**Гетерогенные катализаторы на основе Zr-ПОМ и углеродных нанотрубок  
для** **окисления тиоэфиров пероксидом водорода**

***Лопаткин В.А.1,2, Евтушок В.Ю.1,2*, Подъячева О.Ю.*2*, Коробова А.Н.*2***

*Аспирант, 3 год обучения*

*1Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

*2Институт катализа им. Г.К. Борескова   
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

*E-mail: v.lopatkin@g.nsu.ru*

Разработка новых каталитических систем селективного окисления органических сульфидов является важной задачей катализа, так как продукты синтеза - сульфоксиды и сульфоны являются важными интермедиатами в тонком органическом синтезе и фармацевтике [1]. Так же окисление органических сульфидов в жидкой фазе может применятся в обессеривании топлив [2] и дезактивации серосодержащих ядов [3].

Полиоксометаллаты (ПОМ) – металл-оксидные кластеры переходных металлов, широко применяются в качестве гомогенных катализаторов селективного окисления органических соединений, однако их повторное использование существенно ограничено стадией извлечения катализатора из реакционной смеси. Ранее было показано, что ПОМ прочно адсорбируются на углеродные нанотрубки с равномерным распределением на поверхности [4]. Полученные гетерогенные катализаторы сохраняют удельную активность на уровне гомогенных ПОМ. Кроме того, эти катализаторы легко регенерировать и использовать повторно без потери каталитических свойств [4].

В этой работе представлены гетерогенные катализаторы для окисления тиоэфиров водным 30% H2O2 на основе Zr‑монозамещенных полиоксовольфраматов структур Линдквиста, Кеггина и Доусона и углеродных нанотрубок, как безазотных (УНТ), так и допированных азотом (N-УНТ). Иммобилизацию проводили методом адсорбции Zr‑ПОМ на (N)-УНТ из раствора в MeCN в присутствии Zn(NO3)2. Добавление закрепляющего агента Zn2+ является ключевым фактором для достижения прочной необратимой адсорбции Zr-ПОМ на поверхности УНТ и N-УНТ. Полученные катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ИК, ПЭМ, ТГА, элементный анализ), с помощью которых подтвердили сохранение структуры Zr-ПОМ и показали, что частицы Zr-ПОМ распределены на поверхности квазимолекулярно.

Нанесенные катализаторы на основе Zr-ПОМ демонстрируют каталитические характеристики близкие к гомогенным, стабильны и пригодны к повторному использованию. Лучший результат среди Zr-ПОМ продемонстрировал ПОМ структуры Кеггина, который в окислении модельного субстрата (метилфенилсульфида) достигает TOF более 1000 мин-1 и TON более 25000 оборотов. Полученные результаты возможны благодаря стабилизации структуры ПОМ при необратимой адсорбции на поверхности УНТ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00156.*

**Литература**

1. Li Y., Jiang X. Green oxidation of sulfide to sulfoxide and sulfone // Green Oxidation in Organic Synthesis. 2019. P. 329-360.
2. Campos‐Martin J. M. et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2010. Vol. 85. N. 7. P. 879-890.
3. Dong J. et al. A Polyoxoniobate–Polyoxovanadate Double‐Anion Catalyst for Simultaneous Oxidative and Hydrolytic Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants // Angewandte Chemie International Edition. 2017. Vol. 56. N. 16. P. 4473-4477.
4. Evtushok V. Y. et al. Immobilization of polyoxometalates on carbon nanotubes: Tuning catalyst activity, selectivity and stability in H2O2-based oxidations // Catalysts. 2022. Vol. 12. N. 5. P. 472.