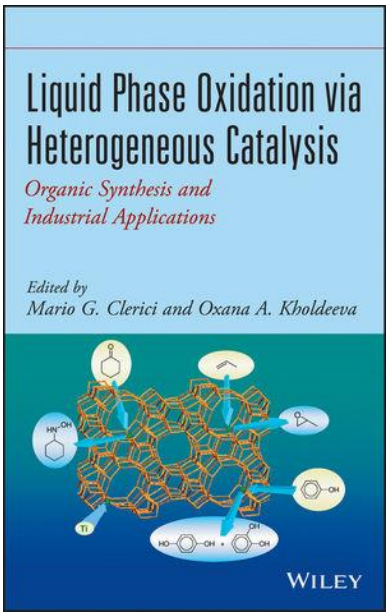
Группа гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления (ГКСЖО): основные достижения

1. Анализ современного состояния области селективного жидкофазного окисления и применения гетерогенных катализаторов для получения кислородсодержащих продуктов и интермедиатов органического синтеза.

Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications, eds. M.G. Clerici and O.A. Kholdeeva, JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013, 526 p.

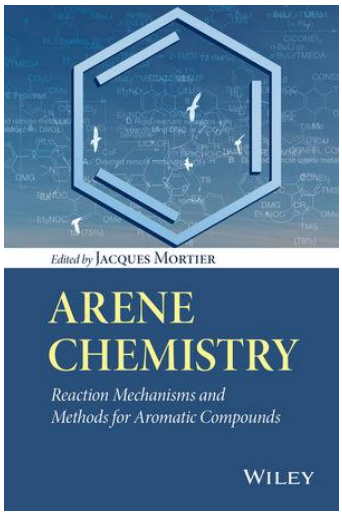
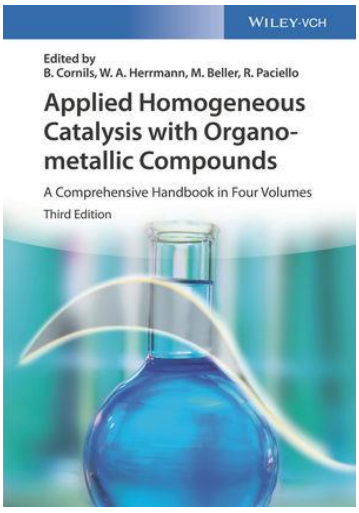


With the recent emphasis on green chemistry in the chemical industries, there is the need for environmentally friendly large-scale syntheses. This book lays out an important catalytic reaction class for these green/sustainable reactions, covering catalyst characterization and performance as well as paying special attention to catalyst stability and recyclability. An international team of authors guides readers in the selection, preparation, and use of catalysts for industrial organic synthesis in the pharmaceutical, fragrance, fine chemical, and petrochemical industries.

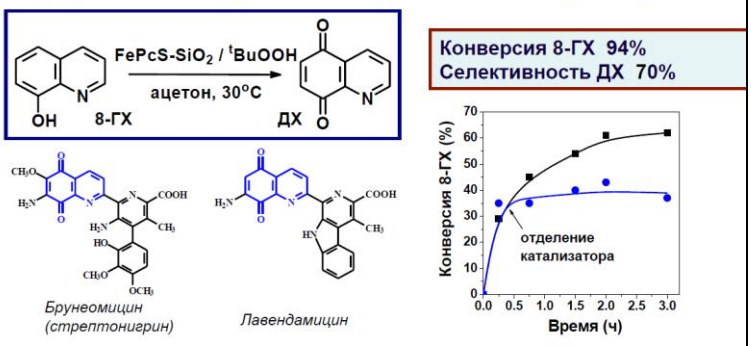
2. **Анализ современного состояния области селективного окисления ароматического ядра экологически безопасными окислителями и разработка новых способов получения замещенных хинонов.**

Обзорные работы:

O. A. Kholdeeva, O. V. Zalomaeva, Recent advances in the transition-metal catalyzed selective oxidation of phenols and methoxyarenes using environmentally benign oxidants, *Coord. Chem. Rev.* 2016, 306, 302-330.

	O. A. Kholdeeva, Selective Oxidation of Aromatic Rings, In *Arene Chemistry: Reaction Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds*, Ed. J. Mortier, Wiley, 2016, Ch. 14, p. 365-398.		O. A. Kholdeeva, Oxidation of Phenols, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds. B. Cornils, W. A. Hermann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, 2017, p. 545-570.

Синтез 5,8-диоксохинолина – структурного фрагмента противоопухолевых препаратов

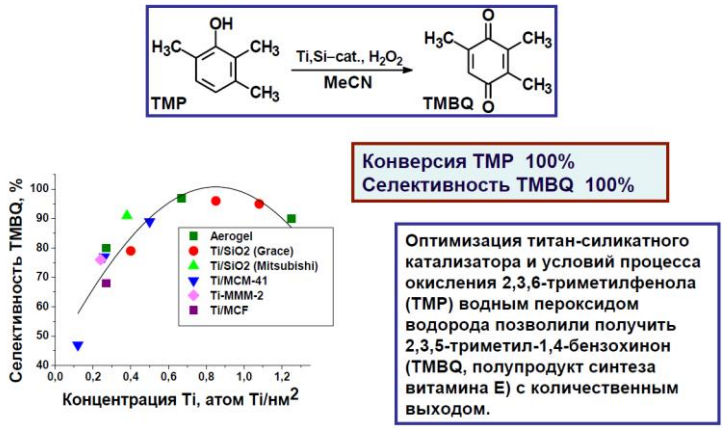


Совместно с А.Б. Сорокиным (IRC Lyon, France)

O.V. Zalomaeva, O. A. Kholdeeva, A. B. Sorokin, Clean catalytic oxidation of 8-hydroxyquinoline to quinoline-5,8-dione with *t*-BuOOH in the presence of supported iron phthalocyanines, *Green Chemistry,* **2010**, 12, 1076 – 1082.

Впервые предложена и оптимизирована эффективная, экологически безопасная гетерогенная каталитическая система для окисления 8-гидроксихинолина в 5,8-диоксохинолин.

Синтез 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона - полупродукта синтеза витамина Е

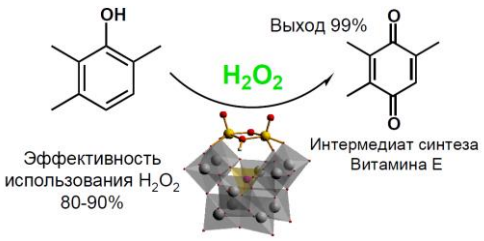


Совместно с M. Guidotti (ISTM-CNR, Milan, Italy)

O. A. Kholdeeva, I. D. Ivanchikova, M. Guidotti, C. Pirovano, N. Ravasio, M. V. Barmatova, Y.A. Chesalov**,** Highly selective H_2O_2-based oxidation of alkylphenols to benzoquinones over silica-supported titanium catalysts: Ti cluster site *versus* Ti single site, *Adv. Synth. Catal*., **2009**, 351, 1877-1889.

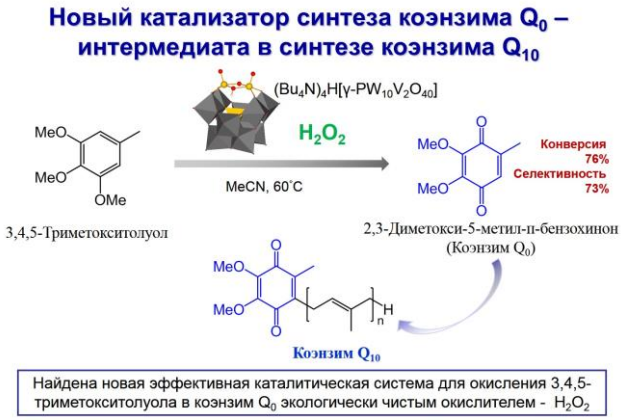
O.A. Kholdeeva, I.D. Ivanchikova, M. Guidotti, N. Ravasio, M. Sgobba, M. Barmatova, How to reach 100% selectivity in H_2O_2-based oxidation of 2,3,6-trimethylphenol to trimethyl-*p*-benzoquinone over Ti,Si-catalysts, *Catal. Today*, **2009**, 141, 330-336.

Europacat-8, Turku, 2007, *key-note lecture*



И. Д. Иванчикова, Г. М. Максимов, О. А. Холдеева, Способ получения замещенных хинонов, патент РФ, № 2568645, опубл. 20.11.2015. Бюл. № 3

I. D. Ivanchikova, N.V. Maksimchuk, R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, O. A. Kholdeeva, Highly selective oxidation of alkylated phenols to *p*-benzoquinones with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by divanadium substituted polyoxotungstates. *ACS Catalysis,* **2014**, 4, 2706-2713.

	O. V. Zalomaeva, V.Yu. Evtushok, G.M. Maksimov, R.I. Maksimovskaya, O. A. Kholdeeva, Synthesis of coenzyme Q_o through divanadium-catalyzed oxidation of 3,4,5-trimethoxytoluene with hydrogen peroxide, *Dalton Transactions*, **2017**, 46, 5202–5209. О. А. Холдеева, О. В. Заломаева, В.Ю. Евтушок, Способ получения 2,3-диметокси-5-метил-1,4-бензохинона, патент РФ, № 2628457, опубл. 17.08.2017. Работа была поддержана грантом РФФИ офи_м №13-03-12042

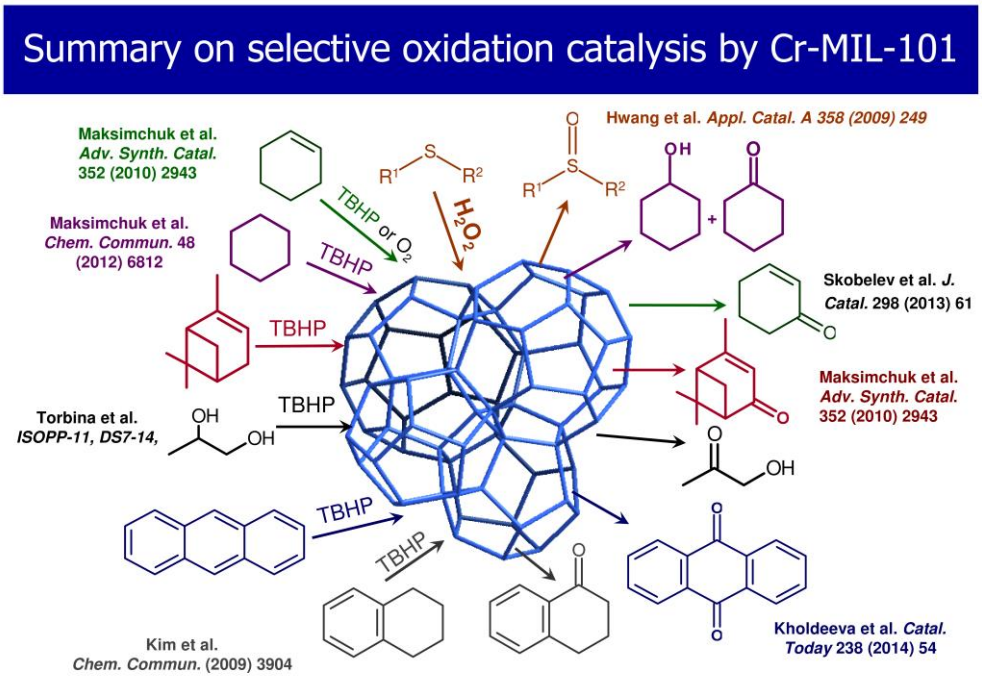
3. **Анализ возможностей применения металл-органических каркасов в качестве гетерогенных катализаторов жидкофазных процессов (селективного окисления, карбоксилирования)**

Обзорные работы:

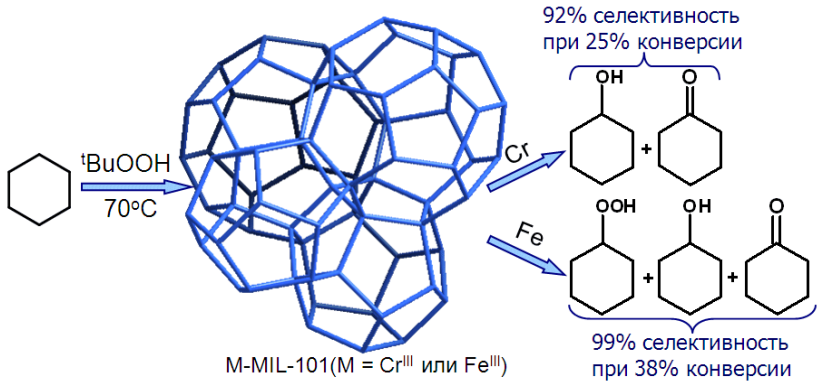
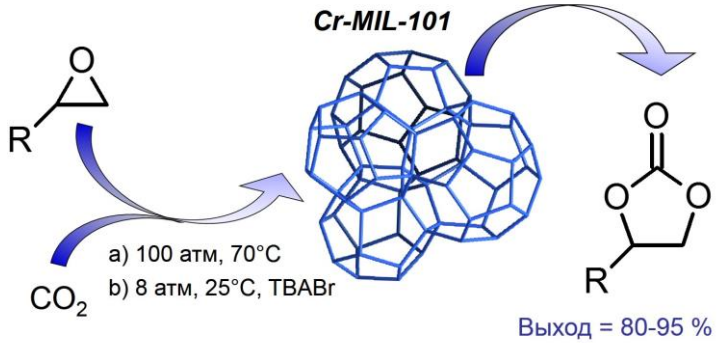
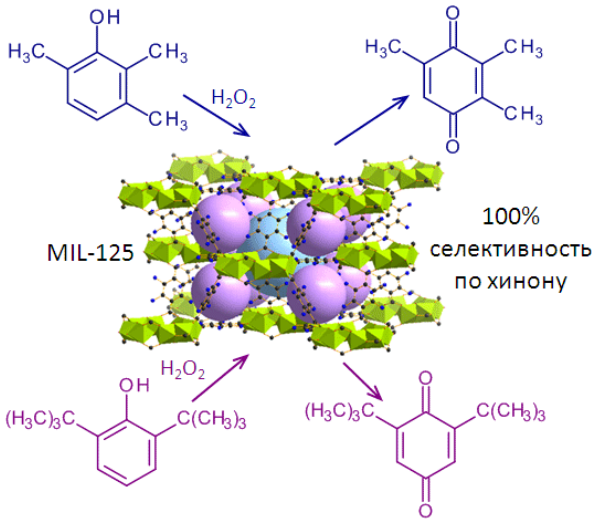
N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I. Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts. *Special Issue "Recent Advances in Single-Site Heterogeneous Catalysis" (guest ed. J.M. Thomas), Proc. R. Soc. A,* **2012**, 468(2143) 2017-2034;

O.A. Kholdeeva, Liquid-Phase Selective Oxidation Catalysis with Metal-Organic Frameworks, 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, ISO meeting, Kazan, Russia, 30 August –4 September, 2015, Book of abstracts, p. 44 (*key-note lecture*);

O.A. Kholdeeva, Liquid-Phase Selective Oxidation Catalysis with Metal-Organic Frameworks, *Catal. Today*, **2016,** 278, 22–29.

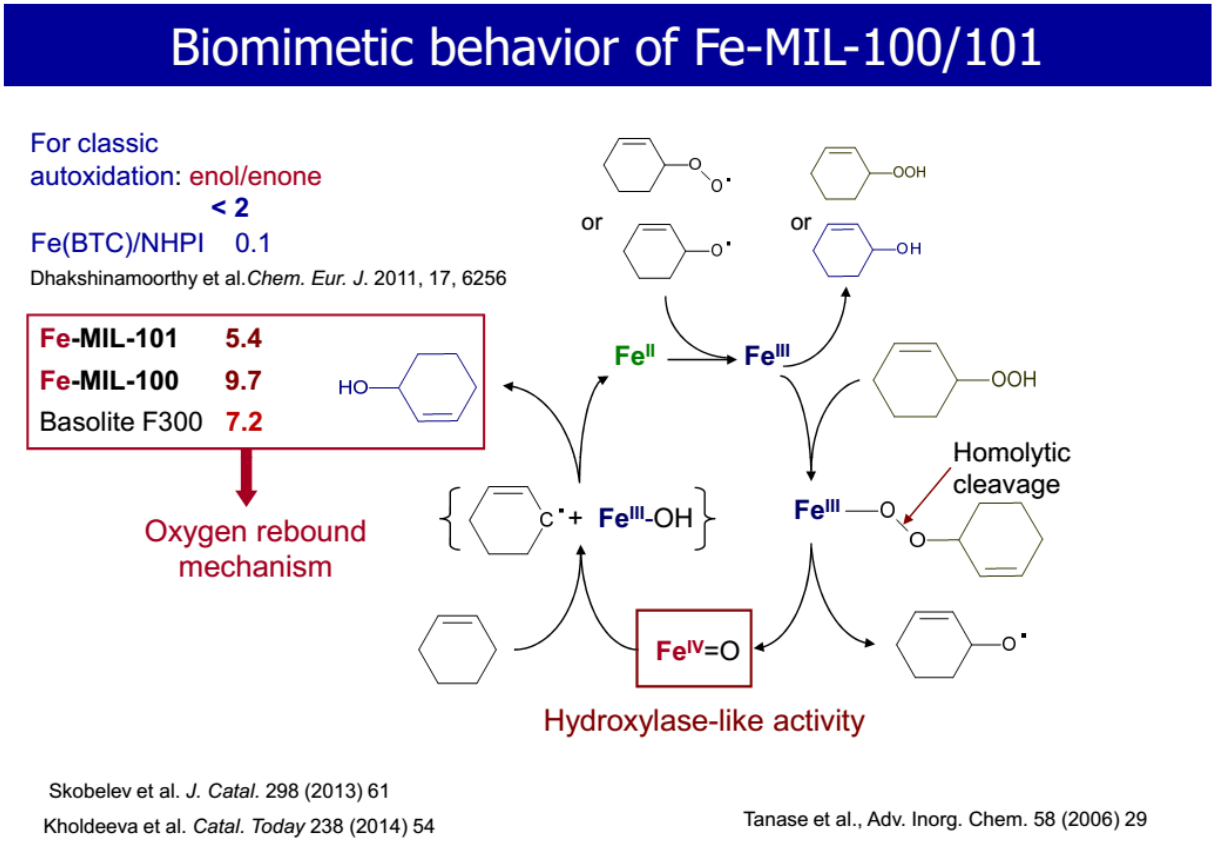


4. **Демонстрация (одна из первых) успешного применения ряда МОК в качестве гетерогенных катализаторов жидкофазных процессов органического синтеза (селективное окисление циклогексана, антрацена, ряда алкенов; циклоприсоединение CO_2 к эпоксидам). Определение пределов устойчивости МОК и рекомендации по оптимальным условиям проведения каталитических реакций.**

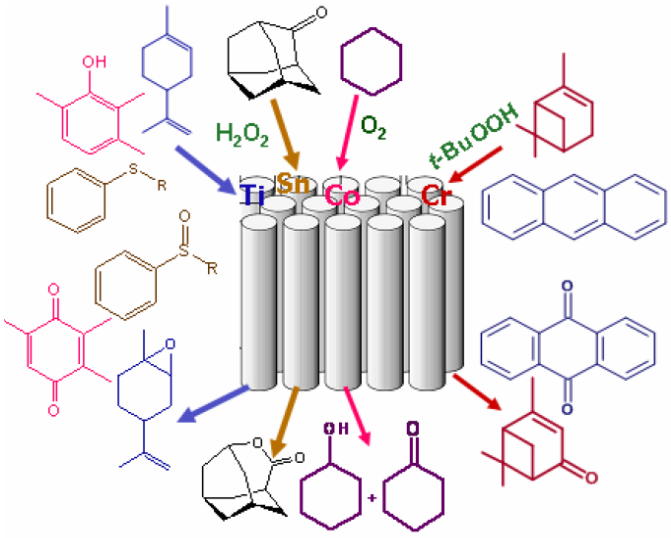
	N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, Cyclohexane selective oxidation over metal-organic frameworks of MIL-101 family: superior catalytic activity and selectivity, *Chem. Commun.* 2012, 48 (54), 6812-6814. Совместно с лабораторией чл.-корр. В.П. Федина (ИНХ, СО РАН)
	O. V. Zalomaeva, A. M. Chibiryaev, K. A. Kovalenko, O. A. Kholdeeva, B. S. Balzhinimaev, V. P. Fedin, Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO_2 over metal-organic framework Cr-MIL-101, *J. Catal.* 2013, 298, 179-185.
 Координационный полимер MIL-125 может служить предшественником высокоактивного и селективного катализатора окисления замещенных фенолов в хиноны.	I. D. Ivanchikova, J. S. Lee, N. V. Maksimchuk, A. N. Shmakov, Yu. A. Chesalov, A. B. Ayupov, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, O. A. Kholdeeva, Highly selective H_2O_2-based oxidation of alkylphenols to *p*-benzoquinones over MIL-125 metal–organic frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (1), 132-139. Совместно с лабораторией проф. J.S. Chang (Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Republic of Korea)

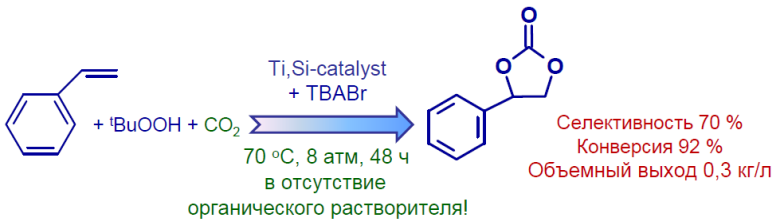
5. **Открытие биомиметического поведения железосодержащих МОК (Fe-MIL-100, MIL-101, FeBTC) в реакциях окисления алкенов молекулярным кислородом.**

Совместно с лабораторией чл.-корр. В.П. Федина (ИНХ, СО РАН)



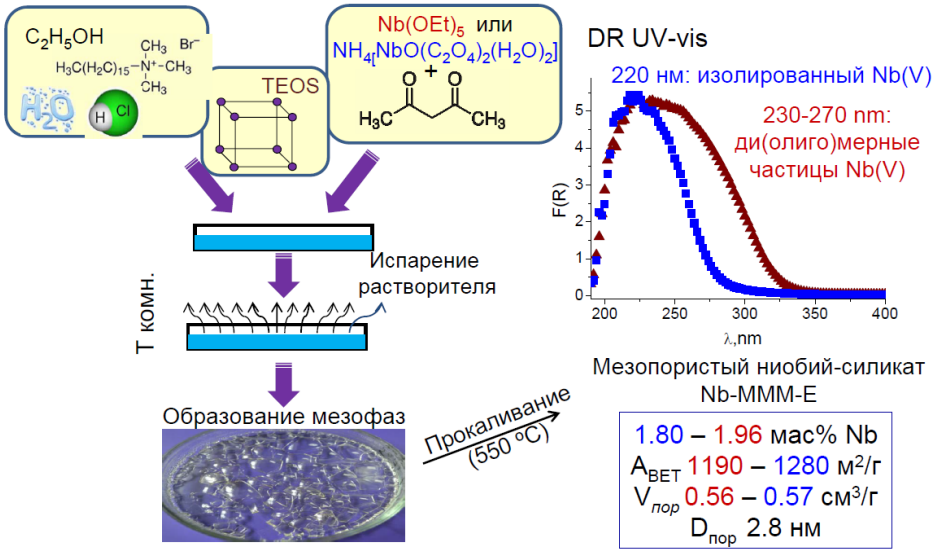
6. **Новые методы синтеза мезопористых металл-силикатов и их применение в качестве гетерогенных катализаторов для получения ценных продуктов органического и тонкого органического синтеза.**

<table>
<tr>
<td> 
</td>
<td>O. A. Kholdeeva, in Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications, eds. M.G. Clerici and O.A. Kholdeeva, JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013, Ch. 4, p. 127-219.

O. A. Kholdeeva, Recent developments in liquid-phase selective oxidation using environmentally benign oxidants and mesoporous metal-silicates, Catal. Sci. Technol., 2014, 4 (7), 1869–1889.</td>
</tr>
<tr>
<td> 

Разработан экологически безопасный метод синтеза органических циклических карбонатов путем окислительного карбоксилирования алкенов трет-бутилгидропероксидом и углекислым газом в присутствии мезопористых титан-силикатов в мягких условиях. Катализатор может быть использован повторно без потери каталитических свойств.</td>
<td>N.V. Maksimchuk, I.D. Ivanchikova, A. B. Ayupov, O.A. Kholdeeva, One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 2016, 181, 363–370.</td>
</tr>
</table>

Синтез мезопористых ниобий-силикатов методом самоорганизации мезофаз при испарении инертного растворителя



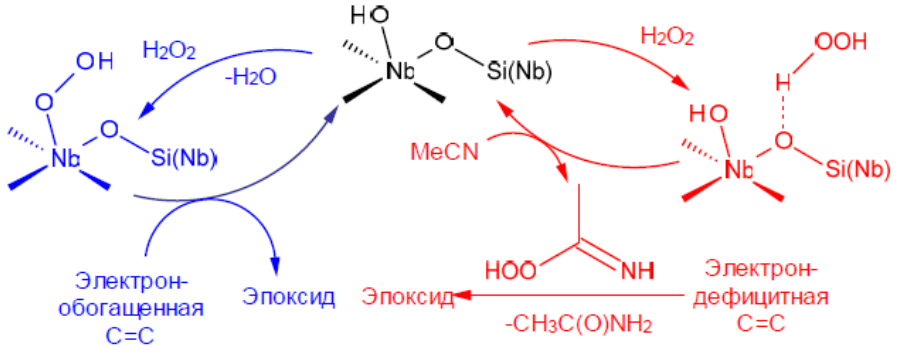
Мезопористый ниобий-силикат Nb-MMM-E

1.80 – 1.96 мас% Nb
A_{BET} 1190 – 1280 м²/г
$V_{пор}$ 0.56 – 0.57 см³/г
$D_{пор}$ 2.8 нм

I. D. Ivanchikova, N.V. Maksimchuk, I. Y. Skobelev, O. A. Kholdeeva, Mesoporous niobium-silicates prepared by evaporation-induced self-assembly as catalysts for selective oxidations with aqueous H_2O_2, *J. Catal.*, **2015**, 332, 138–148.

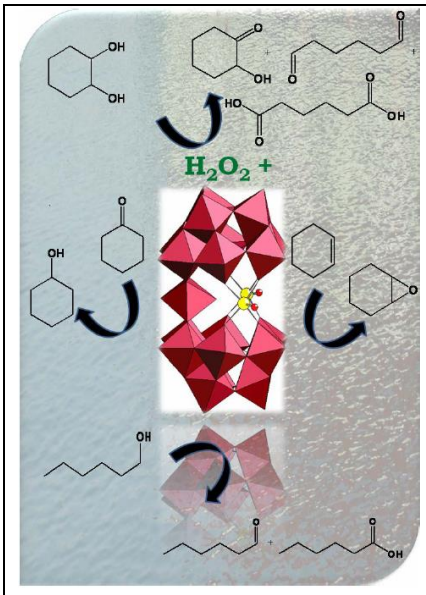
8 World Congress on Oxidation Catalysis, 8WCOC, Krakow, 2017, *key-note lecture*

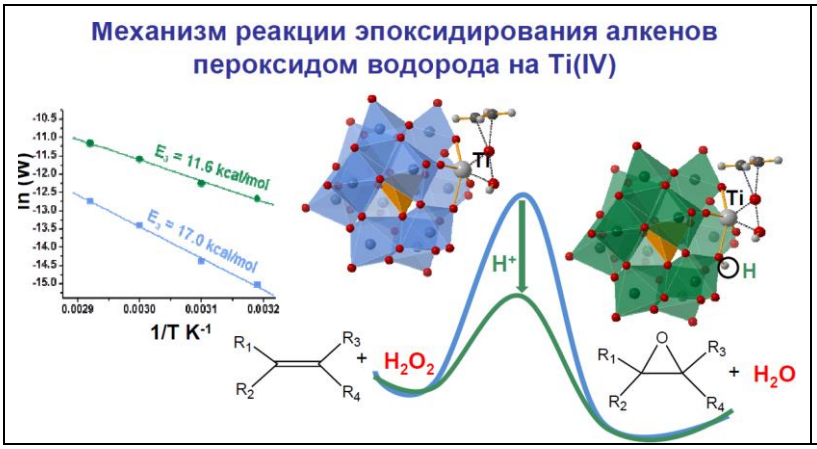
Механизм активации H_2O_2 на Nb центрах

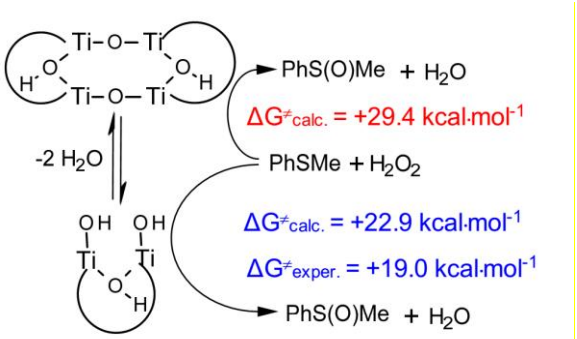


I.D. Ivanchikova, I. Y. Skobelev, N. V. Maksimchuk, E. A. Paukshtis, M. V. Shashkov, O. A. Kholdeeva, Toward understanding the unusual reactivity of Nb-containing catalysts in epoxidation of C=C bonds with hydrogen peroxide. *J. Catal*. **2017**, 356C, 85-99.

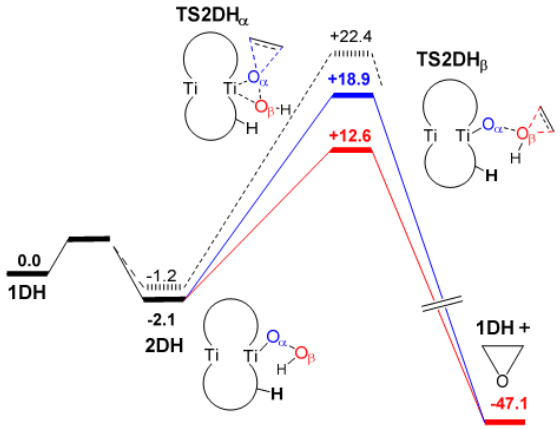
7. **Исследование механизмов активации пероксида водорода и окислительного катализа с использованием полиоксометаллатов (ПОМ) в качестве молекулярных моделей.**

 O. A. Kholdeeva, B.G. Donoeva, T. A. Trubitsina, G. Al-Kadamany, U. Kortz, Unique Catalytic Performance of the Polyoxometalate $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$: The Role of 5-Coordinated Titanium in H_2O_2 Activation, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009,** 5134–5141.	Полиоксометаллат структуры $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$ обладает уникальной способностью активировать H_2O_2 по гетеролитическому механизму, что обусловлено необычной координацией (к.ч. 5) титана в данном полианионе. O. A. Kholdeeva, Hydrogen peroxide activation over Ti(IV): What have we learned from studies on Ti-containing polyoxometalates, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2013**, 1595–1605. Совместно с проф. U. Kortz (Jacobs International University, Bremen), а также проф. J.M. Poblet и J.J. Carbó (Universitat Rovira i Virgili, Tarragona) Работа была поддержана совместным грантом РФФИ и DFG (09-03-91333-ННИО_а)	F. Hussain, B. S. Bassil, U. Kortz, O. A. Kholdeeva, M. N. Timofeeva, P. de Oliveira, B. Keita and L. Nadjo, Di-Titanium Containing 19-Tungstodiarsenate(III) $[Ti_2(OH)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^{8-}$: Synthesis, Structure, Electrochemistry and Oxidation Catalysis, *Chemistry A European Journal,* **2007**, 13, 4733–4742. N. S. Antonova, J. J. Carbó, U. Kortz, O. Kholdeeva, J. M. Poblet, Mechanistic insights into the alkene epoxidation with H_2O_2 by Ti- and other TM-containing polyoxometalates: role of the metal nature and coordination environment, *J. Am. Chem. Soc.,* **2010**, *132*, 7488–7497. B. G. Donoeva, T. A. Trubitsina, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, G. Al Kadamany, U. Kortz, O. A. Kholdeeva, Epoxidation of alkenes with H_2O_2 catalyzed by di-titanium-containing 19-tungstodiarsenate(III): experimental and theoretical studies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010,** 5312–5317.

	P. Jiménez-Lozano, I. D. Ivanchikova, O. A. Kholdeeva, J. M. Poblet, and J. J. Carbó, Alkene oxidation by Ti-containing polyoxometalates. Unambiguous characterization of the role of protonation state. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9266-9268. Совместно с проф. J.M. Poblet и J.J. Carbó (Universitat Rovira i Virgili, Tarragona)

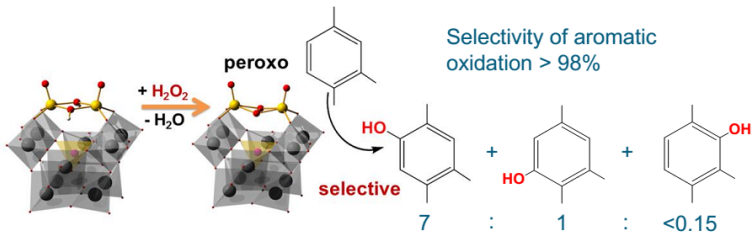


I. Y. Skobelev, O. V. Zalomaeva, O.A. Kholdeeva, J. M. Poblet, J. J. Carbó, Mechanism of thioether oxidation over di- and tetrametic Ti centers: Kinetic and DFT studies based on model Ti-containing polyoxometalates. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 14496 –14506.

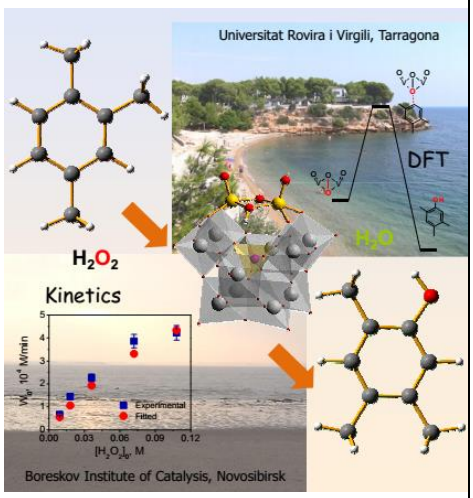


P. Jiménez-Lozano, I. Y. Skobelev, O. A. Kholdeeva, J. M. Poblet, J. J. Carbó, Alkene epoxidation catalyzed by Ti-containing polyoxometalates: Unprecedented β-oxygen transfer mechanism, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55 (12), 6080–6084.

С помощью кинетических, спектроскопических (^{31}P и ^{51}V ЯМР) и теоретических (DFT) методов изучен механизм реакции гидроксилировании ароматического ядра алкилбензолов пероксидом водорода в присутствии диванадий-замещенного полиоксовольфрамата структуры γ-Кеггина $(Bu_4N)_4[\gamma\text{-}PW_{10}O_{38}V_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OH)]$ и установлены причины необычной региоселективности, наблюдаемой в этой реакции. Показано, что гидроксилирование псевдокумола, приводящее к преимущественному образованию 2,4,5-триметилфенола, протекает по механизму электрофильного переноса атома кислорода с пероксокомплекса $(Bu_4N)_3[\gamma\text{-}PW_{10}O_{38}V_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}O_2)]$ на ароматическое ядро. Стерический фактор определяет региоселективность.



I.Y. Skobelev, V.Yu. Evtushok, O.A. Kholdeeva, N.V. Maksimchuk, R.I. Maksimovskaya, J.M. Ricart, J.M. Poblet, J.J. Carbó, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 8514–8523.



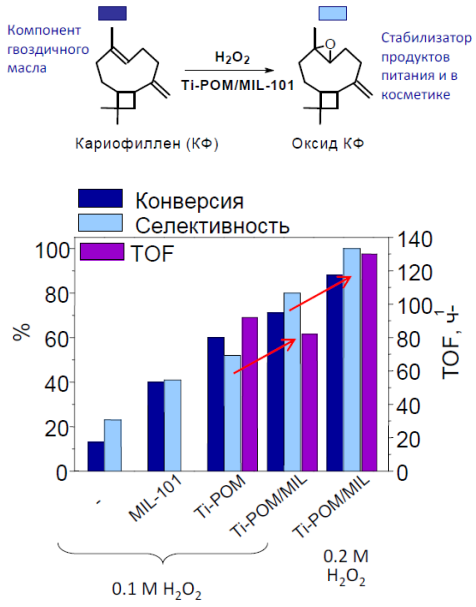
8. **Разработка эффективных способов иммобилизации полиоксометаллатов (ПОМ) и применение иммобилизованных ПОМ в процессах селективного жидкофазного окисления.**

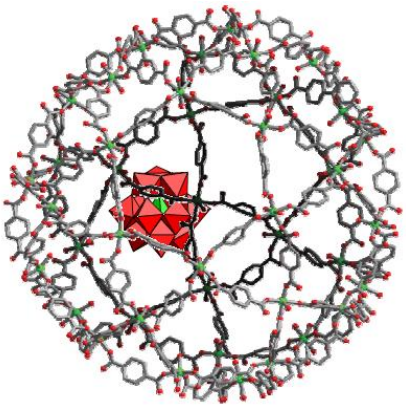
Обзорные работы:

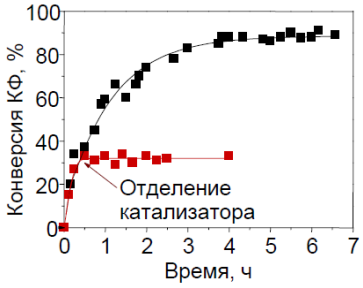
O.A. Kholdeeva, N.V. Maksimchuk, G.M. Maksimov, Polyoxometalate-Based Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Selective Oxidations: Comparison of Different Strategies, *Catal. Today,* **2010,** 157, 107–113.

N. V. Maksimchuk, O. A. Kholdeeva, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, MIL-101 Supported Polyoxometalates: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications in Selective Liquid-Phase Oxidation, *Israel J. Chem.* **2011**, 2, 281-289.

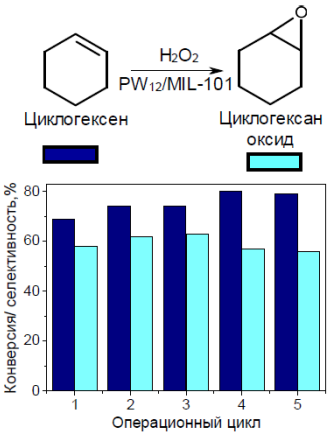
C. L. Hill, O. A. Kholdeeva, in *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*, eds. M.G. Clerici and O.A. Kholdeeva, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013, Ch. 6, p. 263-319.







Иммобилизация полиоксометаллатов в нанополостях координационного полимера MIL-101 позволяет получать высоко активные и селективные гетерогенные катализаторы селективного жидкофазного окисления.

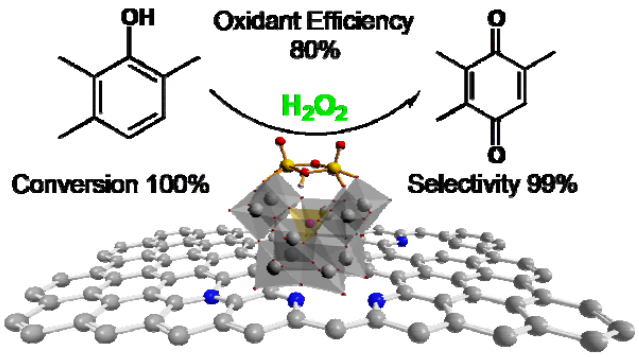


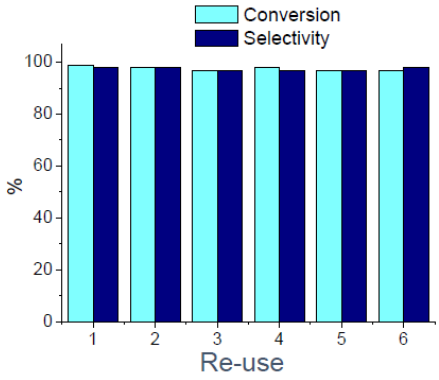
N. V. Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A.N. Shmakov, Yu. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal substituted polyoxometalates, *J. Catal*, **2008**, 257, 315–323.

N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, S.S. Arzumanov, Yu.A. Chesalov, A.G. Stepanov, V.P. Fedin, and O.A. Kholdeeva, Hybrid polyoxotungstate/MIL-101 materials: Synthesis, characterization, and catalysis of H_2O_2-based alkene epoxidation, *Inorg. Chem*., **2010**, 49 (6), 2920–2930.

Разработка высокоэффективного гетерогенного катализатора для получения замещенных хинонов

Совместно с группой д.х.н. Подъячевой О.Ю. разработан метод иммобилизации полиоксометаллатов на азотсодержащих углеродных нанотрубках (N-УНТ). Присутствие азота позволяет осуществлять молекулярное распределение кластера на поверхности углеродного материала и его прочное связывание. Катализатор [γ-$PW_{10}O_{38}V_2$(μ-O)(μ-OH)]/N-УНТ позволяет осуществлять многократное высокоселективное превращение алкилфенолов в бензохиноны с использованием пероксида водорода в качестве «зеленого» окислителя. Триметил-п-бензохинон (предшественник витамина Е) получен с 99% выходом и 80% эффективностью использования H_2O_2. Катализатор обладает беспрецедентно высокой активностью (TOF 500 $ч^{-1}$) и производительностью (450 г $л^{-1}$ $ч^{-1}$).





V.Yu. Evtushok, A.N. Suboch, O.Yu. Podyacheva, O.A. Stonkus, V. I. Zaikovskii, Yu.A. Chesalov, L.S. Kibis, O.A. Kholdeeva, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 1297−1307