УДК 547.541.2 DOI: 10.69537/VKNIIRAN.2024.19.4.001

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

© Джафарова Нахида Али гызы

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия и технология неорганических веществ», jafarova-naxida@rambler.ru, Баку

Аннотация. Соединения молибдена проявляют уникальные каталитические свойства в различных органических реакциях. Молибден обладает большим количеством стабильных и переменных степеней окисления, а также координационных чисел. Это особое свойство используется исследователями для точной настройки каталитических органических реакций, таких как реакции метатезиса (алкилиденовые соединения Mo(VI), аллильное замещение (Mo(0), Mo(II), Mo(IV) и Mo(VI) соединения), реакции окисления и восстановления (Mo(VI)-диоксосоединения). Помимо этих применений, каталитическая активность соединений молибдена также изучалась в многочисленных органических реакциях. Более того, соединения молибдена играют важную роль в различных асимметричных органических реакциях. В этой работы нами рассмотрены результаты исследований в области применения молибденовых катализаторов в реакциях окисления органических соединений.

Ключевые слова: окисление, катализаторы, молибденсодержащие соединения, выход продукта, селективность.

OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF CHROMIUM CATALYSTS

© Jafarova Nahida Ali

Azerbaijan State University of Oil and Industry, candidate of chemical sciences, senior lecturer at the Department of «Chemistry and technology of inorganic compounds», jafarova-naxida@rambler.ru

Abstract. Molybdenum compounds exhibit unique catalytic properties in various organic reactions. Molybdenum has a large number of stable and variable oxidation states, as well as coordination numbers. This special property is used by researchers to fine-tune catalytic organic reactions such as metathesis reactions (alkylidene compounds Mo(VI), allylic substitution (Mo(0), Mo(II), Mo(IV) and Mo(VI) compounds), oxidation and reduction reactions (Mo(VI)-dioxo compounds). Apart from these applications, the catalytic activity of molybdenum compounds has also been studied in numerous organic reactions. Moreover, molybdenum compounds play an im-

portant role in various asymmetric organic reactions. In this work, we reviewed the results of research in the field of application of molybdenum catalysts in oxidation reactions of organic compounds.

Key words: oxidation, catalysts, molibdenum-containing compounds, product yield, selectivity.

Катализаторы на основе молибдена имеют ряд важных применений в нефтяной и пластмассовой промышленности. Основное применение — **гидродесульфурация** нефти, нефтехимических продуктов и жидкостей, полученных из угля. Катализатор содержит **MoS_2**, нанесенный на оксид алюминия и промотированный кобальтом или никелем, и готовится путем сульфидирования оксидов кобальта и молибдена на оксиде алюминия. Продолжение использования серосодержащих ископаемых видов топлива потребует использования молибденовых катализаторов для десульфурации. Молибден не только обеспечивает экономичную очистку топлива, но и способствует повышению безопасности окружающей среды за счет снижения выбросов серы.

Катализаторы на основе молибдена устойчивы к отравлению серой и, например, катализируют превращение водорода и оксида углерода из пиролиза отходов в спирты в присутствии серы, в условиях, которые отравили бы катализаторы из драгоценных металлов. Аналогичным образом катализаторы на основе молибдена использовались при превращении угля в углеводородные жидкости.

В качестве компонента катализатора селективного окисления молибдата висмута молибден участвует в селективном окислении, например, пропена, аммиака и воздуха в акрилонитрил, ацетонитрил и другие химикаты, являющиеся сырьем для пластмассовой и волокнистой промышленности. Аналогично молибден в молибдате железа катализирует селективное окисление метанола в формальдегид. В этих селективных окислениях медленный шаг, который контролирует общую скорость реакции - это активация первой связи C-H. С этими двухкомпонентными катализаторами первый шаг, разрыв связи C-H, катализируется более основным оксидом, например, оксидом висмута. Молибден участвует в следующем шаге - активации второго водорода и вставке атома кислорода в органическую молекулу. На этом шаге молибден восстанавливается. Восстановленный молибден повторно окисляется кислородом из сырья. Катализ зависит от способности видов оксомолибдена циклически переходить между состояниями окисления VI и IV, в процессе высвобождая и перенося атом кислорода: $Mo(VI)O_2$ $Mo(IV)O + O$

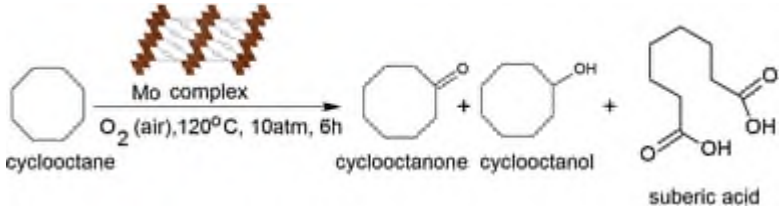
Образующийся кислород поступает из решетки катализатора; прямой реакции между органическим соединением и молекулой кислорода не происходит. Та же самая химия молибдена — восстановление молибдена, сопровождающееся переносом атома кислорода — также действует с оксомолибденовыми ферментами, например, ксантиноксидазой.

Учитывая важное значение молибденовых катализаторов в различных химических процессах, представляло интерес изучение реакции окисления органических соединений в присутствии этих катализаторов. Так, в работе [1] *цис*-диоксидомолибден(VI) комплексы $[MoO_2(L1)]$, $[MoO_2(L2)]\cdot MeOH$ и $[MoO_2(L3)]$ получены по реакции $[MoO_2(acac)_2]$ с соответствующим основанием Шиффа ароилгидразона H2L1=2,3-дигидроксибензилиден-2-гидроксибензогидразид, H3L2=2,3-дигидроксибензилиденбензогидразид и H2L3=(3,5-ди-

трет-бутил-2-гидроксибензилиден)-2-гидроксибензогидразид соответственно. Каталитическую активность этих комплексов в отношении окисления циклогексана (CyH) исследовали и сравнили в CH_3CN, ионной жидкости (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, [bmim][PF_6]), сверхкритическом диоксиде углерода (SC-CO_2) и смешанном растворителе - CO_2/[bmim][PF_6]. Выходы в ионной жидкости (ИЖ) всегда выше, чем в CH_3CN. Очень высокая селективность по отношению к циклогексанолу достигается в среде SC -CO_2 со всеми тремя комплексами. Катализатор подлежит вторичной переработке с полным сохранением (3 цикла) его активности в средах SC -CO_2 и SC -CO_2-ИЖ.

Сообщается [2], что эпоксиды являются важными промежуточными продуктами, применяемыми в различных промышленных процессах. В производстве эпоксидов катализаторы сыграли незаменимую и уникальную роль. В этом обзоре освещается исторический прогресс катализаторов на основе молибдена в эпоксидировании алкенов и обсуждаются перспективы будущих проблем. Демонстрируются эффективные катализаторы, в том числе растворимые комплексы молибдена, полиоксометаллатные катализаторы, молибденсодержащие металлоорганические каркасы, катализаторы на основе молибдена на кремнеземе, катализаторы на основе молибдена на полимерном носителе, магнитные катализаторы на основе молибдена, иерархические катализаторы на основе молибдена, молибденсодержащие катализаторы на основе графена. катализаторы, фотокаталитические катализаторы эпоксидирования и некоторые другие системы. Обсуждается влияние различных растворителей и окислителей и суммируются механизмы эпоксидирования. Представлены проблемы и перспективы дальнейшего улучшения каталитических характеристик эпоксидирования алкенов.

Синтезирована и испытана в каталитическом окислении циклоалканов группа новых полимолибдатов [3]. Исследованные соединения демонстрируют широкое структурное разнообразие, включая полимолибдаты с изолированными анионными кластерами (0-тусклость), полимерными анионами (1-тусклость), слоями Mo–O (2-тусклость), а также гексагональные и ромбические оксиды молибдена (3-тусклость). Установлено, что все изученные комплексы молибдена активны в условиях реакции с образованием в качестве основных продуктов кетонов и спиртов. В случае слоистых соединений (2-dim) в смеси продуктов реакции обнаружена дикарбоновая кислота. Показано влияние структуры исследованных соединений молибдена на выходы и селективность исследуемых реакций. Разделение анионных слоев (в двухмерных материалах), а также тип и заряд органических катионов, присутствующих в соединениях, являются яркими примерами структурных факторов, влияющих на эффективность реакций окисления. На основе полученных результатов и литературных данных предложен механизм окисления циклоалканов полимолибдатами.



Недавно материалы молибдена (Mo) были продемонстрированы как потенциальные катализаторы процессов продвинутого окисления (АОП) и привлекают все большую концентрацию из-за различных валентных состояний (Mo^0, Mo^{2+}, Mo^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{5+}, Mo^{6+}) [4]. О всестороннем понимании молибденовых катализаторов для АОП, связанных с очисткой

сточных вод, и механизмах образования активных форм окислителей (АФК) сообщалось мало. В этой статье рассматриваются последние достижения в области общего типа и эволюции материалов на основе Mo, используемых для АОП, включая Mo^0, оксиды молибдена, MoS_2, Mo_2C, MoP, молибдаты металлов и их производные. Авторы суммируют внутренние механизмы и фундаментальные закономерности прямого участия катализаторов на основе Mo в АОП и дополнительного усиления АОП с помощью сокатализаторов на основе молибдена. Кроме того, обсуждаются возможные препятствия, будущие направления, проблемы и перспективы на пути к фактической очистке сточных вод. Этот обзор может способствовать разработке систем АОП на основе молибдена и помочь выбрать подходящую систему АОП на основе молибдена для применения в практической промышленности.

Молибден является основой многих гетерогенных катализаторов, которые эффективно контролируют скорость и селективность широкого спектра химических реакций [5]. Сульфиды и оксиды молибдена являются наиболее распространенными формами молибденовых катализаторов и широко используются в реакциях гидроочистки и окисления соответственно. Совсем недавно исследования показали, что бориды, карбиды, нитриды и фосфиды молибдена также являются эффективными катализаторами ряда реакций, включая гидродеоксигенацию, HDN, HDS и конверсию синтез-газа. Важность структуры молибденовых катализаторов также хорошо документирована, особенно в случае пластинчатого MoS_2, используемого в большинстве реакций гидроочистки. В этом специальном выпуске освещаются последние достижения в разработке молибденовых катализаторов, уделяя особое внимание синтезу материалов и развитию их применения в качестве катализаторов для облагораживания бионефти, включая гидродезоксигенацию, конверсию синтез-газа в топливо и химикаты, а также реакции селективного окисления. Также будет отмечен прогресс в понимании механизма реакции на этих катализаторах, включая развитие связей структура-активность.

В работе [6] представлен обзор исследований в области применения молекулярных комплексов, содержащих оксидомолибден, ванадий, вольфрам или простые полиоксометаллаты (ПОМ) в качестве катализаторов эпоксидирования без органических растворителей. В исследованиях сначала рассматривалось влияние природы комплексов (и родственных лигандов) на реакционную способность (оценка механизмов посредством расчетов DFT) с модельными субстратами. От этих модельных процессов работа была расширена до повышения ценности ресурсов биомассы.

Материалы на основе молибдена (Mo) с богатыми электронными свойствами широко изучались с точки зрения контроля загрязнения окружающей среды [7]. В фотокатализе, термическом катализе, электрокатализе, реакциях Фентона или фентоноподобных реакциях и других технических средствах полностью проявились свойства различных материалов на основе Mo. В этом обзоре обобщены последние разработки в области материалов на основе молибдена для контроля загрязнения воды и воздуха. Кроме того, обсуждаются возможные методы повышения активности материалов на основе молибдена, чтобы определить направление для разработки высокоэффективных катализаторов на основе молибдена в будущем.

В работе [8] сообщается о применении молибденовых катализаторов в различных химических процессах, в том числе и в реакциях окисления.

В статье [9] рассматриваются методы получения, характеристика и использование никель-молибдатных катализаторов селективного окисления углеводородов, особенно легких алканов. Описаны катализаторы с различным соотношением Ni:Mo, ненанесённые и нанесённые, нелегированные и допированные. Особое внимание уделено термической активации процесса перехода низкотемпературной a-фазы в метастабильную b-фазу, который в некоторых случаях оказался более избирательным. Особая ссылка также делается на результаты проведенных кинетических исследований, механизмы, предложенные для некоторых важных реакций и природы активных центров.

Обнаружено, что стерически требовательный диоксокомплекс молибдена(VI) каталитически активирует молекулярный кислород и переносит атомы кислорода на фосфины [10]. Выделены и полностью охарактеризованы промежуточные пероксокомплексы, а также восстановленные монооксокомплексы. Мономерные монооксо-виды Mo (IV) оказались необычной природы с координированным *транс*-фосфином по отношению к оксогруппе. Восстановленные центры молибдена способны активировать O_2 с образованием стабильного оксо-пероксокомплекса Mo(VI), однозначно характеризуемого данными рентгеноструктурного анализа монокристалла. Эксперименты ЯМР показывают, что оба атома кислорода пероксозвена передаются на принимающий субстрат, образуя промежуточный продукт Mo (IV) и перезапуская каталитический цикл.

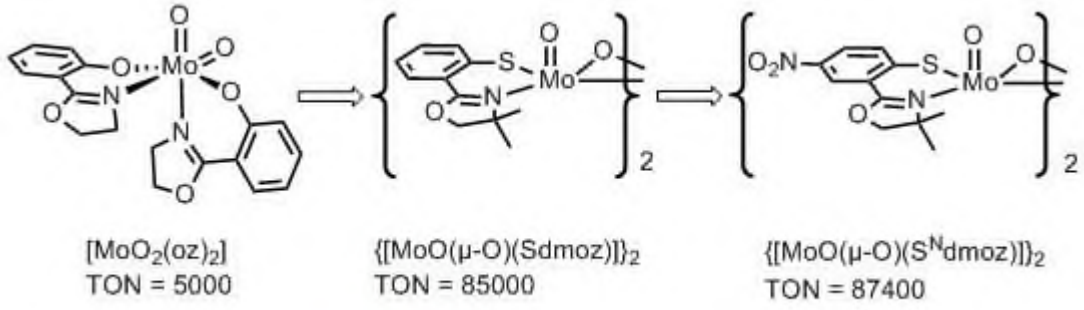
Показано [11], что молибдатные материалы висмута (α-$Bi_2Mo_3O_{12}$, β-$Bi_2Mo_2O_9$ и γ-Bi_2MoO_6) хорошо известны в области катализа благодаря своей превосходной активности в одном из важнейших промышленных процессов: окислении/аммоксидировании низших олефинов. Эти процессы играют важную роль в обществе, поскольку производство четверти важнейших промышленных органических химикатов и полупродуктов (таких как акролеин, акриловая кислота, оксид пропилена и др.), используемых в производстве промышленной продукции и товаров народного потребления, основано на эти реакции. Хотя материалы разрабатывались с 1960-х годов, тема до сих пор привлекает большое внимание; новые катализаторы с различными добавками для повышения каталитической активности все еще исследуются. Проведены перспективные исследования катализаторов на основе молибдата висмута с изменением не только состава, но и методов синтеза. В этой работе обобщены последние исследования по разработке катализаторов на основе молибдата висмута и новые достижения в области катализа.

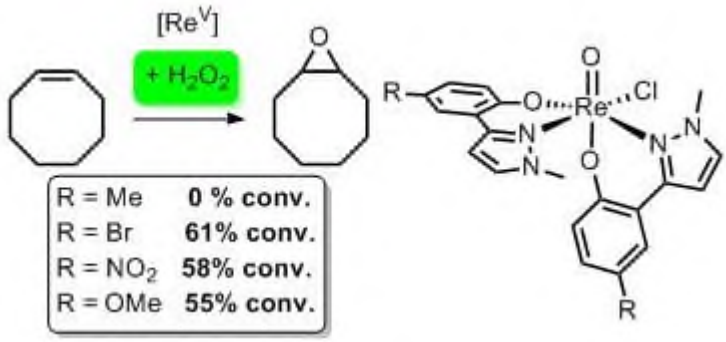
Эффективное сочетание экономически выгодных реакций электроокисления с реакцией выделения водорода (HER) рассматривается как многообещающий способ реализации синергетического производства водорода и химических веществ с добавленной стоимостью [12]. В этой работе был изготовлен нанесенный катализатор на основе оксида никеля и молибдена, который проявляет повышенную активность в отношении реакции окисления бензилового спирта (BOR) благодаря обогащенным активным центрам. Дальнейшие исследования показывают, что практически полная конверсия бензилового спирта (БС) в продукт бензойной кислоты (БК) может быть достигнута при одновременной реализации высокой селективности и высокой фарадеевской эффективности (ФЭ) при длительной эксплуатации. Эффективный катализатор, исследованный в этой работе, может стать новой материальной платформой для совместного производства бензойной кислоты и водорода с добавленной стоимостью.

В работе [13] авторы сообщают о разработке, синтезе и характеристике новых катализаторов эпоксидирования (диоксо)Mo(VI) на основе моноанионных тридентатных лигандов. Две важные особенности отличают эти катализаторы от ранее описанных. Во-первых, их координационная среда остается четко определенной в ходе реакции эпоксидирования. Во-вторых, конструкция лиганда не позволяет одновременно координировать олефин и алкилгидропероксид. На основании изучения этих новых катализаторов авторы пришли к выводу, что прямой перенос атома кислорода от координированного алкилпероксида к олефину остается наиболее простым механизмом, согласующимся с имеющимися данными. Авторы также обсуждают литературные расхождения в этом отношении.

Применение молибденовых катализаторов в реакциях окисления органических соединений также рассматривалось в работах [14-16].

В последние годы рений, наряду с молибденом, оказался подходящим металлом для разработки катализаторов окисления, особенно рения в степени окисления +VII и, в значительно меньшей степени, в степени окисления +V [17]. Механические аспекты систем рения(V) до сих пор практически не изучены. Каталитическое восстановление небольших оксо-анионов типа ClO_4^- в мягких условиях является особым свойством комплексов оксорения(V), которое в настоящее время изучается.





Изобретение [18] относится к мультиметаллооксидному катализатору, содержащему элементы молибден, висмут, железо, никель, кобальт и вольфрам, а в качестве носителя взят кремний. Катализатор также содержит гексаалюминат лантана на основе Mg. Готовый катализатор получают путем смешивания 8-95% по массе молибденсодержащего висмутсодержащего соединения (I) и 0,5-8% по массе гексаалюмината лантана на основе Mg, перемешивания, формования, сушки и обжига. Катализатор, предложенный в изобретении, используется для селективного окисления низкоуглеродистого олефина. Активные компо-

ненты катализатора, такие как молибден, не склонны к вымыванию и трансформации активных фаз. Катализатор обладает характеристиками высокой реакционной активности и селективности, а также длительным сроком службы.

Целью работы [19] было приготовление и характеристика двух новых катализаторов POSS-ATZAc-[Mo(η3-C_3H_5)Br$(CO)_2$] (POSS-Mo-I) и POSS-ATZAc-[Mo$(CO)_3Br_2$] (ПОСС-Mo-II). Новые гетерогенные катализаторы были охарактеризованы несколькими способами и использованы в качестве катализаторов эпоксидирования олефинов, обладая высокой каталитической активностью. Для изучения и оптимизации синтеза гетерогенных катализаторов проведены эксперименты по иммобилизации металлоорганических комплексов [Mo(η3-C_3H_5)Br$(CO)_2(NCMe)_2$] и [Mo$(CO)_3Br_2(NCMe)_2$] на модифицированных полиэдрических олигомерного силсесквиоксана. Показано, что сорбционные свойства модифицированного силсесквиоксана зависят от времени контакта, концентрации и температуры. Катализаторы были протестированы при эпоксидировании шести олефинов и сравнены с гомогенными видами [Mo(η3-C_3H_5)Br$(CO)_2$(ATZAc)] (Mo-I) и [Mo$(CO)_3Br_2$(ATZAc)] (Mo-II). Показано, что эта статья является первой, в которой сообщается о приготовлении и характеристике двух новых гетерогенных катализаторов, а также о сравнении с гомогенными катализаторами каталитического эпоксидирования олефинов.

Активацию катализатора $Mo_9V_3W_{1.2}O_x$ исследовали при частичном окислении акролеина в зависимости от температуры реакции и атмосферы [20]. Активность и селективность по отношению к акриловой кислоте значительно возрастают при активации реакции окисления акролеина, сравнимой с недавно полученном сообщении об активации после термической предварительной обработки в инертном газе. Однако активация при каталитическом окислении акролеина происходит примерно при температуре на 200 K ниже по сравнению с предварительной обработкой инертным газом. Исходная структура нанокристаллического катализатора менялась в процессе эксплуатации в окислении акролеина, как показано с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), переходной электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Установлено, что смешанный оксид типа $(MoVW)_5O_{14}$ является основной кристаллической фазой в активных и селективных катализаторах. Следовательно, эта фаза $(MoVW)_5O_{14}$ кристаллизуется уже в процессе катализа при низких температурах реакции окисления акролеина. Эволюция каталитических характеристик напрямую связана с низкотемпературным образованием фазы $(MoVW)_5O_{14}$. Предполагается, что эта фаза $(MoVW)_5O_{14}$ должна присутствовать в определенном упорядоченном состоянии, которое жизненно важно для оптимальных свойств селективного окисления. Кроме того, другие фазы в меньшем количестве были идентифицированы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в работающем катализаторе. Так называемый пакетный тип и новая текстура типа короны были обнаружены, которые показывают упорядоченность только в одном или двух измерениях соответственно. Эти неупорядоченные структуры также являются подходящими кандидатами на активные фазы катализатора, обнаруженные в период активации смешанного оксида.

Аналогичные исследования проводились в работах [21,22]. Окисление метанола изучено на нанесенных катализаторах из оксида молибдена в зависимости от специфичесого оксидного носителя (TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5 и $A1_20_3$) и загрузки оксида молибдена (покрытие поверхности). Поверхностные частицы оксида молибдена были селективны в отношении

образования формальдегида, а оксидные центры поддержки давали диметиловый эфир (оксид алюминия и ниобия) и метилформиат (диоксид циркония) или были относительно неактивными (титан) [23]. Частота оборота (TOF) при селективном окислении метанола в формальдегид варьировались в 2-4 раза при покрытии поверхности оксидом молибдена и примерно в 10 раз при специфическом оксидном носителе при монослойном покрытии. Молекулярные структуры поверхности молибденовых оксидов (изолированные, тетраэдрические при низком покрытии и полимеризованные, октаэдрически-кетраэдрические при высоком покрытии) не влияли на селективность реакции, но, по-видимому, влияли на небольшое увеличение TOF с увеличением поверхности покрытия. Изменение порядка величины TOF в зависимости от конкретного оксидного носителя коррелировало со снижением поддержки и предполагается, что связь Mo-0-поддержка имеет решающее значение для контроля TOF. В исследования Рамана *in situ* во время окисления метанола показали, что нанесенные виды оксида молибдена 100% диспергируется до однослойного покрытия. Процентное уменьшение поверхностных частиц оксида молибдена, отражающееся снижением интенсивности комбинационного рассеяния света связи Mo-0, при окислении метанола не наблюдалось сильной функции поверхностного покрытия и специфической оксидной поддержки. Это говорит о том, что порядок величины изменения TOF в зависимости от конкретного оксидного носителя в первую очередь связано с активностью на участке поверхности видов оксида молибдена, а не изменение количества участвующих сайтов.

Комплексы Mo(VI) $MoO_2X_2L_2$ (X=галогенид или Me, L нейтральный лиганд) ведут себя как катализаторы эпоксидирования олефинов в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (ТБГП) [24]. Активные виды возникают в результате активации OH TBHP, который протонирует одну оксогруппу и приводит к образованию семикоординатного комплекса с новым лигандом OOR. Установлено, что несколько комплексов Mo(II) $CpMo(CO)_3X$ ($Cp=C_5R_5$, Cp*) служат предшественниками одних и тех же реакций и образующийся $CpMoO_2X$ может также окислять сульфиды и сульфоксиды, как с TBHP, так и с H_2O_2. как окислители. В данной работе дан обзор механизмов реакций, предложенных авторами и основанных на компьютерных исследованиях. Для промежуточного соединения $CpMoO(OH)(\eta1\text{-}OOR)X$ можно обнаружить более одного активного вида, что открывает несколько конкурентных путей. Они отличаются водородной связью O-H···O, образующейся между OH и одним кислородом лиганда OOR. Этот комплекс также может в дальнейшем реагировать с окислителем с образованием пероксидного комплекса $CpMoO(\eta2\text{-}O_2)X$, который также может способствовать реакциям окисления. Энергии активации зависят от участия водородных связей, так что Cl- и Me-производные $CpMoO_2X$ ведут себя по-разному (пероксидный комплекс оказался активным только с Me), а также от стерических ограничений, которые более очевидны при сравнении Cp с Cp*. Таким образом, предпочтительный механизм будет зависеть от конкретных заместителей, но энергетические барьеры сопоставимы.

Сообщается [25], что активность молибден-вольфрамовых оксидных катализаторов в реакции окисления этанола возросла. Показано, что на богатых вольфрамом оксидных молибден-вольфрамовых катализаторах реакция протекает с дегидратацией этанола до этилена, при этом образцы, обогащенные молибденом, активны в реакции окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид. Установлено, что с увеличением содержания молибдена в составе, удельная поверхность образцов изменяется в пределах от 0,4 $м^2/г$ до 26,5

$м^2$/г. Показано, что с увеличением площади удельной поверхности выход этилена сначала резко снижается, а затем практически не изменяется, в то время как выход ацетальдегида сначала резко возрастает, а затем практически не изменяется с увеличением удельной площадь поверхности.

Молибденовые катализаторы, науглероженные в CH_4/H_2, показали активность электроокисления метанола (MOR) в два раза [26]. В присутствии Mo, науглероженного при 773 и 873 К, наблюдалось более высокое электроокисление метанола по сравнению с науглероживанием при других температурах. Характеристика катализатора проводилась методами XRD и TPC. Активные виды карбидов, ответственные для облегчения MOR использовались в форме оксикарбида Mo и частиц –Mo_2C.

Эффективный и многоразовый катализатор на основе молибдена был получен путем связывания диоксомолибденацетилацетонатного комплекса $MoO_2(acac)_2$ посредством постсинтетической модификации бета-цеолита [27]. Катализатор был охарактеризован методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (SEM-EDX) и индуктивно связанной плазмы (ICP). Катализатор проявил очень высокую активность в селективном окислении сульфидов в сульфоны при комнатной температуре. Катализатор можно перерабатывать и повторно использовать четыре раза без значительной потери активности.

Разработан и синтезирован ряд гетерополикислотных катализаторов межфазного переноса, содержащих высоковалентный молибден, ванадий и другие металлы, для катализа окисления циклопентена в глутаровый альдегид, а также отобран лучший имидазолилмолибдат-ванадатный катализатор $[C_4H_9N_2C_3H_3(CH_3)]_5VMo_7O_{26}$ [28]. Были оптимизированы условия типа растворителя, дозировки H_2O_2, дозировки катализатора, температуры и времени реакции. В оптимизированных условиях реакции [V(этилацетат):V(вода)=4:1, n(Кат.):n(H_2O_2):n(CPE)=1:170:41,6, 50 °C, 6 ч], Были получены конверсия циклопентена 88,7% и селективность по глутаральдегиду 62,1%, причем катализатор все еще сохранял высокую каталитическую активность после 7 циклов использования.

В работе [29] впервые изучена роль гидрофобности мезопористого силиката SBA -15 на активность и срок службы катализатора в перекисном окислении серосодержащих соединений. Иммобилизация молибдат-аниона на носителе SBA -15 путем ионной связи с триэтиламмониевыми группами позволяет не только снизить температуру реакции до сравнительно невысокого значения 60°C без снижения степени конверсии дибензотиофена, но и увеличить срок службы. катализатора во много раз больше, чем у известных аналогов. Структуру носителя и катализатора исследовали методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгенофлуоресцентного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Иммобилизация молибдат-аниона на носителе SBA -15, модифицированном соединениями аммония, предотвращает выщелачивание активных центров. Однако только алкилзамещенные формы аммония минимизируют адсорбцию сульфона ДБТ, что существенно увеличивает срок службы катализатора. Синтезированный катализатор Mo/Et_3N-SBA-15 с гидрофобными свойствами не чувствителен к исходному содержанию серы и количеству пероксида водорода и сохраняет свою активность не менее шести циклов окисления без регенерации. Эти катализаторы можно эффективно использовать для производства чистого топлива.

Молибденовые (VI) катализаторы получали из метанола или ацетонитрила по реакции $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ и ароилгидразонов на основе изоникотиноила или никотиноила [30]. Реакция в метаноле привело к образованию моноядерных комплексов $[MoO_2(L1–4)(MeOH)]$, а в ацетонитриле образовывались полиядерные комплексы $[MoO_2(L1–4)]_n$. Кристаллы полиядерных соединений $[MoO_2(L3)]_n \cdot H_2O$ ($3 \cdot H_2O$), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены сольвотермическим методом при 110◦C. Комплексы охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии (ИК-НПВО), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), элементного анализа (ЭА) и термогравиметрического анализа (ТГА). Приготовленные катализаторы были испытаны в реакциях окисления спиртов. В качестве субстратов были исследованы карвеол, циклогексанол и бутан-2-ол. Поскольку окисление спиртов очень сложно из-за различных возможных путей, идея заключалась в том, чтобы проверить различные окислители, H_2O_2, ТВНР в воде и декане, чтобы оптимизировать исследуемую каталитическую систему.

Акролеинсодержащая реакционная смесь восстанавливает V^{5+} до V^{4+}, что сопровождалось разложением аммониевой соли ванадий-молибден-кремниевой гетерополикислоты (ГПК) с образованием соединения ориентировочного состава VMo_3O_{11+x}, являющегося активным компонентом катализатора [31].

Окисление альдегидов молекулярным кислородом исследовали в присутствии $MoO_2(acac)_2$(бис(ацетилацетонато)диоксомолибдена (VI)), а также в мягких условиях (температура и давление) [32]. В системе реакции окисления оценено влияние катализатора. Кроме того, глубоко обсуждался фактор растворителей. Этот процесс особенно селективен в отношении линейных и ароматических альдегидов. Наконец, использование экологически чистых систем окисления, включающих мягкие условия и недорогой окислитель, может сделать этот процесс весьма привлекательным в тонком химическом синтезе.

Унифицированные регенеративные топливные элементы на основе гидроксидообменных мембран привлекательны для длительного хранения энергии. Этот режим работы зависит от способности обратимо катализировать выделение и окисление водорода и в идеале с использованием недрагоценных материалов катализатора [33]. В этой работе авторы сообщают о синтезе каталитических композитов Ni-Mo, нанесенных на окисленный углерод Vulcan (Ni-Mo/ºC), и демонстрируют их эффективность в отношении обратимого выделения и окисления водорода. Для реакции выделения водорода авторы наблюдали удельную массовую активность, превышающую 80 мА/мг при перенапряжении 100 мВ, а дополнительные измерения с использованием сборок электродов с гидроксидной обменной мембраной дали полные напряжения ячейки, которые были всего на ~ 100 мВ выше для катодов Ni–Mo/ºC по сравнению с катодами Ni–Mo/ºC. до Pt–Ru/C при плотностях тока более 1 А/см^2. Для окисления водорода пленкам Ni–Mo/ºC требовалось перенапряжение <50 мВ для достижения половины максимальной плотности анодного тока, но активность была ограничена внутренним массопереносом и окислительной нестабильностью. Тем не менее, оценки удельного массового обменного тока для Ni–Mo/ºC на основе измерений микрополяризации показали, что его активность по выделению/окислению водорода находится в пределах 1 порядка от коммерческой Pt/C. Расчеты по теории функционала плотности помогли пролить свет на высокую активность композитов Ni-Mo, в которых добавление Mo приводит к образованию поверхностных участков с более слабой энергией связи H, чем

чистый Ni. Эти расчеты также предполагают, что увеличение содержания Mo в недрах катализатора приведет к еще большей активности, но окислительная нестабильность остается существенным препятствием для высокой эффективности окисления водорода.

Применение молибденовых катализаторов в реакциях окисления органических субстратов также показано в работах [34, 35].

ЛИТЕРАТУРА

1.Sutradhar M., Ribeiro A.P., Guedes F.C., Palavra A. Application of molybdenum complexes for the oxidation of cyclohexane in acetonitrile, ionic liquid and supercritical CO_2 media, a comparative study // Molecular Catalysis. - 2020. - Vol. 482. - N 2. - P. 100356-100362

2.Shen Y., Jiang P., Wai Ph., Qian G., Zhang W. Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes // Catalysts. - 2019. - Vol. 9. - N 1. - P. 31-42

3.Szymanska A., Nitek W., Oszajca M., Lasocha W. Molybdenum complexes as catalysts for the oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen // Catalysis Letters. - 2016. - Vol. 146. - P. 998-1010

4.Haiyang Y., Yuzhi L., Cong Sh., Xia Sh. Review of Mo-based materials in heterogeneous catalytic oxidation for wastewater purification // Separation and Purification Technology. - 2023. - Vol 312. - P. 123345-123352

5.Smith K.J. Molybdenum Catalysts //Catalysts. - 2014. - Special issue. - P. 126-153

6.Pisk J., Aqustin D. Molybdenum, Vanadium, and Tungsten-Based Catalysts for Sustainable (ep)Oxidation // Molecules. - 2022. - Vol. 27. - N 18. - P. 6011-6023

7.Jianhui J., Bao Y., Xinyue L., Zhang J., Xing M. Molybdenum-based heterogeneous catalysts for the control of environmental pollutants // EcoMat. - 2021. - Vol. 3. - N 6. - P. 12155-12162

8.Chakravarthy R.D., Chand D.K. Molybdenum-based compounds in catalysis reactions // Catalysts. - 2013. - N 5. - P. 137-152

9.Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C. Nickel Molybdate Catalysts and Their Use in the Selective Oxidation of Hydrocarbons // Catalysis Reviews. - 2004. - Vol. 46. - N 1. - P. 53-110

10.Dupe A., Judmaier M.E., Belaj F., Zangger K. Activation of molecular oxygen by a molybdenum complex for catalytic oxidation // Dalton Trans. - 2015. - Vol. 44. - P. 20514-20522

11.Minh T.L. Bismuth Molybdate-Based Catalysts for Selective Oxidation of Hydrocarbons // Chapter in book Bismuth - Advanced Applications and Defects Characterization. - 2018. - 128 p.

12.Shunda H., Sun X., Zimeng L., Lingfeng G., Li X. Annealing activated nickel–molybdenum oxide as an efficient electrocatalyst toward benzyl alcohol upgrading // Energy Adv. - 2024. - Vol. 3. - P. 281-286

13.Mitchell J.M., Finney N.S. New Molybdenum Catalysts for Alkyl Olefin Epoxidation. Their Implications for the Mechanism of Oxygen Atom Transfer // J. Amer. Chem. Soc. - 2001. - Vol. 123. - N 5. - P. 315-322

14.Hanqchun H., Wachs I.E. Catalytic Properties of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: In Situ Raman and Methanol Oxidation Studies // Journal of Physical Chemistry. - 1995. -

Vol. 99. - N 27. - P. 122-128

15.Golandaj A. Oxidation of n-octane over molybdenum oxide based catalysts // Papers of University of Kwazulu-Natal. - 2014. - N 2. - P. 130-147

16.Wawata I.G. Methanol oxidation on molybdenum oxide catalyst // School of Chemistry. - Cardiff University. - 2015. - 273 p.

17.Zanetti M. Rhenium and Molybdenum complexes as catalysts in oxygen atom transfer reactions. Homogeneous catalysis with Mo and Re // University of Graz. - 2020. - 43 p.

18.Patent 104841446B. CN. 2013. Catalyst for selective oxidation of propylene and preparation method of catalyst

19.Vieira E., Dalbo A., Frizon T., Filho N.D. Synthesis of two new Mo(II) organometallic catalysts immobilized on POSS for application in olefin oxidation reactions // Journal of Organometallic Chemistry. - 2017. - Vol. 834. - N 2. - P. 73-82

20.Ovsitseri O., Uchidal Y., Mestil G., Weinberg G., Blumel A. Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: Part 3. Structural changes of a MoVW mixed oxide catalyst during activation and relation to catalytic performance in acrolein oxidation // Journal of Molecular Catalysis. A. Chemical. - 2002. - Vol. 185. - N 1-2. - P. 291-303

21.Bragg D. Photocatalytic oxidation of carbon monoxide using sputter deposited molybdenum oxide thin films on a silicon dioxide substrate // Master Thesis. - University of Maine. - 2007. - 120 p.

22.Soevack P.A. Reaction and Oxidation Chemistry of Molybdenum oxide and sulphide surfaces // Thesis. - Western University. - 1993. - 226 p.

23.Hanqchun H., Wachs I.E. Molybdenum-Vanadium-Antimony Mixed Oxide Catalyst for Isobutane Partial Oxidation Synthesized using Magneto Hydrodynamic Forces // J. Phys. Chem. - 1995. - Vol. 99. - P. 10911-10922

24.Calhorda M., Costa P. Unveiling the Mechanisms of Catalytic Oxidation Reactions Mediated by Oxo-Molybdenum Complexes: A Computational Overview // Current Organic Chemistry. - 2012. - Vol. 16. - N 1. - P. 65-72

25.Aghayeva K.X., Baghiyev V.I. Dependence of the activity in the reaction of ethanol oxidation of molibdenum-tungsten oxide catalysts on the specific surface area // New Materials, Compounds and Applications. - 2022. - Vol. 6. - N 2. - P. 184-189

26.Izhar Sh., Nagai M. Oxidation of Methanol using Carburized Molybdenum Catalyst // Open Catalysts Journal. - 2013. - Vol. 6. - P. 37-49

27.Hadigavabar D., Tabatabaeuan Kh., Zanjanchi M.A., Mamaghani M. Efficient molybdenum catalyzed chemoselective, solvent-free oxidation of sulfides to sulfones at room temperature // Journal of the Chilean Chemical Society. - 2018. - Vol. 63.- N 1. - P. 15-22

28.Zhang X., Fengli Y., Bing Y., Congxia X. Phase Transfer Catalytic Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde by Vanadium Molybdenum Heteropolyacid Salts // J. Chinese Journal of Organic Chemistry. - 2023. - Vol. 43. - N 4. - P. 1444-1451.

29.Polikarpova P.D., Akopyan A.V., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V. Model Fuel Oxidation in the Presence of Molybdenum-Containing Catalysts Based on SBA-15 with Hydrophobic Properties // ACS Omega. - 2021. - Vol. 6. - N 41. - P. 26932-28941

30.Mihalinec J., Pajski M., Guillo P., Mandari M. Alcohol Oxidation Assisted by Molybdenum Hydrazonato Catalysts Employing Hydroperoxide Oxidants // Catalysts. - 2021. - Vol. 11. - P. 881-894

31.Kuznetsova T.G., Boreskov G.K., Andrushekevich T.V., Plyasova L.M., Maksimov N.G. Formation of the active component of a vanadium-molybdenum oxide catalyst in acrolein oxidation // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1979. - Vol. 12. - P. 531-536

32.Amrani I., Atlamsani A. Selective catalytic oxidation of aldehydes by a molybdenum system // Mediterranean Journal of Chemistry. - 2020. - Vol. 10. - N 2. - P. 45-58

33.Patil R., Kaur M., House S., Kavalsky L. Reversible Alkaline Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions Using Ni–Mo Catalysts Supported on Carbon // ChemRxiv. - 2022. - Vol. 9. - N 1. - P. 8-16

34.Thulin M. Fe-Mo-oxide of spinel structure for methanol oxidation // Master Thesis. - Lund University. - Sweden. - 2016. - 55 p.

35.Flouty R., Siffert S., Abi-aad E., Aboukais A. Study of molybdenum-cerium oxides catalysts for the oxidation reactions of soot particules and propene // IEEE Xplore. - 2000. - Vol. 1. - P. 13-15

REFERENCES

1.Sutradhar M., Ribeiro A.P., Guedes F.C., Palavra A. Application of molybdenum complexes for the oxidation of cyclohexane in acetonitrile, ionic liquid and supercritical CO_2 media, a comparative study // Molecular Catalysis. - 2020. - Vol. 482. - N 2. - P. 100356-100362

2.Shen Y., Jiang P., Wai Ph., Qian G., Zhang W. Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes // Catalysts. - 2019. - Vol. 9. - N 1. - P. 31-42

3.Szymanska A., Nitek W., Oszajca M., Lasocha W. Molybdenum complexes as catalysts for the oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen // Catalysis Letters. - 2016. - Vol. 146. - P. 998-1010

4.Haiyang Y., Yuzhi L., Cong Sh., Xia Sh. Review of Mo-based materials in heterogeneous catalytic oxidation for wastewater purification // Separation and Purification Technology. - 2023. - Vol 312. - P. 123345-123352

5.Smith K.J. Molybdenum Catalysts // Catalysts. - 2014. - Special issue. - P. 126-153

6.Pisk J., Aqustin D. Molybdenum, Vanadium, and Tungsten-Based Catalysts for Sustainable (ep)Oxidation // Molecules. - 2022. - Vol. 27. - N 18. - P. 6011-6023

7.Jianhui J., Bao Y., Xinyue L., Zhang J., Xing M. Molybdenum-based heterogeneous catalysts for the control of environmental pollutants // EcoMat. - 2021. - Vol. 3. - N 6. - P. 12155-12162

8.Chakravarthy R.D., Chand D.K. Molybdenum-based compounds in catalysis reactions // Catalysts. - 2013. - N 5. - P. 137-152

9.Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C. Nickel Molybdate Catalysts and Their Use in the Selective Oxidation of Hydrocarbons // Catalysis Reviews. - 2004. - Vol. 46. - N 1. - P. 53-110

10.Dupe A., Judmaier M.E., Belaj F., Zangger K. Activation of molecular oxygen by a molybdenum complex for catalytic oxidation // Dalton Trans. - 2015. - Vol. 44. - P. 20514-20522

11.Minh T.L. Bismuth Molybdate-Based Catalysts for Selective Oxidation of Hydrocarbons // Chapter in book Bismuth - Advanced Applications and Defects Characterization. - 2018. - 128 p.

12.Shunda H., Sun X., Zimeng L., Lingfeng G., Li X. Annealing activated nickel–molybdenum oxide as an efficient electrocatalyst toward benzyl alcohol upgrading // Energy Adv. - 2024. - Vol. 3. - P. 281-286

13.Mitchell J.M., Finney N.S. New Molybdenum Catalysts for Alkyl Olefin Epoxidation. Their Implications for the Mechanism of Oxygen Atom Transfer // J. Amer. Chem. Soc. - 2001. - Vol. 123. - N 5. - P. 315-322

14.Hanqchun H., Wachs I.E. Catalytic Properties of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: In Situ Raman and Methanol Oxidation Studies // Journal of Physical Chemistry. - 1995. - Vol. 99. - N 27. - P. 122-128

15.Golandaj A. Oxidation of n-octane over molybdenum oxide based catalysts // Papers of University of Kwazulu-Natal. - 2014. - N 2. - P. 130-147

16.Wawata I.G. Methanol oxidation on molybdenum oxide catalyst // School of Chemistry. - Cardiff University. - 2015. - 273 p.

17.Zanetti M. Rhenium and Molybdenum complexes as catalysts in oxygen atom transfer reactions. Homogeneous catalysis with Mo and Re // University of Graz. - 2020. - 43 p.

18.Patent 104841446B. CN. 2013. Catalyst for selective oxidation of propylene and preparation method of catalyst

19.Vieira E., Dalbo A., Frizon T., Filho N.D. Synthesis of two new Mo(II) organometallic catalysts immobilized on POSS for application in olefin oxidation reactions // Journal of Organometallic Chemistry. - 2017. - Vol. 834. - N 2. - P. 73-82

20.Ovsitseri O., Uchidal Y., Mestil G., Weinberg G., Blumel A. Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: Part 3. Structural changes of a MoVW mixed oxide catalyst during activation and relation to catalytic performance in acrolein oxidation // Journal of Molecular Catalysis. A. Chemical. - 2002. - Vol. 185. - N 1-2. - P. 291-303

21.Bragg D. Photocatalytic oxidation of carbon monoxide using sputter deposited molybdenum oxide thin films on a silicon dioxide substrate // Master Thesis. - University of Maine. - 2007. - 120 p.

22.Soevack P.A. Reaction and Oxidation Chemistry of Molybdenum oxide and sulphide surfaces // Thesis. - Western University. - 1993. - 226 p.

23.Hanqchun H., Wachs I.E. Molybdenum-Vanadium-Antimony Mixed Oxide Catalyst for Isobutane Partial Oxidation Synthesized using Magneto Hydrodynamic Forces // J. Phys. Chem. - 1995. - Vol. 99. - P. 10911-10922

24.Calhorda M., Costa P. Unveiling the Mechanisms of Catalytic Oxidation Reactions Mediated by Oxo-Molybdenum Complexes: A Computational Overview // Current Organic Chemistry. - 2012. - Vol. 16. - N 1. - P. 65-72

25.Aghayeva K.X., Baghiyev V.I. Dependence of the activity in the reaction of ethanol oxidation of molibdenum-tungsten oxide catalysts on the specific surface area // New Materials, Compounds and Applications. - 2022. - Vol. 6. - N 2. - P. 184-189

26.Izhar Sh., Nagai M. Oxidation of Methanol using Carburized Molybdenum Catalyst // Open Catalysts Journal. - 2013. - Vol. 6. - P. 37-49

27.Hadigavabar D., Tabatabaeuan Kh., Zanjanchi M.A., Mamaghani M. Efficient molybdenum catalyzed chemoselective, solvent-free oxidation of sulfides to sulfones at room temperature // Journal of the Chilean Chemical Society. - 2018. - Vol. 63.- N 1. - P. 15-22

28.Zhang X., Fengli Y., Bing Y., Congxia X. Phase Transfer Catalytic Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde by Vanadium Molybdenum Heteropolyacid Salts // J. Chinese Journal of Organic Chemistry. - 2023. - Vol. 43. - N 4. - P. 1444-1451.

29.Polikarpova P.D., Akopyan A.V., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V. Model Fuel Oxidation in the Presence of Molybdenum-Containing Catalysts Based on SBA-15 with Hydrophobic Properties // ACS Omega. - 2021. - Vol. 6. - N 41. - P. 26932-28941

30.Mihalinec J., Pajski M., Guillo P., Mandari M. Alcohol Oxidation Assisted by Molybdenum Hydrazonato Catalysts Employing Hydroperoxide Oxidants // Catalysts. - 2021. - Vol. 11. - P. 881-894

31.Kuznetsova T.G., Boreskov G.K., Andrushekevich T.V., Plyasova L.M., Maksimov N.G. Formation of the active component of a vanadium-molybdenum oxide catalyst in acrolein oxidation // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1979. - Vol. 12. - P. 531-536

32.Amrani I., Atlamsani A. Selective catalytic oxidation of aldehydes by a molybdenum system // Mediterranean Journal of Chemistry. - 2020. - Vol. 10. - N 2. - P. 45-58

33.Patil R., Kaur M., House S., Kavalsky L. Reversible Alkaline Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions Using Ni–Mo Catalysts Supported on Carbon // ChemRxiv. - 2022. - Vol. 9. - N 1. - P. 8-16

34.Thulin M. Fe-Mo-oxide of spinel structure for methanol oxidation // Master Thesis. - Lund University. - Sweden. - 2016. - 55 p.

35.Flouty R., Siffert S., Abi-aad E., Aboukais A. Study of molybdenum-cerium oxides catalysts for the oxidation reactions of soot particules and propene // IEEE Xplore. - 2000. - Vol. 1. - P. 13-15