Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование.* Исполнитель проекта имеет значительный опыт работы в области синтеза полиоксометаллатов, их закрепления на твердых носителях, исследования физико-химических свойств новых материалов и их применения для решения каталитических задач [4]. В ходе выполнения предыдущего МПП нами был разработан метод иммобилизации Со-содержащего

полиоксометаллата  $\text{TBA}_4\text{HPW}_{11}\text{CoO}_{39}$  (Co-ПОМ) путем электростатического связывания с мезопористыми силикатными матрицами, функционализированными  $\text{NH}_2$ -группами. Катализаторы показали активность и селективность, сопоставимые с таковыми для гомогенного Co-ПОМ, в реакциях аллильного окисления алкенов молекулярным кислородом и сопряженного окисления алкенов с альдегидами.

В лаборатории д.х.н., профессора В. П. Федина ИХ СО РАН накоплен опыт по синтезу и охарактеризованию пористых координационных полимеров типа MIL. Начатое нами совместное исследование показало принципиальную возможность иммобилизации на MIL-101 redox-активных полиоксометаллатов -  $\text{NaH}_4\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}$  и  $\text{TBA}_4\text{HPW}_{11}\text{CoO}_{39}$ . Полученные композитные материалы устойчивы в отношении вымывания ПОМ и обладают интересными каталитическими свойствами. Предварительные результаты докладывались (устный доклад) на международном конгрессе по катализу EuroCat-VIII (Турку, 2007).

Имеется базовое оборудование и необходимые для выполнения проекта реактивы. Имеется доступ к приборам для проведения спектроскопических исследований катализаторов, а также интермедиатов и продуктов реакций (ЯМР-, КР-, ИК- и UV-vis-спектрометры), приборам для измерения текстурных параметров и рентгеноструктурных исследований строения твердых катализаторов. Для анализа состава продуктов реакций имеются газожидкостные хроматографы «Цвет-500».

#### *Использованная литература*

1. Chem. Rev., 98 (1998) special issue on POMs; J. Mol. Catal. A: Chem., 262 (2007) special issue on POMs in catalysis.
2. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre and F. Millange, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 217.
3. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, Science 309 (2005) 2040.
4. N.V. Maksimchuk, M.S. Melgunov, J. Mrowiec-Bialon, A.B. Jarzebski, O.A. Kholdeeva, J. Catal. 235 (2005) 175; N.V. Maksimchuk, M.S. Melgunov, J. Mrowiec-Bialon, A.B. Jarzebski, O.A. Kholdeeva, J. Catal. 246 (2007) 241.

**Анкета участника конкурса Молодежных поисковых проектов  
Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН**

2008 г

Фамилия, имя, отчество	Максимчук Наталия Владимировна
Дата рождения	17.04.1981
Образование, какой ВУЗ окончен, в каком году	высшее, Новосибирский Государственный Университет, 2003
Должность	м.н.с.
Звание	-
Лаборатория	группа Гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления
Научный руководитель	д.х.н. Холдеева Оксана Анатольевна
Количество публикаций в рецензируемых изданиях	6 (и 1 патент РФ)
Количество сообщений на международных научных конференциях	7 (в том числе 2 устных)
Количество сообщений на Всероссийских научных конференциях	3 (в том числе 2 устных)
Количество и номера грантов различных научных фондов (за последние 3 года)	2 CRDF NO-008-X1 РФФИ 05-03-34760-НЦНИЛ_a
Контактные телефоны	2-87
E-mail	nvmax@catalysis.ru
Подпись соискателя	