

MoO₂(acac)₂@MIL-101 催化剂的制备及其催化性能研究

李文慧, 李欣欣, 苗永霞, 刘建平, 杨新丽

河南工业大学, 化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2022年3月10日; 录用日期: 2022年5月4日; 发布日期: 2022年5月11日

摘要

以金属-有机骨架MIL-101为载体、以乙酰丙酮钼(MoO₂(acac)₂)为活性组分, 采用溶剂回流方法将MoO₂(acac)₂引入MIL-101孔道中合成新型催化剂MoO₂(acac)₂@MIL-101, 考察了MoO₂(acac)₂@MIL-101对大豆油环氧化反应的催化性能, 并利用多种测试技术对该催化剂进行了表征(FT-IR、XRD、SEM、N₂吸附和UV-Vis-DRS)。研究表明: MoO₂(acac)₂高度分散在MIL-101孔道中, MoO₂(acac)₂的引入没有改变载体的形貌和骨架结构。具有较大比表面积和孔容, 且含有适量的、高度分散的活性组分的MoO₂(acac)₂@MIL-101催化剂对大豆油环氧化反应显示出良好的催化活性和重复使用性能。

关键词

金属有机骨架, MIL-101, 乙酰丙酮钼, 大豆油, 环氧化

Preparation of MoO₂(acac)₂@MIL-101 and Its Catalytic Performance

Wenhui Li, Xinxin Li, Yongxia Miao, Jianping Liu, Xinli Yang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Mar. 10th, 2022; accepted: May 4th, 2022; published: May 11th, 2022

Abstract

MoO₂(acac)₂@MIL-101 was prepared by the organic solvent-internal reflux method using MIL-101 and MoO₂(acac)₂ as the support and the active species, respectively. From the results of characterizations of the catalysts by XRD, FT-IR, N₂ adsorption and UV-Vis-DRS techniques, it is con-

cluded that the special morphologies and crystalline structure of MIL-101 could be well kept and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ was highly dispersed into the mesoporous cages of MIL-101. The 25%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101 catalyst shows good catalytic activity for the epoxidation of soybean oil, which has high specific surface area and pore volume and high dispersed active species $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$.

Keywords

Metal Organic Framework, MIL-101, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, Soybean Oil, Epoxidation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钼基材料是一种广泛用于催化烯烃环氧化反应的催化剂材料[1] [2] [3] [4] [5]。Farias [6]等人研究了乙酰丙酮钼($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$)对大豆油环氧化的催化性能。该反应是以 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 为催化剂、甲苯为溶剂、叔丁基过氧化氢为氧化剂的均相反应体系。虽然乙酰丙酮钼($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$)表现出优良的催化性能,但该反应体系为均相体系,不利于催化剂的回收和重复使用,将 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 固载化是解决均相反应体系缺点的有效途径。

金属-有机骨架材料由于具有较大的比表面积、高度的孔隙率、灵活性与刚性兼具的骨架结构、金属活性点充分暴露等特点,使得该材料是一种优良的催化剂载体[7]。金属-有机骨架在催化领域虽然具有很大的应用潜力,但相对于传统的无机材料沸石分子筛,其骨架的水热稳定性较低,从而一定程度上限制了金属-有机骨架在催化领域的应用。2005年 Férey 等[8]报道了水热稳定性较好的金属-有机骨架 MIL-101 (Cr, MIL = Matériau Institut Lavoisier), 该材料的出现开创了金属-有机骨架在应用领域的新篇章。MIL-101 是以 $\text{Cr}_3\text{O}(\text{BDC})_3$ 三核结构为次级结构单元, Cr_3 -金属簇通过 6 个对苯二甲酸(BDC), 延展为具有与 MTN (Mobile Thirty-Nine)分子筛类似的拓扑结构。MIL-101 具有两种尺寸的准球型介孔笼,还具有较高的比表面积和较好的水热稳定性;其骨架结构中具有不饱和金属位,且 300°C 下不发生改变,因而被广泛用于催化领域。文献已报道 MIL-101 自身可用作催化剂,也可用作催化剂载体,分别用于固载金属纳米粒子、无机簇、药物和金属有机配合物等,这些材料在催化领域表现出优异性能[9] [10] [11]。基于 MIL-101 的以上特点,我们将乙酰丙酮钼固载到 MIL-101 孔道中,合成出新型催化剂 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101, 并研究了该催化剂对大豆油环氧化反应的催化性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

对苯二甲酸(BDC)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氢氟酸(HF, 40%)、氟化铵、乙酰丙酮钼($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$)、70%叔丁基过氧化氢(TBHP)水溶液、甲苯、无水硫酸钠、丙酮、盐酸和甲醇均为 AR 分析纯,实验过程中均直接使用,无需纯化处理。

日本理学公司 Rigaku D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪;美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 型 N_2 吸附仪;日本岛津公司 UV-2450 型紫外可见分光光度计;美国热电公司 ICAP6000SERIES 型电感耦合等离子体发射光谱仪;日本岛津公司 Prestige-21 型红外光谱仪;日本电子公司 JSM-6510LV 型扫描电子显微镜。

2.2. 催化剂制备及活性测试

MIL-101 的制备:取 1.63 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 g HF (40%)溶于 20 mL 去离子水,室温搅拌 30 分钟,将所得溶液转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,再加入 0.7 g BDC。将反应釜置于程序升温干燥箱内, 220℃下恒温 8 h 后自然冷却至室温。过滤、水洗,将所得沉淀分别用无水乙醇和 30 mmol/L 的氟化铵水溶液回流洗涤。最后,过滤、干燥,即为绿色粉末状 MIL-101 材料。

$\text{MoO}_2(\text{acac})_2 @ \text{MIL-101}$ 的制备:取一定量的 MIL-101 和 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 置于圆底烧瓶中,加入 10 ml 无水甲苯,氩气保护下 110℃回流 1 h。回流结束后,过滤,分别用无水乙醇和去离子水洗涤数次。最后,将产品置于恒温干燥箱,75℃干燥过夜,即可得到绿色粉末状的催化剂,密封保存备用。

大豆油环氧化催化反应:取一定量 70%叔丁基过氧化氢(TBHP)水溶液于 125 mL 分液漏斗,每次取适量的甲苯,分三次萃取。将有机相收集于 100 mL 烧杯中,并加入少量无水硫酸钠,密封干燥 6 h 以后使用。取 4 g 大豆油于 50 mL 圆底烧瓶中,加入适量催化剂、溶剂以及干燥好的 TBHP。在 110℃下,磁力搅拌反应 2 h。反应结束后,离心除去催化剂,旋蒸除去溶剂。根据环氧大豆油碘值(GB/T 1677-2008)、环氧值(GB/T 1676-2008)的分析方法进行滴定分析。

反应物转化率、产物收率和选择性的计算:

$$\text{转化率} = \frac{\text{原料大豆油碘值} - \text{环氧大豆油碘值}}{\text{原料大豆油碘值}} \times 100\%$$

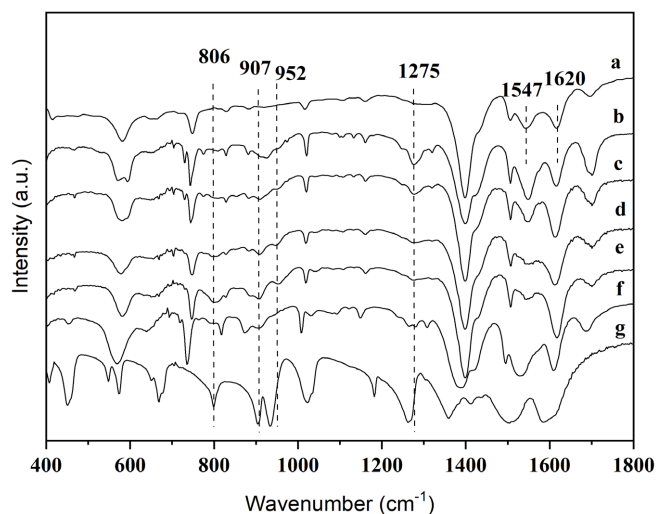
$$\text{收率} = \frac{\text{环氧大豆油环氧值} \times 253.8}{\text{原料大豆油碘值} \times 16} \times 100\%$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{收率}}{\text{转化率}}$$

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 1 是 MIL-101、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 和 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 负载量不同的 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 @ \text{MIL-101}$ 催化剂的 FT-IR 图谱。MIL-101 在 580 cm^{-1} 处出现了 Cr-O 键的特征振动峰,该峰证明了金属-有机骨架结构的建立。除此之外,MIL-101 在 1547 和 1506 cm^{-1} 处出现了骨架中苯环碳碳双键的伸缩振动峰;在 1620 和 1400 cm^{-1} 处出现了骨架中羧基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰; 1700 cm^{-1} 处的肩峰是样品中吸附水的特征振动峰[12] [13] [14]。对于纯 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, 800 、 905 和 934 cm^{-1} 处对应于 MoO_2 的特征振动峰,而配位基团乙酰丙酮的特征振动峰出现在 1589 、 1504 和 1360 cm^{-1} (C=O)处[15]。对比 MIL-101 和 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的红外图谱可知,二者的红外振动峰在很多波数处重叠,因此,对于 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 @ \text{MIL-101}$ 催化剂,其红外图谱中主要表现的是载体 MIL-101 的特征振动峰。除此之外,在 806 cm^{-1} 处出现了微弱的、在 907 和 952 cm^{-1} 处出现了较强的 MoO_2 的特征振动峰[16]; 1589 和 1504 cm^{-1} 处配位基团乙酰丙酮的特征振动峰则和载体骨架振动峰发生重叠,使 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 @ \text{MIL-101}$ 催化剂在 1547 和 1620 cm^{-1} 处的峰向低波数方向发生了红移。以上结论充分证明了通过溶剂回流方法成功的将 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 引入到金属-有机骨架 MIL-101 材料的孔道中。图 1 中还给出了 25%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 @ \text{MIL-101}$ 催化剂反应三次后的红外图谱(图 1(f)),与新制备的催化剂(图 1(c))的红外图谱相比较可知,反应三次后该催化剂的红外图谱基本没有发生改变,说明 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 @ \text{MIL-101}$ 催化剂具有较高的热稳定性,在以甲苯为溶剂、叔丁基过氧化氢为氧化剂的大豆油环氧化应体系中能很好的保持其晶体骨架结构,从而保障其良好的催化性能。



a. MIL-101; b. 15% (w); c. 25% (w); d. 30% (w);
e. 37% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$;
f. 反应后的 25% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$; g. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

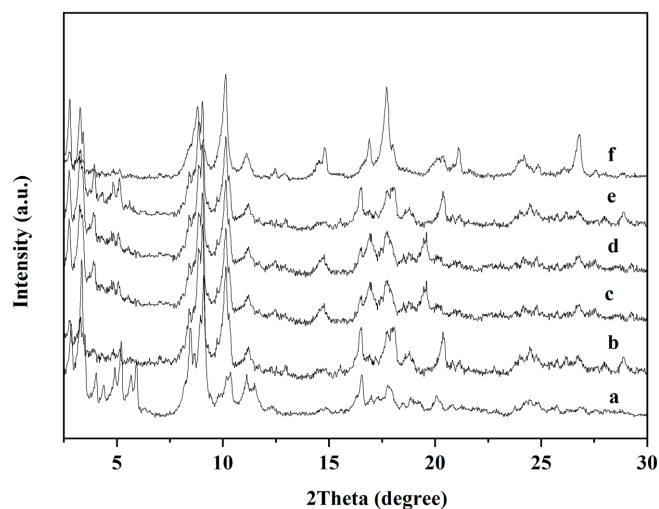
Figure 1. FT-IR spectra of MIL-101, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

图 1. 不同样品的红外光谱图谱

图 2 是 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 系列催化剂的 X-射线粉末衍射(XRD)图谱。MIL-101 的 XRD 图谱与文献报道的一致[8], 其主要特征衍射峰出现在 $2\theta = 3.34^\circ$ 、 8.82° 和 9.06° 处[14], 这表明合成了纯相且高度有序的 MIL-101 材料。对于 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 系列催化剂, XRD 图谱中各衍射峰的位置没有发生变化, 只是峰强度随 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 含量的增加稍有减弱, 这说明在 MIL-101 中引入 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 后其晶体骨架结构没有改变。当 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的负载量达到 37% (w) 时, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 图谱中仍没有出现 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的特征衍射峰, 说明 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 高度分散在 MIL-101 的介孔孔道中, 同时也说明具有高比表面积、介孔孔道及高孔隙率的 MIL-101 金属-有机骨架材料具有较强的负载能力。对于 25% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 催化剂, 反应三次后其 XRD 谱图没有发生变化, 说明 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 具有较高的热稳定性, 该结论与 FT-IR 表征结果一致。

图 3 是 MIL-101 和 25% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 的扫描电镜照片。金属-有机骨架 MIL-101 由均匀的八面体块状小颗粒组成[12], 其直径大小约为 $1.0 \mu\text{m}$ 。在 MIL-101 中引入 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 后, 其形貌和颗粒大小没有发生改变, 仍然是由均匀的八面体块状颗粒组分。图 3(c) 是 25% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 催化剂反应三次后的扫描电镜照片。可以看出其形貌和颗粒大小没有发生改变, 再次证明 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 催化剂在大豆油环氧化应体系中非常稳定, 该结论与 XRD 和 FT-IR 表征结果一致。

图 4 是 MIL-101、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 和 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 负载量不同的 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 催化剂的紫外-可见漫反射图谱。紫外可见漫反射技术利用过渡金属的 d-d 电子跃迁产生吸收信号来研究过渡金属元素离子的配位情况[17] [18]。MIL-101 的紫外-可见漫反射图谱在 450 nm 和 600 nm 处出现两个明显的特征峰。对于钼基配合物, 配体的性质显著影响其电子光谱吸收峰的强度和能量位置。对于 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, 由于配体乙酰丙酮向金属中心钼发生了电荷转移, 使得其紫外-可见漫反射图谱在 250 nm、300 nm 和 360 nm 处出现三个特征吸收峰[19] [20]。 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 系列催化剂的图谱中除了出现载体的特征峰外, 仅在 240 nm 和 300 nm 处出现了对应于 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的特征吸收峰。Weber 等的研究报道当氧化物的聚集态增大时, 其紫外可见漫反射光谱向长波长方向蓝移[21]。 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ 系列催化剂中没有出



a. MIL-101; b. 15% (w); c. 25% (w); d. 30% (w); e. 37% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$; f. 反应后的 25% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$

Figure 2. XRD patterns of MIL-101, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
图 2. 不同样品的 XRD 图谱

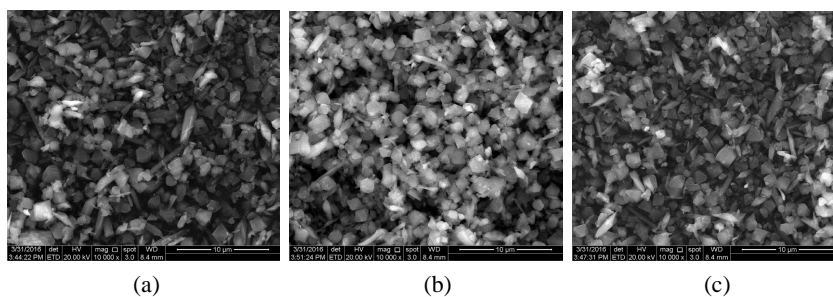
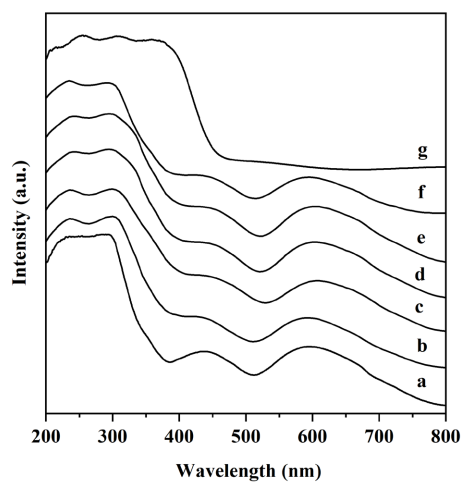


Figure 3. SEM images of MIL-101 and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$
图 3. 不同样品的 SEM 图



a. MIL-101; b. 15% (w); c. 25% (w); d. 30% (w); e. 37% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$; f. 反应后的 25% (w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$; g. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

Figure 4. UV-Vis-DRS spectra of MIL-101, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@MIL-101$ and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
图 4. 不同样品的紫外可见漫反射图谱

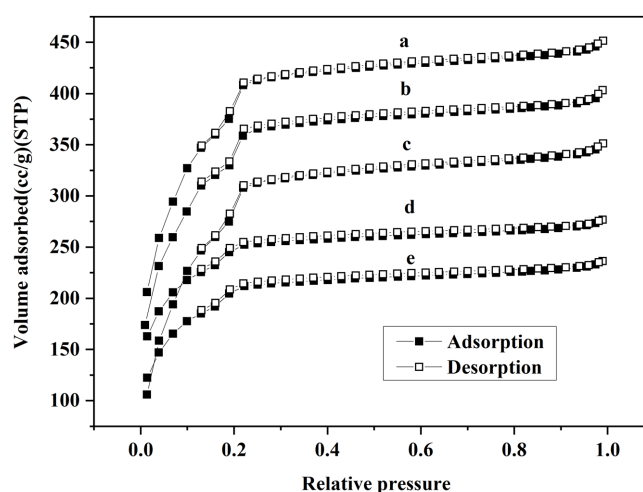
现 360 nm 处的特征峰, 说明通过甲苯溶剂回流, 可以将 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 引入到 MIL-101 孔道中, 并且 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 均高度分散在载体的骨架孔道中, 这与 XRD 的表征结果一致。

表 1 和图 5 是不同样品的 N_2 吸附测试结果。MIL-101 呈现出 VI 型吸附等温线[22]。将 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 负载到 MIL-101 后, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101 催化剂的吸附等温线形状没有发生改变, 仍然属于 VI 型吸附等温线, 但是由于 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 颗粒占据其介孔孔道内, 导致催化剂对 N_2 的吸附量减小。表 1 是各样品的 N_2 吸附测试结果。随着 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 负载量的增加, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101 催化剂的 Langmuir 及 BET 比表面积、孔径和孔体积均减小。特别是当 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 负载量大于 25%(w)时其比表面积和孔体积显著降低, 这是由于大量 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 占据载体孔道, 导致比表面积和孔体积降低。结合 FT-IR、XRD 和 UV-Vis DRS 表征结果和催化剂对大豆油环氧化反应的催化结果可知, 具有高比表面积和较大孔体积且活性组分 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 高度分散的 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101 催化剂对大豆油环氧化反应表现出较好的催化性能。

Table 1. Textural properties of MIL-101 and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101

表 1. MIL-101 和 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101 样品的结构性质

Sample	S_{Langmuir} (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)	Pore diameter /nm	Pore volume (cm^3/g)
MIL-101	1374	2070	2.1	0.69
15% $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101	1213	1826	2.1	0.62
25% $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101	1023	1471	1.9	0.58
30% $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101	756	1328	1.8	0.42
37% $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101	699	1034	1.8	0.37



a. MIL-101; b. 15%(w); c. 25%(w); d. 30%(w);
e. 37%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101

Figure 5. Nitrogen sorption isotherms of MIL-101 and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101

图 5. MIL-101 和 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101 的氮气吸附等温线

3.2. 催化剂的催化性能

催化剂中活性组分的含量对催化剂的催化性能有至关重要的影响。在制备 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ @MIL-101 催

化剂时,加入不同量的 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$,经电感耦合等离子光谱(ICP-AES)检测,得到 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ 催化剂中 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 含量依次为 15%、25%、30%和 37%,研究了催化剂对大豆油环氧化反应的催化性能,活性测试结果如表 2 所示。纯载体 MIL-101 对大豆油环氧化反应的催化能力很低,引入 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 后,催化剂的催化性能得到显著提高,并且 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 含量不同,催化剂催化性能差异较大。 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 含量较低时,催化剂的活性中心较少,导致环氧大豆油的收率较低;随着 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 含量的提高,环氧大豆油的收率也相应提高,当 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的含量为 25%(w)时,催化剂的催化性能最好;继续增加 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 含量,会堵塞 MIL-101 的孔道,降低 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ 催化剂的比表面积和孔隙率,导致催化活性降低。

Table 2. Effects of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ amount on the performance of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$

表 2. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 含量对 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ 催化性能的影响

Sample	Conversion %	ESBO Yield %	Selectivity %
MIL-101	19.7	1.45	7.37
15%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$	62.6	31.0	49.5
25%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$	60.7	43.0	70.8
30%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$	63.8	32.4	50.8
37%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$	60.7	25.6	42.2

Reaction conditions: catalyst, 0.2 g; soybean oil, 4 g; toluene, 20 mL; $n(\text{TBHP}):n(\text{double bond}) = 1.2:1$, 110°C, 2 h

以 25%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ 为催化剂,在相同反应条件下考察其催化大豆油环氧化反应的重复使用性能,即每次反应结束后,将催化剂分离出来,未经任何处理直接用于下次反应,实验结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,催化剂使用三次后,仍然有较高的催化活性,环氧大豆油收率保持在 40%以上,其催化性能基本和均相 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的催化性能相当(49.4% vs. 54.1%) [6]。因此,我们认为 25%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ 催化剂具有较好的重复使用性能。

Table 3. Reusability of the 25%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ catalyst

表 3. 25%(w) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ 催化剂的重复使用性能

Entry	Conversion %	ESBO Yield %	Selectivity %
1	68.5	49.4	72.1
2	59.9	43.6	72.8
3	60.7	43.0	70.8

Reaction conditions: catalyst, 0.2 g; soybean oil, 4 g; toluene, 20 mL; $n(\text{TBHP}):n(\text{double bond}) = 1.2:1$, 110°C, 2 h

4. 结论

论文以金属有机骨架 MIL-101 为载体,通过在甲苯溶剂中回流的方式,成功的将 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 引入到载体 MIL-101 的孔道内部,合成了一系列新型的 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@\text{MIL-101}$ 催化剂。MIL-101 对 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 具有较好的负载能力,当 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的负载量为 37%(w)时, XRD 仍然没有检测到其特征峰,说明 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 高度分散在 MIL-101 孔道中,从而保证了该催化剂对大豆油环氧化反应具有良好的催化性能。

参考文献

- [1] Joergensen, K.A. (1989) Transition-Metal-Catalyzed Epoxidations. *Chemical Reviews*, **89**, 431-458. <https://doi.org/10.1021/cr00093a001>
- [2] Lane, B.S. and Burgess, K. (2003) Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide. *Chemical Reviews*, **103**, 2457-2474. <https://doi.org/10.1021/cr020471z>
- [3] Topuzova, M.G., Kotov, S.V. and Kolev, T.M. (2005) Epoxidation of Alkenes in the Presence of Molybdenum-Squarate Complexes as Novel Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **281**, 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.028>
- [4] Fan, Z.F., Lin, B., Liu, Y.Q., *et al.* (2021) Immobilization of Molybdenum-Based Complexes on Dendrimer-Functionalized Graphene Oxide and Their Catalytic Activity for the Epoxidation of Alkenes. *Catalysis Communications*, **158**, Article ID: 106341. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106341>
- [5] Shen, Y.R., Jiang, P.P., Wai, P.T., *et al.* (2019) Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes. *Catalysts*, **9**, 31. <https://doi.org/10.3390/catal9010031>
- [6] Farias, M., Martinelli, M. and Bottega, D.P. (2010) Epoxidation of Soybean Oil Using a Homogeneous Catalytic System Based on a Molybdenum (VI) Complex. *Applied Catalysis A: General*, **384**, 213-219. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.038>
- [7] Bavykina, A., Kolobov, N., Khan, I.S., *et al.* (2020) Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chemical Reviews*, **120**, 8468-8535. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00685>
- [8] Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., *et al.* (2005) A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, **309**, 2040-2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>
- [9] Zalomaeva, O.V., Chibiryayev, M., Kovalenko, K.A., *et al.* (2013) Cyclic Carbonates Synthesis from Epoxides and CO₂ over Metal-Organic Framework Cr-MIL-101. *Journal of Catalysis*, **298**, 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.029>
- [10] Xu, S., Wang, M., Feng, B., *et al.* (2018) Dynamic Kinetic Resolution of Amines by Using Palladium Nanoparticles Confined inside the Cages of Amine-Modified MIL-101 and Lipase. *Journal of Catalysis*, **363**, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.04.006>
- [11] Ding, D., Jiang, Z., Jin, J.P., *et al.* (2019) Impregnation of Semiconductor CdS NPs in MOFs Cavities via Double Solvent Method for Effective Photocatalytic CO₂ Conversion. *Journal of Catalysis*, **375**, 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.015>
- [12] Juan-Alcaniz, J., Ramos-Fernandez, E.V., Lafont, U., *et al.* (2010) Building MOF Bottles around Phosphotungstic Acid Ships: One-Pot Synthesis of Bi-Functional Polyoxometalate-MIL-101 Catalysts. *Journal of Catalysis*, **269**, 229-241. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.011>
- [13] Fazaeli, R., Aliyan, H., Moghadam, M., *et al.* (2013) Nano-Rod Catalysts: Building MOF Bottles (MIL-101 Family as Heterogeneous Single-Site Catalysts) around Vanadium Oxide Ships. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **374-375**, 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.020>
- [14] Zhen, W.L., Gao, F., Tian, B., *et al.* (2017) Enhancing Activity for Carbon Dioxide Methanation by Encapsulating (111) Facet Ni Particle in Metal-Organic Frameworks at Low Temperature. *Journal of Catalysis*, **348**, 200-211. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.031>
- [15] Esnaashari, F., Moghadam, M., Mirkhani, V., *et al.* (2012) MoO₂(acac)₂ Supported on Multi-Wall Carbon Nanotubes: Highly Efficient and Reusable Catalysts for Alkene Epoxidation with tert-BuOOH. *Polyhedron*, **48**, 212-220. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.08.084>
- [16] Sadri, N., Moghadam, M. and Abbasi, A. (2018) MoO₂(acac)₂@Fe₃O₄/SiO₂/HPG/COSH Nanostructures: Novel Synthesis, Characterization and Catalyst Activity for Oxidation of Olefins and Sulfides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 11991-12000. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9301-z>
- [17] Wang, Y., Zhang, Q., Ohishi, Y., *et al.* (2001) Synthesis of V-MCM-41 by Template-Ion Exchange Method and Its Catalytic Properties in Propane Oxidative Dehydrogenation. *Catalysis Letters*, **72**, 215-219. <https://doi.org/10.1023/A:1009001707280>
- [18] Stein, A., Fendorf, M., Jarvie, T.P., *et al.* (1995) Salt-Gel Synthesis of Porous Transition-Metal Oxides. *Chemistry of Materials*, **7**, 304-313. <https://doi.org/10.1021/cm00050a012>
- [19] Esnaashari, F., Moghadam, M., Mirkhani, V., *et al.* (2012) Multi-Wall Carbon Nanotubes Supported Molybdenyl Acetylacetonate: Efficient and Highly Reusable Catalysts for Epoxidation of Alkenes with tert-butyl Hydroperoxide. *Materials Chemistry and Physics*, **137**, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.027>
- [20] Kardanpour, R., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., *et al.* (2015) Efficient Alkene Epoxidation Catalyzed by Molyb-

denyl Acetylacetonate Supported on Aminated UiO-66 Metalorganic Framework. *Journal of Solid State Chemistry*, **226**, 262-272. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.11.020>

- [21] Weber, R.S. (1995) Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. *Journal of Catalysis*, **151**, 470-474. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1052>
- [22] Grad, O., Mihet, M., Blanita, G., *et al.* (2021) MIL-101-Al₂O₃ as Catalytic Support in the Methanation of CO₂-Comparative Study between Ni/MIL-101 and Ni/MIL-101-Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Today*, **366**, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.003>