

ФИО соискателя Мироненко Роман Михайлович

Название диссертации *«Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений»*

Шифр специальности – 1.4.14. – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института  
<http://zioc.ru/>

9 сентября 2024 года

Дата приема к защите

13 сентября 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

16 сентября 2024 года

На правах рукописи



Ирина

Мироненко Роман Михайлович

**Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода  
для реакций селективного гидрирования органических соединений**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Омск – 2024

Работа выполнена в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Научный консультант:

**Лихолобов Владимир Александрович**

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт катализа СО РАН

Официальные оппоненты:

**Локтева Екатерина Сергеевна**

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

**Чесноков Николай Васильевич**

доктор химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»,

**Ламберов Александр Адольфович**

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского федерального университета

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет

Защита состоится «17» декабря 2024 года в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.092.02 ИОХ РАН.

Учёный секретарь

диссертационного совета 24.1.092.02

кандидат химических наук



Е.А. Редина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Катализаторы типа «палладий на углероде» составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов и находят широкое применение в процессах малотоннажной химии и тонкого органического синтеза. Среди этих процессов гидрирование органических соединений молекулярным водородом в присутствии катализаторов Pd/C является весьма распространённым методом восстановления как в практике лабораторных исследований, так и в малотоннажном органическом синтезе душистых веществ, пестицидов, фармацевтических препаратов, красителей и крупнотоннажном производстве полупродуктов пластмасс и синтетических волокон [1]. Несмотря на большой ассортимент катализаторов гидрирования на основе гораздо более дешёвых металлов (Ni, Cu, Fe, Co, Ru), катализаторы Pd/C в настоящее время остаются одними из наиболее востребованных. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что палладий-углеродные катализаторы оказываются незаменимыми для проведения около 75 % реакций гидрирования. Тенденция роста числа публикаций, посвящённых приготовлению и исследованию катализаторов Pd/C, демонстрирует возрастающий от года к году интерес к данному типу композиций, очевидно, вследствие расширения спектра их применения в химической отрасли и необходимостью решения возникающих по этой причине исследовательских задач.

Можно полагать, что «популярность» катализаторов Pd/C как в фундаментальных, так и прикладных исследованиях обусловлена большим разнообразием форм углеродных материалов, которые обладают рядом преимуществ для использования в качестве носителя каталитически активного компонента, в том числе, развитую пористую структуру, термическую стабильность и относительную инертность в агрессивных средах [1], а, с другой стороны, также уникальными свойствами палладия как химического элемента в металлическом состоянии и ионных формах. К этим свойствам палладия можно отнести лёгкость образования аддуктов с водородом и комплексов с молекулами, имеющими кратные связи углерод–углерод и углерод–гетероатом; высокую лабильность координационной сферы, оптимальную для протекания внутрисферных лигандных перегруппировок (окислительное присоединение, восстановительное элиминирование, внедрение); «богатую» химию кластерных соединений и связанных с ними наночастиц, обеспечивающую высокую мобильность хемосорбированного водорода.

Традиционно катализаторы Pd/C получают нанесением чаще всего от 0,5 до 5 мас. % палладия на специальные разновидности активного угля (АУ), производимые карбонизацией древесины, скорлупы орехов, ископаемых углей, синтетических полиме-

ров [2]. Из-за широкой вариации структуры и свойств даже в пределах одной разновидности АУ каталитические показатели систем Pd/АУ не всегда воспроизводятся и даже могут не достигать необходимых значений. В настоящее время с позиции применения в качестве носителей для палладиевых катализаторов научный интерес представляют различные углеродные наноматериалы, такие как фуллерены, графен, углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанолуковицы, углеродные наносферы и другие [1, 3].

Одним из наиболее распространённых наноструктурированных углеродных материалов является наноглобулярный углерод (НГУ). Например, глобулярные частицы углерода входят в состав аэрозолей, образующихся при неполном сгорании органических соединений. Если процесс горения протекает неконтролируемо, то физико-химические свойства получаемого углеродного аэрозоля, который в этом случае называется сажей (англ. *soot*, нем. *Ruß*, франц. *suie*), могут меняться в процессе его образования и поэтому являются невыраженными, то есть не характеризуются фиксированным и воспроизводимым набором показателей. С другой стороны, промышленные разновидности НГУ, известного под названием технический углерод (англ. *carbon black*, нем. *Industrieruß*, франц. *noir de carbone*), производят путём термического или термоокислительного пиролиза углеводородного сырья строго контролируемого состава в строго контролируемых условиях. Отработанные технологии производства НГУ позволяют получать в настоящее время свыше 100 его разновидностей, обладающих воспроизводимыми и фиксированными в узком диапазоне значений ключевыми показателями, такими как средний диаметр наноглобул, удельная площадь поверхности, показатель структурности (по абсорбции дибутилфталата) [4]. По данным на 2023 г. объём мирового производства технического углерода приблизился к 15 млн тонн в год [5]. Примерно 90 % от всего производимого в мире НГУ в виде технического углерода расходуется на изготовление автомобильных шин и резинотехнических изделий; остальное количество выпускаемого НГУ находит применение главным образом как чёрный пигмент при производстве красок и тонеров для полиграфии, а также в качестве компонента пластмасс, придающего им специальные свойства (например, электропроводные, антиэлектростатические) [4].

В то же время, особенности морфологии и физико-химические свойства поверхности частиц НГУ, сформированных углеродными наноглобулами, позволяют рассматривать данный углеродный материал как перспективный для использования в адсорбционно-каталитических технологиях. Так, НГУ применяется как темплат (матрица) при синтезе различных наноструктурированных материалов для адсорбции и катализа. Важной особенностью НГУ, отличающей его от ряда других углеродных материалов, является

почти полное отсутствие микропор, которые могут приводить к блокировке части нанесённого металла, делая его «мёртвым», недоступным для молекул реагирующих соединений. Вместе с тем, в большинстве современных работ, посвящённых генезису, строению и применению различных углеродных материалов в катализе, НГУ уделяется мало внимания, предпочтение отдаётся «модным» наноматериалам – графену, УНТ, фуллеренам, а НГУ упоминается, главным образом, лишь в связи с вопросами разработки электрокатализаторов для топливных элементов [1–3]. Кроме того, из анализа работ по изучению палладиевых катализаторов на «модных» углеродных наноматериалах следует, что в большинстве этих публикаций данные о каталитических свойствах композиций Pd/C носят скорее демонстрационный характер, обсуждение строения активных центров в значительной степени основано на результатах модельных расчётов [3], тогда как экспериментальному изучению закономерностей формирования палладийсодержащих активных центров, роли в этом процессе природы углеродного носителя и влиянию этих факторов на каталитические свойства уделяется значительно меньше внимания. Работы в этом направлении для систем Pd/НГУ безусловно являются актуальными с точки зрения создания научных основ приготовления нанесённых металлических катализаторов, а полученные в результате изучения этих систем закономерности могут быть использованы для разработки методологии приготовления высокоэффективных катализаторов для селективных процессов органического синтеза.

**Степень разработанности темы.** Первые работы по применению нанесённых систем Pd/НГУ в качестве катализаторов гидрирования органических соединений были опубликованы ещё в 1950-е гг., однако только в последнее десятилетие благодаря интенсивному развитию исследований углеродных наноматериалов, особенно в плане сопоставления их физико-химических и функциональных свойств, начали проявляться потенциальные возможности и характер преимуществ НГУ, как перспективного носителя для палладий-углеродных композиций с повышенными однородностью и доступностью каталитически активных центров. Хотя к настоящему времени достигнуты успехи в понимании взаимодействия атомов, кластеров и наночастиц палладия с углеродными наноструктурами, имеющими искривлённую поверхность (фуллерены, нанотрубки) [1–3], исследования такого уровня для углеродных наноглобул, поверхность которых богата протяжёнными двумерными и трёхмерными (например, щелевыми) дефектами, пока весьма немногочисленны. В практическом смысле разработка подходящих для различных типов НГУ методов нанесения палладия, применение которых не будет уменьшать исходную, задаваемую при синтезе, однородность как адсорбционных центров поверхности угле-

родных наноглобул, так и соединений палладия в растворе, является важной задачей при получении катализаторов Pd/НГУ с заданными функциональными свойствами.

В области каталитической химии композиций Pd/НГУ всё ещё идёт этап накопления данных, значительная часть которых представлена в текстах патентов. Хотя в последнее время и наметилась тенденция возрастания интереса к изучению катализаторов Pd/НГУ в органических реакциях, работы в этой области в подавляющем большинстве носят демонстрационный характер, не учитывается спектр возможных взаимодействий палладий-углерод, определяющих каталитические свойства, то есть, иными словами, НГУ отводится роль инертной подложки, не участвующей в химических взаимодействиях. Такое представление о роли углеродного носителя было распространено на заре применения композиций Pd/C в органическом катализе, однако в настоящее время оно не может быть оправдано не только при использовании традиционных углеродных носителей (для которых это показано в огромном числе специальных работ [1]), но, очевидно, и в случае НГУ. В этой связи следует отметить, что до сих пор практически отсутствуют исследования влияния морфологических особенностей НГУ на каталитические свойства нанесённых на них наночастиц палладия, где актуальным является понимание роли заряженных состояний кластеров палладия и природы границы контакта Pd-C в активации молекул водорода и органических субстратов и влияния на эту активацию гидрофобно-гидрофильных взаимодействий с растворителем, возникающих в мезопористом пространстве агрегата НГУ.

**Цель работы** состояла в развитии научных основ синтеза палладиевых катализаторов с использованием наноглобулярного углерода в качестве носителя и выяснении специфических закономерностей их функционирования в практически значимых реакциях селективного гидрирования органических соединений.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Выяснение условия формирования активных центров палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода, а также особенностей взаимодействия нанесённого палладия с углеродной поверхностью в зависимости от её структуры и физико-химических (лигандных) свойств, задаваемых условиями синтеза и постобработок наноглобулярного углерода.

2. Установление влияния состава предшественника палладия и способов его нанесения на наноглобулярный углерод на структуру и дисперсность формируемых частиц палладия и функциональные свойства получаемых катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов.

3. Определение специфических особенностей функционирования палладиевых катализаторов, полученных с использованием наноглобулярного углерода, в реакциях жидкофазного гидрирования путём сопоставления с аналогичными палладиевыми катализаторами на основе других углеродных носителей.

4. Разработка методов регулирования структуры и каталитических свойств палладийсодержащих активных центров в катализаторах на основе наноглобулярного углерода путём изменения лигандных свойств поверхности углеродных наноглобул, а также при введении второго активного металла.

5. Определение стабильности палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода в условиях жидкофазных реакций и оценка их потенциальной применимости для промышленных процессов гидрирования.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в значительном объёме новых результатов и сделанных впервые следующих обобщений:

1. Впервые показано, что характер взаимодействия палладий-углерод в системе Pd/НГУ и дисперсность формируемых наночастиц палладия в существенной степени определяются структурой и химией поверхности НГУ, задаваемыми условиями его синтеза и постобработок.

2. Впервые установлено влияние условий приготовления катализаторов Pd/НГУ при варьировании природы предшественника палладия, методов его нанесения на углеродный носитель, а также условий формирования наночастиц металлического палладия на характер взаимодействия палладия с поверхностью углеродных наноглобул, дисперсность металлических наночастиц и равномерность их распределения по углеродной поверхности.

3. Показана возможность регулирования электронного состояния и дисперсности палладийсодержащих наночастиц в системе Pd/НГУ путём варьирования структуры и физико-химических свойств поверхности углеродных наноглобул или введением второго активного металла (рутения).

4. Определены специфические закономерности протекания реакций селективного гидрирования ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов при их протекании на катализаторах Pd/НГУ и показана возможность гибкого регулирования каталитических свойств путём изменения структуры, морфологии и физико-химических характеристик НГУ. Установлено, что в катализаторах Pd/НГУ особенности строения носителя, в частности, его глобулярная морфология и отсутствие выраженной микропористости обеспечивают наночастицам палладия повышенную доступность для реагирующих молекул в условиях жидкофазного гидрирова-

ния, вследствие чего во многих случаях достигаются более высокие каталитические показатели по сравнению с аналогичными палладиевыми катализаторами на основе других углеродных носителей (УНТ, АУ).

5. Впервые показано, что для корректной оценки стабильности катализаторов Pd/НГУ в жидкофазных реакциях гидрирования, а также при оптимизации состава катализатора и условий его функционирования необходимо учитывать динамическую природу каталитической системы катализатор – реагент – растворитель, в частности, возможность вымывания палладия из катализатора Pd/НГУ в реакционный раствор в процессе жидкофазного гидрирования и участия в каталитических реакциях частиц палладия, появившихся в растворе в результате вымывания.

**Теоретическая и практическая значимость.** В диссертационной работе развиты фундаментальные основы синтеза нанесённых палладийсодержащих катализаторов на основе НГУ – отдельного класса углеродных наноматериалов, которые до сих пор очень ограниченно применялись в каталитических технологиях. Важным вкладом в науку о катализе является разработка подходов к созданию новых эффективных катализаторов, основанных на глубоком понимании зависимости свойств катализатора от его структурных характеристик, определяемых, в том числе, природой и состоянием поверхности носителя. В частности, большое значение имеет развитая в работе концепция НГУ как класса углеродных материалов, функциональные свойства которых могут гибко регулироваться в широких пределах при варьировании условий их синтеза и постобработок, что в значительной степени отражается на адсорбционных и каталитических свойствах палладийсодержащих композиций на основе НГУ.

Развитые в работе методологические подходы могут быть применены не только для синтеза палладий-углеродных катализаторов и реакций гидрирования, но и для синтеза других металл-углеродных катализаторов и других практически значимых реакций органического синтеза (например, катализаторы Co/C и Rh/C для процессов гидроформилирования алкенов, катализаторы Ni/C и Pd/C для процессов теломеризации 1,3-бутадиена с аминами). Кроме того, описанные в работе научные подходы и методы исследования могут быть использованы и для синтеза нанесённых на углеродные носители би- и полиметаллических композиций, интерес к которым год от года возрастает.

Важно отметить, что Россия входит в десятку лидеров мирового производства технического углерода [6] (объём производства технического углерода в РФ по итогам 2022 г. составил 913 000 тонн [7]), поэтому полученные результаты могут быть использованы для разработки промышленных технологий как палладиевых, так и других металлических катализаторов на основе НГУ отечественного производства для процессов

неокислительных превращений органических соединений в индустрии органического синтеза.

**Методология и методы исследований.** При выполнении исследований в рамках диссертационной работы проведён систематический анализ опубликованных данных, освещающих вопросы строения НГУ и особенности применения этого класса углеродных материалов в адсорбционных и каталитических технологиях, современные представления о механизме формирования кластеров и наночастиц палладия на поверхности углеродных носителей различной природы, влияние структуры и химии углеродной поверхности на состояние палладиевых центров в катализаторах Pd/C и их каталитические свойства в процессах гидрирования органических соединений. В ходе работы выполнены предварительно спланированные и обоснованные эксперименты с применением современных подходов к синтезу и исследованию строения катализаторов (с помощью комплекса современных физических и физико-химических методов анализа) и особенностей их функционирования в реакциях селективного гидрирования органических соединений (при использовании современного оборудования для изучения жидкофазных реакций в условиях повышенных температур и давлений). Полученные экспериментальные результаты интерпретированы, в том числе, при сопоставлении с опубликованными данными, ранее полученными другими исследователями.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Методология приготовления палладиевых катализаторов на основе различных типов наноглобулярного углерода, структурные особенности которых обеспечивают высокую доступность активных центров и возможность регулирования каталитических показателей в реакциях жидкофазного гидрирования органических соединений.

2. Взаимосвязь между структурой и физико-химическими свойствами различных типов наноглобулярного углерода, определяемыми условиями их получения и постобработок, и структурой и каталитическими характеристиками системы Pd/НГУ в реакциях гидрирования органических соединений.

3. Взаимосвязь между природой предшественника палладия и условий приготовления палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода и их структурой и каталитическими характеристиками в реакциях гидрирования органических соединений.

4. Методология приготовления палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода для экономичного и экологичного промышленного получения этил-4-аминобензоата (бензокаина) путём жидкофазного гидрирования этил-4-нитробензоата молекулярным водородом.

5. Отличительные особенности функционирования палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода в реакциях жидкофазного гидрирования органических соединений по сравнению с аналогичными палладиевыми катализаторами, полученными с использованием других углеродных носителей, обладающих неглобулярной морфологией и выраженной микропористостью.

**Личный вклад автора** заключался в определении цели работы, формулировании задач, разработке и выборе экспериментальных подходов к их решению, в поиске, изучении и анализе литературных источников, а также в получении, анализе, обобщении экспериментальных результатов и формулировке выводов. Автор играл ключевую роль в подготовке полученных данных к опубликованию и в их представлении на научных мероприятиях. Существенная часть работы по приготовлению катализаторов и изучению их свойств в реакциях гидрирования была выполнена автором самостоятельно. Экспериментальная работа, связанная с изучением катализаторов инструментальными методами и идентификацией продуктов каталитических превращений, выполнена автором совместно с сотрудниками Института проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН) с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН, а также совместно с сотрудниками Центра новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ ИК СО РАН) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов». Часть исследований проведена совместно с сотрудниками Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН и Санкт-Петербургского государственного университета.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность и надёжность полученных в работе результатов обусловлены применением методически обоснованной схемы исследования с использованием современных методов и оборудования, что обеспечило получение достаточного объёма новых данных. Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, были представлены и обсуждались на российских и международных научных мероприятиях (конференциях, конгрессах, симпозиумах): XXX Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике (пансионат «Берёзки», Московская область, 19–22 ноября 2012 г.), 11th European Congress on Catalysis (Лион, Франция, 1–6 сентября 2013 г.), XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, посвящённая 120-летию со дня рождения академика И.И. Черняева и 70-летию ОАО «Красцветмет» (Красноярск, 7–12 октября 2013 г.), 6th International Symposium on Carbon for Catalysis (Тронхейм, Норвегия, 22–25 июня 2014 г.), IV, V и VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»

(Омск, 12–18 мая 2014 г., 15–20 мая 2016 г., 18–20 мая 2020 г.), V Семинар памяти профессора Ю. И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, 5–9 июля 2015 г.), 12th European Congress on Catalysis (Казань, 30 августа – 4 сентября 2015 г.), XXIX Научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Новосибирск, 28 сентября – 1 октября 2015 г.), 1st French Conference on Catalysis (Фрежюс, Франция, 23–27 мая 2016 г.), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г.), Всероссийская научно-практическая конференция «Омские научные чтения» (Омск, 11–16 декабря 2017 г.), 1st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (Будапешт, Венгрия, 6–9 июня 2018 г.), 8th International Symposium on Carbon for Catalysis (Порту, Португалия, 26–29 июня 2018 г.), 9, 11, 12 и 14 Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 26–28 февраля 2019 г., 24–27 февраля 2021 г., 16–19 февраля 2022 г., 12–15 марта 2024 г.), Юбилейная научная конференция «XXI век: Химия в жизнь» (Омск, 24–26 апреля 2019 г.), XI Международная конференция «Химия нефти и газа», посвящённая 50-летию Института химии нефти СО РАН (Томск, 28 сентября – 2 октября 2020 г.), Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии» (Москва, 19–20 мая 2022 г.), Научная конференция-школа «Лучшие катализаторы для органического синтеза» (Москва, 12–14 апреля 2023 г.).

**Публикации.** По теме исследования автором опубликована 51 печатная работа в отечественных и зарубежных изданиях, включая 26 статей в научных журналах (из них 7 обзоров), индексируемых системами научного цитирования Web of Science™, Scopus® и РИНЦ, а также 25 тезисов докладов на международных и российских научных мероприятиях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 361 странице и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3–6), заключения, выводов, списка сокращений и библиографии. Работа содержит 68 рисунков, 22 схемы, 40 таблиц, список литературы из 658 наименований и 4 приложения.

Работа выполнялась согласно планам НИР (государственное задание) ИППУ СО РАН (проект V.47.1.4, 2013–2016 гг.; проект V.47.1.3, 2017–2018 гг.) и ЦНХТ ИК СО РАН (проект V.47.1.3, 2019–2020 гг.; проект 0239-2021-0004, 2021–2023 гг.), а также в рамках проектов РФФИ (№ 12-03-00153-а, 2012–2014 гг.; № 16-29-10742-офи\_м, 2016–2018 гг.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обсуждена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, а также научные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена обзору литературы с обобщением и критическим анализом результатов исследований, связанных с разработкой методов синтеза, изучением закономерностей формирования и выяснением особенностей механизма функционирования палладий-углеродных катализаторов с акцентом на композициях Pd/НГУ. Основное внимание уделено: 1) способам получения НГУ (технического углерода), современным представлениям о механизмах формирования и строении углеродных наноглобул, а также методам модифицирования структуры и физико-химических свойств НГУ; 2) современным представлениям о механизме формирования кластеров и наночастиц палладия на поверхности углеродных носителей, о природе влияния структуры и химии поверхности углеродных наноглобул на состояние палладиевых центров в композициях Pd/НГУ; 3) особенностям реакций гидрирования органических соединений в присутствии катализаторов Pd/НГУ в сравнении с палладиевыми катализаторами на основе других углеродных материалов.

Во **второй главе** рассмотрены экспериментальные подходы, использованные при выполнении исследований. Приведены происхождение и характеристики (квалификация) материалов и реагентов, которые применялись для получения катализаторов и изучения последних в реакциях гидрирования. В качестве носителей для приготовления катализаторов использованы образцы промышленных разновидностей НГУ (технического углерода) печных марок П145 и П278-Э, термической марки Т900 и канальной марки К354, а также для сравнения образцы УНТ и АУ. В качестве предшественников палладия при синтезе катализаторов применялись хлоридные комплексы (ХК) палладия(II) (кислота  $H_2[PdCl_4]$  вместе с равновесными лабильными аквакомплексами), полученные при растворении  $PdCl_2$  в растворе  $HCl$ , полиядерные гидроксокомплексы (ПГК) палладия(II), полученные при контролируемом гидролизе ХК палладия, а также ацетат палладия(II) и *трис*(дибензилиденацетон)дипалладий(0)  $[Pd_2(dba)_3]$ . Подходы к синтезу катализаторов Pd/НГУ различались в зависимости от химической природы соединения-предшественника палладия, но в целом заключались в его нанесении на поверхность углеродного носителя (в количестве от 0,5 до 5 мас. % в пересчёте на Pd) с последующим переводом в металлический палладий при восстановительной обработке газообразным водородом при повышенной температуре или водным раствором формиата натрия. При синтезе палладий-

рутениевых катализаторов (мольное отношение  $n_{Pd}:n_{Ru}$  составляло 1 или 0,4) применялась совместная пропитка углеродного носителя водными растворами ХК Pd и Ru, после чего проводилась высокотемпературная восстановительная обработка в потоке водорода.

Для изучения структуры и физико-химических свойств углеродных носителей и катализаторов использован комплекс современных методов. Структура углеродных носителей изучена с помощью рентгеновской дифрактометрии на приборе D8 Advance (Bruker), КР-спектроскопии на спектрометре DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific), а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL). Параметры пористой структуры углеродных носителей определены методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) по результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (анализатор ASAP-2020, Micromeritics). Структурность образцов НГУ, которая характеризует строение и плотность упаковки агрегатов наноглобул в НГУ, оценена по абсорбции дибутилфталата (ДБФ). Качественный состав функционального покрова поверхности углеродных носителей изучен методом ИК-спектроскопии на спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu). Концентрация функциональных групп кислотного характера (карбокислых, фенольных, лактонных) оценена с помощью обратного кислотно-основного титрования при использовании оснований различной силы (метод Бёма). Содержание кислорода в образцах НГУ определено при использовании автоматического элементного анализатора Vario EL cube (Elementar Analysensysteme). Природа парамагнитных центров в образцах НГУ изучена методом ЭПР-спектроскопии на спектрометре EMXplus (Bruker).

Содержание нанесённого металла (палладия и рутения) в катализаторах определено с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе Varian 710-ES (Agilent) или атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе AA-6300 (Shimadzu). Последний метод также применялся для определения концентрации палладия в реакционных растворах при оценке стабильности катализаторов Pd/НГУ в реакциях гидрирования. Процессы восстановления нанесённых на углеродные носители соединений-предшественников палладия и рутения изучены методом термопрограммированного восстановления (ТПВ) водородом на анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics). Дисперсность и соответствующий кажущийся диаметр нанесённых металлических наночастиц в катализаторах определены методом импульсной хемосорбции СО при использовании того же прибора. Для изучения морфологии и определения среднего размера наночастиц в восстановленных катализаторах использован метод ПЭМ (прибор JEM-2100, JEOL). Электронное состояние палладия и рутения в восстановленных

катализаторах оценивалось с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS Surface Nano Analysis.

Исследования полученных катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов выполнены с использованием стальных реакторов периодического действия (автоклавов) при повышенных температурах и давлениях водорода с интенсивным перемешиванием реакционной смеси. Контроль за ходом реакции производился при измерении объёма поглощённого водорода или путём отбора проб реакционной смеси через определённые промежутки времени. Результаты контроля позволяли рассчитать скорость каталитических превращений и величину частоты оборотов (TOF).

Продукты гидрирования идентифицированы методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  на приборе Avance-400 (Bruker), газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 5973N/6890N и в некоторых случаях дополнительно с помощью методов ИК-спектроскопии на приборе IRPrestige-21 (Shimadzu) и масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе LCMS-9030 (Shimadzu). Некоторые продукты гидрирования были выделены из реакционных растворов и очищены.

Количественный анализ реакционных растворов выполнен методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с применением хроматографов ГХ-1000 (Хромос) и 5890 Series II (Hewlett Packard), каждый из которых снабжён капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором. По результатам анализа были определены степень превращения исходного соединения (субстрата), селективность образования продуктов реакций и их выход.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов изучения структуры и физико-химических свойств НГУ, а также процессов формирования палладийсодержащих активных центров в катализаторах Pd/НГУ. Разновидности НГУ, которые в настоящей работе выбраны как объекты исследования и использованы в качестве носителей катализаторов, представляют собой отечественные марки технического углерода П145, П278-Э, Т900 и К354 (табл. 1), произведённые при термическом разложении углеводородов в газовой фазе. Вследствие различий в условиях процесса получения, составе и свойствах сырья эти образцы НГУ, как показано в работе, различаются по микроструктуре, параметрам пористой структуры, среднему диаметру наноглобул и морфологии их агрегатов, а также по функциональным свойствам поверхности и строению близких к ней областей. Так, согласно данным ПЭМ частицы термической разновидности Т900 состоят из крупных единичных или малоагрегированных наноглобул со средним диаметром 170 нм, тогда как для частиц печных разновидностей П145, П278-Э и канальной К354 этот параметр составляет

соответственно 22, 31 и 29 нм, а число наноглобул в агрегатах достигает десятки и сотни. При этом печная высокодисперсная марка П145 характеризуется наибольшей степенью разупорядоченности периферийных областей наноглобул, в которых графеновые слои, будучи довольно короткими и искривлёнными, упакованы наименее плотно по сравнению с другими образцами.

Таблица 1 – Структурные и физико-химические характеристики использованных в работе образцов НГУ

Характеристика	Образец НГУ			
	П145	П278-Э	Т900	К354
Способ получения	Печной	Печной	Термический	Канальный
Расстояние между графеновыми слоями в усреднённом по объёму графитоподобном кристаллите, нм <sup>1)</sup>	0,368	0,362	0,361	0,363
Расстояние между графеновыми слоями в периферийных областях углеродных наноглобул, нм <sup>2)</sup>	0,44	0,36	0,35	0,37
Толщина графитоподобных кристаллитов, нм <sup>1)</sup>	1,73	1,99	1,97	2,00
Протяжённость графитоподобных кристаллитов, нм <sup>1)</sup>	4,61	4,74	4,96	5,40
Степень трёхмерной упорядоченности <sup>1)</sup>	0,35	0,47	0,49	0,45
Отношение интегральных интенсивностей D- и G-полос в КР-спектрах <sup>3)</sup>	4,44	3,74	3,66	3,82
Средний диаметр углеродных наноглобул, нм <sup>2)</sup>	22	31	170	29
Абсорбция ДБФ, см <sup>3</sup> ·(100 г) <sup>-1</sup>	111	172	28	77
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> <sup>4)</sup>	103	415	10	110
Суммарный удельный объём пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> <sup>4)</sup>	0,91	1,00	0,04	0,63
Средний диаметр пор, нм <sup>4)</sup>	35,3	9,6	16,0	22,9
Удельный объём микропор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> <sup>4)</sup>	0,004	0,079	0	0,015
Коэффициент шероховатости <sup>4)</sup>	1,1	1,8	1,0	1,4
Концентрация карбоксильных групп, ммоль·г <sup>-1</sup> (число групп / нм <sup>2</sup> ) <sup>5)</sup>	0,012 (0,07)	0,016 (0,02)	0,014 (0,84)	0,074 (0,40)
Концентрация фенольных групп, ммоль·г <sup>-1</sup> (число групп / нм <sup>2</sup> ) <sup>5)</sup>	0,052 (0,30)	0,055 (0,08)	0,018 (1,08)	0,055 (0,30)
Концентрация лактонных групп, ммоль·г <sup>-1</sup> (число групп / нм <sup>2</sup> ) <sup>5)</sup>	0,017 (0,10)	0,016 (0,02)	0,008 (0,48)	0,080 (0,44)
<sup>1)</sup> По данным рентгеновской дифрактометрии. <sup>2)</sup> По данным ПЭМ. <sup>3)</sup> По данным КР-спектроскопии. <sup>4)</sup> По данным адсорбции-десорбции азота при –195,8 °С. <sup>5)</sup> По данным титрования методом Бёма.				

Из результатов изучения структуры и физико-химических свойств образцов НГУ следует, что для разновидности Т900, получаемой путём термического разложения природного газа в отсутствие воздуха, поверхность углеродных наноглобул является довольно «гладкой» (величина  $S_{\text{БЭТ}}$  равна удельной площади внешней поверхности, то есть коэффициент шероховатости, равный их отношению, составляет 1), а суммарное количество кислородсодержащих групп, отнесённое к массе образца, очень низкое ( $0,04 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ )<sup>1)</sup>. В то же время, поверхность наноглобул печных разновидностей П145 и П278-Э и канальной К354, получаемых в условиях окислительного пиролиза углеводородов, обладает «шероховатым» рельефом (коэффициент шероховатости больше 1), то есть характеризуется наличием «выступов» боковых граней (краёв) графитоподобных кристаллитов и «впадин» между соседними кристаллитами, а суммарное количество в них кислородсодержащих групп, отнесённое к массе образца, более чем в 2 раза выше, чем у термической разновидности. При содержании палладия в катализаторах Pd/НГУ, равном 1 мас. % ( $\sim 0,1 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ ), мольное отношение количества кислородсодержащих групп носителя к количеству находящихся в пропиточном растворе атомов палладия составляло для Т900 величину 0,4, тогда как для других выбранных разновидностей НГУ, например, для К354, это отношение достигало значения 2,2. Следует отметить, что при получении катализаторов Pd/НГУ как участки, покрытые кислородсодержащими группами, так и «выступы» боковых граней на углеродной поверхности могут выступать центрами адсорбции соединений палладия и поэтому в зависимости от химического состава последних природа мест локализации палладия на поверхности НГУ будет определяться отмеченным выше соотношением. В целом, как видно из таблицы 1, изученные разновидности НГУ составляют системный набор марок технического углерода, имеющих различное происхождение и каждая из которых по совокупности структурных и физико-химических свойств может рассматриваться как характерный представитель среди большого числа аналогичных разновидностей. Поэтому полученные при их изучении результаты могут быть распространены на широкий круг разновидностей НГУ как класса углеродных материалов.

На примере канальной разновидности К354 установлено, что структуру и функциональные свойства поверхности углеродных наноглобул можно эффективно изменять

---

<sup>1)</sup> Здесь и в дальнейшем обсуждаются различия в концентрации кислородсодержащих групп, выраженной в  $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ , как это принято в подавляющем большинстве современных работ, в которых метод Бёма использован для изучения углеродных материалов. На основе полученных концентраций могут быть вычислены значения так называемой поверхностной плотности определяемых групп, то есть их среднего количества на поверхности площадью  $1 \text{ нм}^2$  (табл. 1). Однако при дальнейшем сопоставлении образцов катализаторов значение имеет отношение количества кислородсодержащих групп поверхности носителя к количеству нанесённого палладия (см. ниже табл. 2), поскольку в зависимости от химического состава углеродной поверхности это отношение и определяет природу мест локализации палладия.

при термической обработке в инертной атмосфере (в потоке аргона). В результате такой обработки при температурах от 300 до 900 °С происходит деструкция кислородсодержащих групп поверхности, приводящая к изменению их соотношения и к уменьшению их концентрации в целом (рис. 1). Содержание кислорода в образце, подвергнутом обработке при температуре 900 °С, составило 0,66 мас. %, что почти в 10 раз меньше, чем в исходном К354.

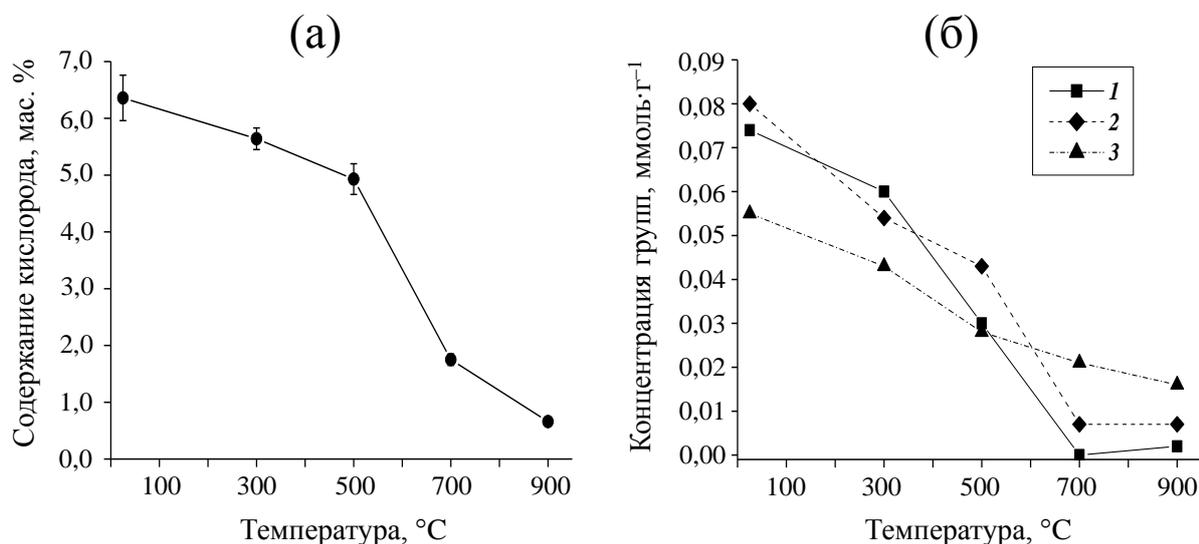


Рисунок 1 – Изменение содержания кислорода по данным элементного анализа (а), а также карбоксильных (1), лактонных (2) и фенольных групп (3) по данным метода Бёма (б) в НГУ марки К354 в зависимости от температуры обработки в потоке аргона

Процессы удаления кислородсодержащих групп сопровождаются перестройкой структуры углеродной поверхности с уменьшением концентрации детектируемых методом ЭПР-спектроскопии парамагнитных центров – неспаренных электронов, локализованных на атомах углерода с «оборванными» связями и находящихся в различном химическом окружении. Обработка при температуре 900 °С приводит к исчезновению ЭПР-сигнала, что, по-видимому, обусловлено происходящими при этой температуре процессами упорядочения структуры, которые, однако, были не достаточно интенсивными, чтобы формировались протяжённые графеновые слои и фаза графита, иначе в ЭПР-спектре наблюдался бы сигнал, соответствующий проводящим электронам.

По данным рентгеновской дифрактометрии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ПЭМ термическое воздействие даже при температуре 900 °С почти не повлияло на структурные характеристики НГУ, что согласуется с литературными данными [8], согласно которым заметные изменения микроструктуры и морфологии НГУ происходят только при температурах свыше 1100 °С, когда завершается деструкция всех

кислородсодержащих групп и интенсифицируются процессы упорядочения структуры углеродного материала, приводящие в конечном итоге к графитации.

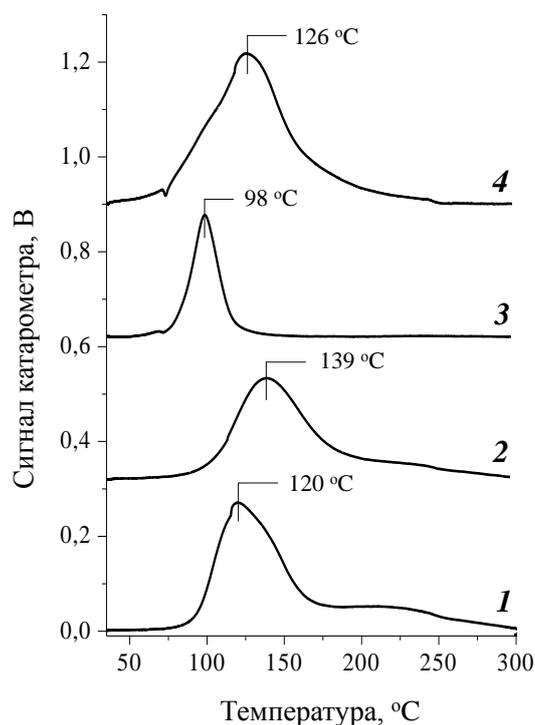


Рисунок 2 – Профили ТПВ хлоридно-го предшественника палладия (ХК Pd), нанесённого на П145 (1), П278-Э (2), Т900 (3) и К354 (4) в количестве, соответствующем 1 мас. % Pd

Для получения катализаторов Pd/НГУ палладий был нанесён на выбранные разновидности НГУ при их пропитке разбавленными водными растворами  $H_2[PdCl_4]$ . Согласно данным ТПВ и ПЭМ, хлоридный предшественник палладия(II), нанесённый на носитель Т900, восстанавливается в узком диапазоне температур (рис. 2, профиль 3), образуя высокодисперсные наночастицы Pd со средним размером 2,5 нм (табл. 2) и очень узким их распределением (рис. 3в). Для образцов на основе П145 и П278-Э пики восстановления нанесённого предшественника на профилях ТПВ заметно более широкие и сдвинуты в область повышенных температур (рис. 2, профили 1 и 2), а формируемые наночастицы палладия имеют широкое распределение по размерам (рис. 3а,б) с повышенным вкладом крупных частиц размером до 6 нм (особенно для 1 % Pd/П145).

Таблица 2 – Результаты изучения образцов 1 % Pd/НГУ методами ТПВ, импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

Образец	w, мас. % <sup>1)</sup>	$n_O:n_{Pd}$ <sup>2)</sup>	$t_{max}, °C$ <sup>3)</sup>	$n_{H_2}:n_{Pd}$ <sup>4)</sup>	$D_{Pd}$ <sup>5)</sup>	$d_{Pd}, нм$ <sup>6)</sup>	$\bar{d}_{Pd,vs}, нм$ <sup>7)</sup>
1 % Pd/П145	1,06 ± 0,01	0,8	120	3,2	0,34	3,3	4,3
1 % Pd/П278-Э	1,02 ± 0,01	0,9	139	3,0	0,34	3,3	2,9
1 % Pd/Т900	1,00 ± 0,01	0,4	98	1,1	0,40	2,8	2,5
1 % Pd/К354	1,03 ± 0,03	2,2	126	4,5	0,24	4,6	2,3

<sup>1)</sup> Содержание палладия по данным АЭС-ИСП.

<sup>2)</sup> Отношение количества кислородсодержащих групп в носителе к количеству палладия в образце.

<sup>3)</sup> Температура максимума поглощения водорода на профилях ТПВ.

<sup>4)</sup> Отношение количества водорода, поглощённого в ходе ТПВ, к количеству Pd в образце.

<sup>5)</sup> Дисперсность наночастиц палладия в восстановленных образцах по данным хемосорбции CO.

<sup>6)</sup> Кажущийся диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных хемосорбции CO.

<sup>7)</sup> Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных ПЭМ.

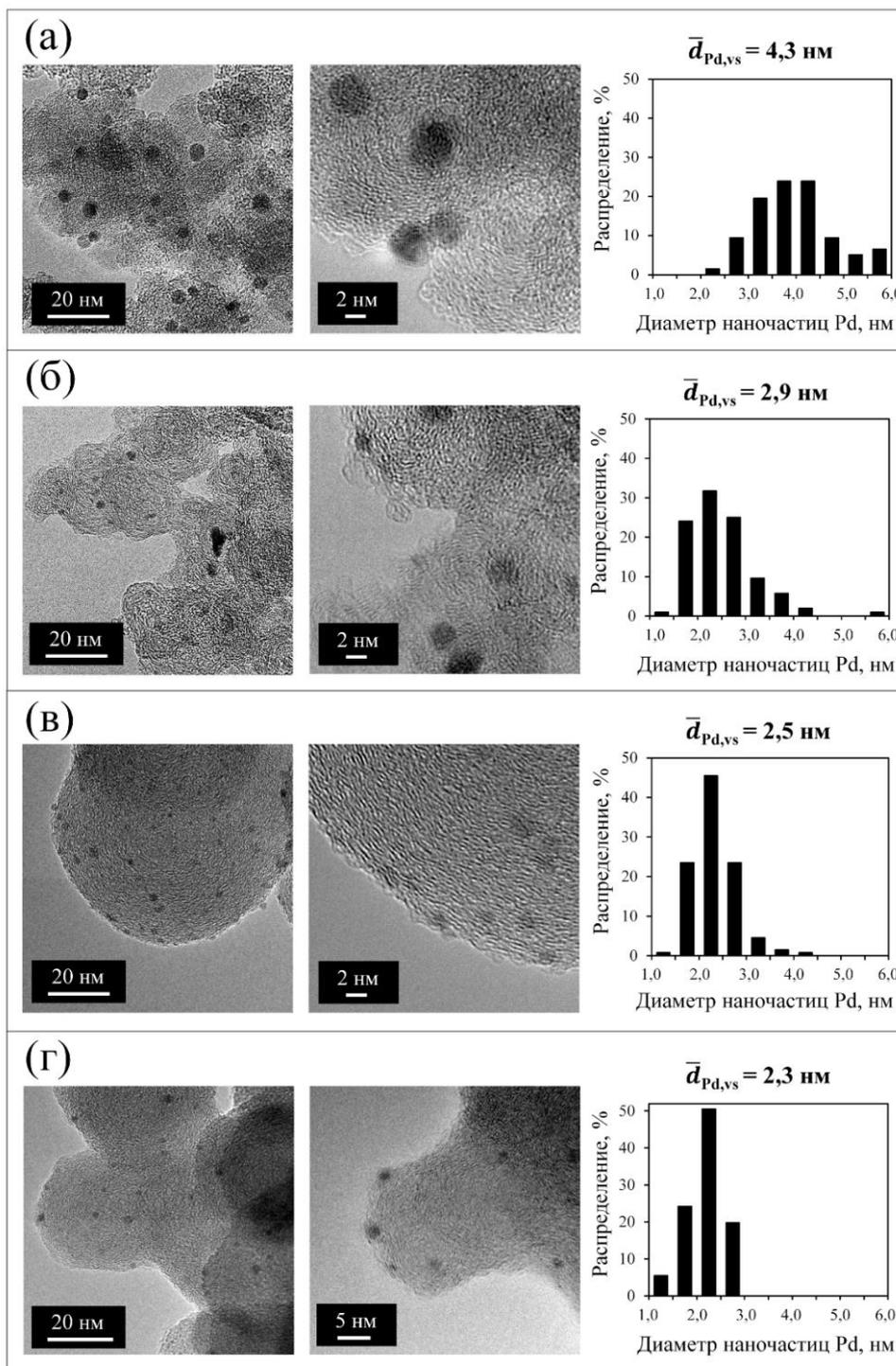


Рисунок 3 – Изображения ПЭМ при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения наночастиц Pd по размерам для восстановленных катализаторов 1 % Pd/P145 (а), 1 % Pd/P1278-Э (б), 1 % Pd/T900 (в) и 1 % Pd/K354 (г), приготовленных при нанесении ХК Pd;  $\bar{d}_{Pd,vs}$  – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd

В случае образца на основе канальной разновидности К354 поглощение водорода происходит в ещё более широком температурном диапазоне (рис. 2, профиль 4), причём количество поглощённого водорода в 4,5 раза превосходит необходимое по стехиометрии (табл. 2), что может быть обусловлено участием водорода в катализируемых палла-

дием реакциях гидрирования кислородсодержащих групп, которыми «богата» поверхность K354. Наночастицы Pd в катализаторе 1 % Pd/K354 распределены в довольно узком диапазоне размеров с преобладанием наночастиц диаметром 2,0–2,3 нм (рис. 3г).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при синтезе катализаторов Pd/НГУ процессы формирования наночастиц Pd и их дисперсное состояние определяются структурой и функциональными свойствами углеродной поверхности, которые задаются условиями получения выбранной для синтеза разновидности НГУ. Если для приготовления катализаторов Pd/НГУ в качестве носителя используется НГУ, производимый в условиях неокислительного пиролиза и характеризуемый очень низкой концентрацией кислородсодержащих групп (например, термическая разновидность Т900; см. табл. 1 и примечание на стр. 16), то исключительно структурные особенности поверхности углеродных наноглобул определяют процессы формирования и дисперсность наночастиц Pd, а участием кислородсодержащих групп можно пренебречь. Наличие на углеродной поверхности различных дефектов и «шероховатостей», выступающих как центры прочного связывания предшественника, способствует формированию неоднородных по размеру и в среднем более крупных наночастиц Pd, что особенно выражено при использовании печных разновидностей НГУ. Если в качестве носителя выступает НГУ, который получен в условиях, способствующих обогащению углеродной поверхности кислородом (печные и каналные разновидности), то кроме структуры поверхности решающую роль в связывании палладия играют кислородсодержащие группы. При достаточно высокой их концентрации на поверхности, что характерно для каналных разновидностей НГУ, эффект участия этих групп в процессах формирования наночастиц Pd становится весьма значительным, определяя в конечном итоге прочность взаимодействия наночастиц с углеродной поверхностью и их дисперсность.

Применение для приготовления катализаторов Pd/НГУ различных соединений-предшественников палладия, таких как  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  (ХК Pd<sup>II</sup>), ПГК Pd<sup>II</sup>, комплексов  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  и  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , позволило установить влияние их химического состава, условий нанесения и дальнейших трансформаций на поверхности носителя на морфологию и дисперсное состояние формируемых наночастиц Pd, то есть на их размеры, характер распределения и долю палладия, доступного для адсорбции молекул, причём степень такого влияния зависит от разновидности НГУ, выбранной в качестве носителя. Использование в качестве предшественника ПГК Pd для получения катализатора 1 % Pd/Т900 приводит к формированию относительно крупных наночастиц Pd (средний диаметр 3,7 нм), распределённых по поверхности наноглобул носителя Т900 неравномерно (рис. 4б, табл. 3). В отличие от аналогичного катализатора, полученного с использованием хлоридного предше-

стенника (рис. 4а), в данном образце присутствуют конгломераты или скопления, содержащие до нескольких десятков наночастиц Pd, причём данные скопления локализуются преимущественно в местах контакта наноглобул, где, по-видимому, сосредоточены центры более прочного (по сравнению с поверхностью наноглобул) связывания ПГК Pd.

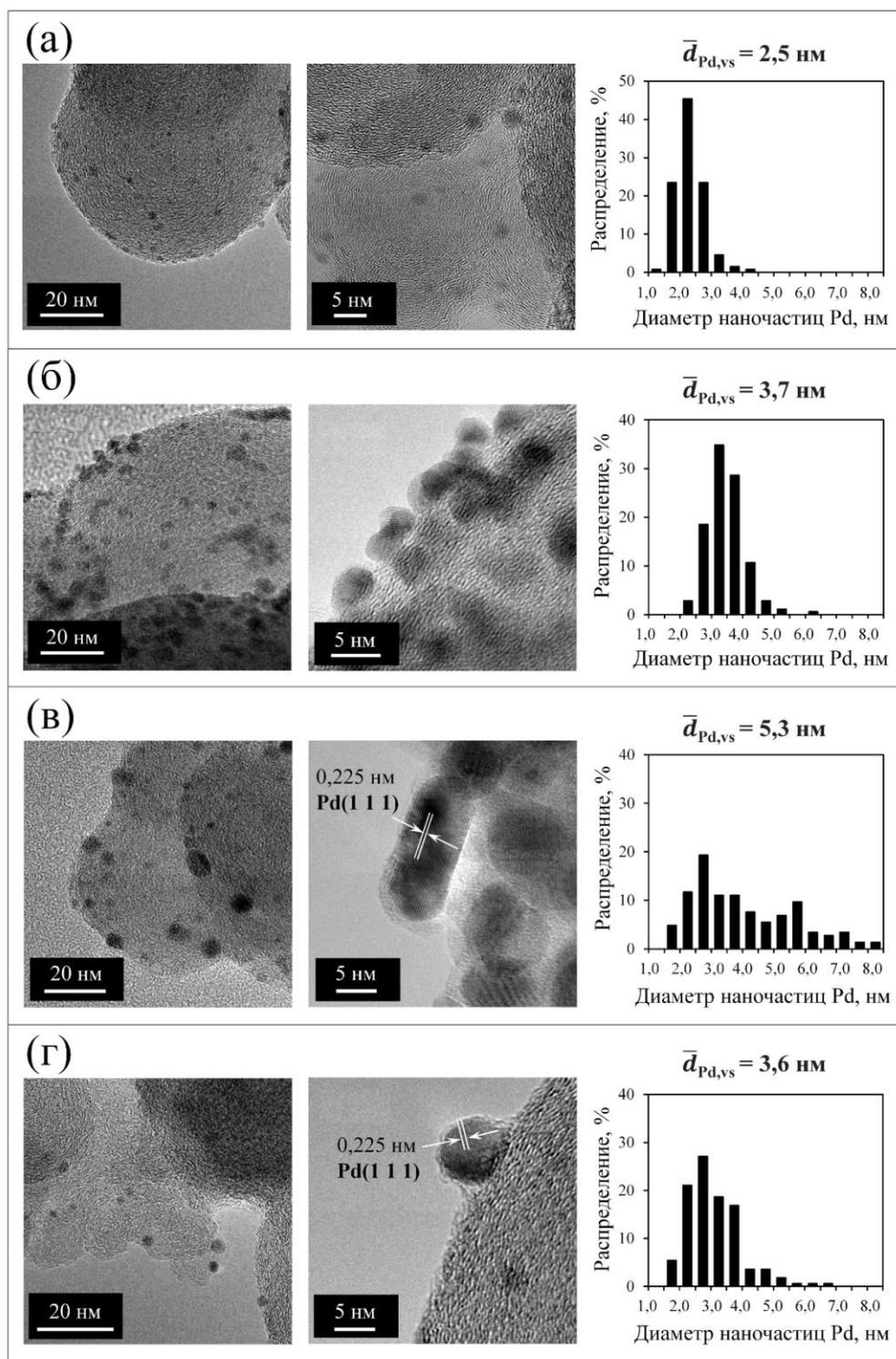


Рисунок 4 – Изображения ПЭМ при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения наночастиц Pd по размерам для восстановленных катализаторов 1 % Pd/T900, полученных при использовании в качестве предшественников палладия ХК Pd<sup>II</sup> (а), ПГК Pd<sup>II</sup> (б), [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (в) и [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (г);  $\bar{d}_{Pd,vs}$  – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd

Таблица 3 – Результаты изучения восстановленных катализаторов Pd/T900, приготовленных с использованием различных предшественников палладия, методами импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

Образец	Предшественник	w, мас. % <sup>1)</sup>	$D_{Pd}$ <sup>2)</sup>	$d_{Pd}$ , нм <sup>3)</sup>	$\bar{d}_{Pd,vs}$ , нм <sup>4)</sup>
1 % Pd/T900	ХК Pd <sup>II</sup>	1,00 ± 0,01	0,40	2,8	2,5
1 % Pd/T900	ПГК Pd <sup>II</sup>	1,04 ± 0,02	0,26	4,3	3,7
1 % Pd/T900	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1,02 ± 0,01	0,24	4,6	5,3
1 % Pd/T900	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	0,93 ± 0,01	Нет хемосорбции	–	3,6
2 % Pd/T900	ХК Pd <sup>II</sup>	1,96 ± 0,01	0,28	4,0	4,3
2 % Pd/T900	ПГК Pd <sup>II</sup>	2,01 ± 0,15	0,24	4,6	4,7
2 % Pd/T900	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1,99 ± 0,16	0,06	18,5	6,5
2 % Pd/T900	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	2,11 ± 0,01	Нет хемосорбции	–	4,9

<sup>1)</sup> Содержание палладия по данным АЭС-ИСП или ААС.  
<sup>2)</sup> Дисперсность наночастиц палладия в восстановленных образцах по данным хемосорбции СО.  
<sup>3)</sup> Кажущийся диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных хемосорбции СО.  
<sup>4)</sup> Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных ПЭМ.

Катализатор 1 % Pd/T900, приготовленный при нанесении ацетата палладия с последующей восстановительной обработкой водородом, согласно данным ПЭМ характеризуется довольно широким бимодальным распределением наночастиц Pd по размерам с максимумами в областях 2,5–3,0 и 5,5–6,0 нм, причём они неоднородны по своей морфологии: обнаруживаются наночастицы как сферической (рис. 4в), так и более сложной формы. При изучении катализатора 1 % Pd/T900, полученного при нанесении комплекса [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] с последующей высокотемпературной обработкой водородом, обнаружены только отдельные сферические наночастицы Pd (рис. 4г), которые покрыты слоем аморфного углерода. Капсулирование наночастиц Pd, вызванное, судя по всему, деструкцией органического лиганда в ходе высокотемпературной обработки с последующим уплотнением образующихся продуктов, объясняет отсутствие хемосорбции СО (табл. 3). Присутствие такого «мёртвого» палладия, недоступного для молекул адсорбата, может стать причиной пониженной активности катализатора в исследуемых реакциях. Для восстановленных катализаторов на основе Т900, содержащих 2 мас. % Pd, получены похожие результаты (табл. 3).

Несколько иные результаты получены при исследовании серии катализаторов на основе печной разновидности НГУ марки П145. Согласно данным ПЭМ, все образцы этой серии содержат преимущественно отдельные (изолированные) наночастицы Pd сферической формы, которые лишь в редких случаях образуют скопления. По сравнению с катализаторами на основе носителя Т900 дисперсное состояние наночастиц палладия в катализаторах на основе П145 в меньшей степени зависит от химической природы

использованного предшественника и условий приготовления катализатора: средний диаметр наночастиц Pd в них изменяется в узком диапазоне от 3,1 до 4,3 нм (табл. 4), а их распределение по размерам является мономодальным при любом из использованных предшественников.

Таблица 4 – Результаты изучения восстановленных катализаторов 1 % Pd/П145, приготовленных с использованием различных предшественников палладия, методами импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

Образец	Предшественник	w, мас. % <sup>1)</sup>	$D_{Pd}$ <sup>2)</sup>	$d_{Pd}$ , нм <sup>3)</sup>	$\bar{d}_{Pd,vs}$ , нм <sup>4)</sup>
1 % Pd/П145	ХК Pd <sup>II</sup>	1,06 ± 0,01	0,34	3,3	4,3
1 % Pd/П145	ПГК Pd <sup>II</sup>	1,02 ± 0,01	0,24	4,6	3,5
1 % Pd/П145	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	0,98 ± 0,02	0,22	5,0	3,6
1 % Pd/П145	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	1,14 ± 0,06	0,12	9,3	3,1

<sup>1)</sup> Содержание палладия по данным АЭС-ИСП или ААС.  
<sup>2)</sup> Дисперсность наночастиц палладия в восстановленных образцах по данным хемосорбции СО.  
<sup>3)</sup> Кажущийся диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных хемосорбции СО.  
<sup>4)</sup> Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных ПЭМ.

Таким образом, согласно полученным результатам применение для приготовления палладиевых катализаторов НГУ с «гладкой» и однородной по типу адсорбционных центров поверхностью, а также низкой концентрацией кислородсодержащих групп (термической марки Т900) позволяет варьировать дисперсность и распределение нанесённых наночастиц Pd в относительно широких пределах в зависимости от состава соединения-предшественника, выбираемого для синтеза катализатора, тогда как использование в качестве носителя разновидности НГУ с неоднородной поверхностью и более высокой концентрацией кислородсодержащих групп (печной марки П145) обеспечивает при варьировании состава предшественника более «тонкую настройку» дисперсного состояния нанесённого палладия, задаваемого в этом случае структурными и функциональными особенностями поверхности углеродных наноглобул и в меньшей степени зависящего от состава предшественника палладия и условий формирования из него наночастиц. Это позволяет сделать вывод, что для приготовления катализаторов Pd/НГУ с необходимой дисперсностью и распределением наночастиц Pd предшественник может быть выбран с учётом неоднородности структуры и функциональных свойств поверхности НГУ.

В четвёртой главе обсуждены результаты изучения гидрирования ароматических нитросоединений в присутствии катализаторов Pd/НГУ. Гидрирование нитроаренов молекулярным водородом в присутствии металлических катализаторов является хорошо известным и распространённым способом получения соответствующих ароматических аминов (анилинов). Анализ современных публикаций показал, что задачи разработки

высокоселективных катализаторов и оптимизации условий процессов гидрирования нитроаренов не теряют актуальности. Можно полагать, что необходимость дальнейших глубоких исследований в этой области диктуется возрастающей потребностью в азотсодержащих соединениях, которые могут быть получены из нитроаренов при их каталитическом гидрировании (как замещённых анилинов, так и продуктов парциального восстановления), особенно если альтернативные способы синтеза таких соединений либо вовсе отсутствуют, либо вызывают затруднения или менее эффективны.

В настоящей работе катализаторы Pd/НГУ, различающиеся, как показано выше, по структуре и физико-химическим характеристикам, были изучены в практически значимых реакциях гидрирования нитроаренов молекулярным водородом. Основная задача состояла в выявлении характера влияния структурных особенностей выбранных разновидностей НГУ и условий формирования на их поверхности палладийсодержащих активных центров на каталитические свойства полученных композиций Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании нитроаренов с оценкой возможности практического (промышленного) применения результатов исследования.

Наиболее детально в работе изучено жидкофазное гидрирование этил-4-нитробензоата (ЭНБ). Данная реакция имеет важное практическое значение как атомно-экономичный способ синтеза этил-4-аминобензоата (ЭАБ), который применяется в медицине в качестве местного анестетика, известного под наименованиями бензокаин и анестезин, а также для получения других лекарственных препаратов [9]. Установлено, что в присутствии катализаторов Pd/НГУ гидрирование ЭНБ (в среде этанола, при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа) протекает в соответствии со схемой 1 через образование промежуточных этил-4-(гидроксиамино)бензоата (ЭГАБ), диэтил-4,4'-азоксидбензоата (ДАОД) и диэтил-4,4'-азодибензоата (ДАД).

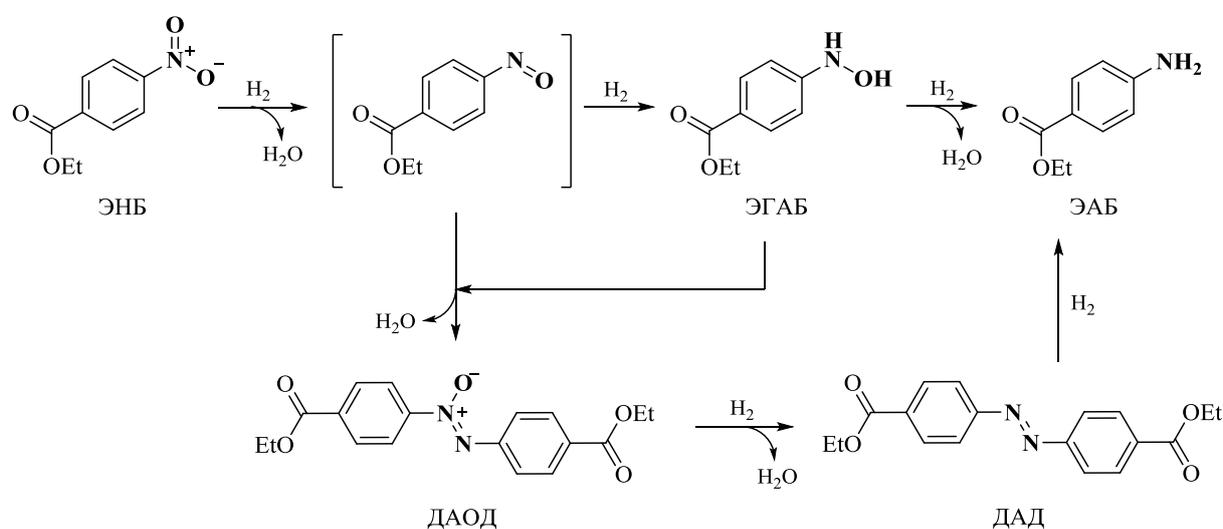


Схема 1 – Стадийность превращений в ходе гидрирования ЭНБ на катализаторах Pd/НГУ

Активность и селективность катализаторов в гидрировании ЭНБ зависят от разновидности НГУ, используемой в качестве носителя, и от химической природы предшественника палладия (табл. 5). Так, например, среди 1 %-ных катализаторов, приготовленных с использованием ХК Pd, высокую активность проявили образцы на основе НГУ марок Т900 и К354, для которых величина ТОФ по данным измерений скорости поглощения водорода превышала  $250 \text{ моль}(\text{H}_2) \cdot \text{моль}(\text{Pd}_s)^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  (табл. 5, эксперименты 1 и 9), тогда как для аналогичных образцов на основе П145 и П278-Э эта величина была менее  $82 \text{ моль}(\text{H}_2) \cdot \text{моль}(\text{Pd}_s)^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  (табл. 5, эксперименты 10 и 14).

Таблица 5 – Каталитические свойства образцов Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании ЭНБ

№ эксп.	Катализатор	Предшественник палладия	ТОФ, $\text{моль}(\text{H}_2) \times \text{моль}(\text{Pd}_s)^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	$X_{\text{ЭНБ}}$ , мол. % <sup>2)</sup>	$S$ , мол. % <sup>3)</sup>		
					ЭАБ	ЭГАБ	ДАОД
1	1 % Pd/Т900	ХК Pd <sup>II</sup>	253	>99	>99	0	0
2	1 % Pd/Т900	ПГК Pd <sup>II</sup>	383	>99	>99	0	0
3	1 % Pd/Т900	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	<116	75	67	23	9
4	1 % Pd/Т900	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	–	>99	78	12	8
5	2 % Pd/Т900	ХК Pd <sup>II</sup>	169	>99	>99	0	0
6	2 % Pd/Т900	ПГК Pd <sup>II</sup>	741	>99	>99	0	0
7	2 % Pd/Т900	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	<239	>99	>99	0	0
8	2 % Pd/Т900	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	–	>99	>99	0	0
9	1 % Pd/К354	ХК Pd <sup>II</sup>	333	>99	>99	0	0
10	1 % Pd/П145	ХК Pd <sup>II</sup>	<79	>99	96	1	2
11	1 % Pd/П145	ПГК Pd <sup>II</sup>	150	>99	>99	0	0
12	1 % Pd/П145	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	<132	>99	88	8	2
13	1 % Pd/П145	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	<208	>99	98	0	0
14	1 % Pd/П278-Э	ХК Pd <sup>II</sup>	<82	96	86	5	7
15	1 % Pd/П278-Э	ПГК Pd <sup>II</sup>	328	>99	>99	0	0
16	1 % Pd/П278-Э	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	<92	>99	89	5	4

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 50 мл EtOH (aq.), 0,500 г ЭНБ, 0,050 г катализатора, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа, продолжительность 1 ч.  
<sup>1)</sup> Значения ТОФ рассчитаны из данных измерений количества поглощённого водорода.  
<sup>2)</sup> Степень превращения ЭНБ по данным ГЖХ.  
<sup>3)</sup> Селективность образования ЭАБ, ЭГАБ и ДАОД (см. схему 1) по данным ГЖХ.

Катализаторы на основе Т900, синтезированные при нанесении ХК или ПГК Pd, обеспечили за 1 час гидрирования ЭНБ предельную селективность в образовании ЭАБ (>99 мол. %) и, кроме того, проявили высокую стабильность, сохраняя каталитические показатели на высоком уровне при многократном использовании (рис. 5). В целом полу-

ченные результаты позволяют рассматривать катализаторы 1 % Pd/T900 как весьма перспективные для применения в промышленном производстве ЭАБ гидрированием ЭНБ.

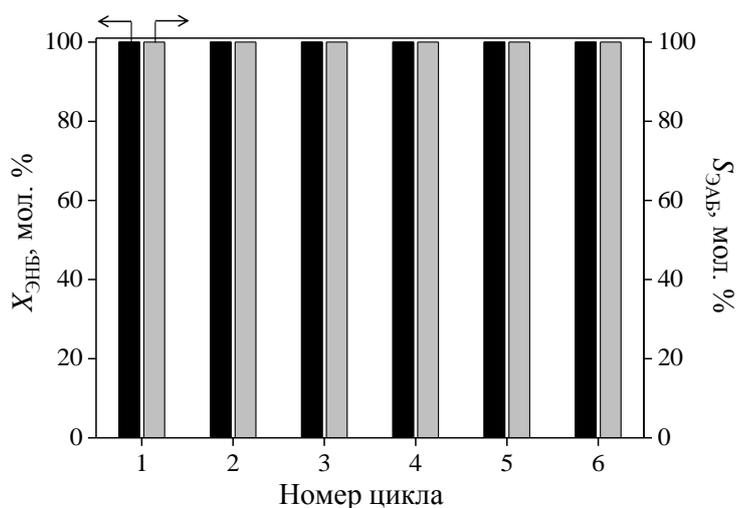


Рисунок 5 – Степень превращения ЭНБ ( $X_{ЭНБ}$ ) и селективность образования ЭАБ ( $S_{ЭАБ}$ ), достигаемые при многократном использовании катализатора 1 % Pd/T900 (получен при нанесении ПГК Pd) в гидрировании ЭНБ в среде этанола при 50 °С и 0,5 МПа

Катализаторы, приготовленные с использованием в качестве носителей печных марок П145 и П278-Э, заметно менее активны в гидрировании ЭНБ по сравнению с аналогичными (то есть полученными из одних и тех же предшественников палладия) образцами на основе Т900 и К354. Тем не менее в большинстве случаев они также обеспечили полное превращение ЭНБ, а их активность (TOF) и селективность зависели от химической природы предшественника палладия

и условий приготовления. Так, гидрирование в присутствии катализаторов, синтезированных из ПГК палладия, протекало с высокой скоростью до полного превращения субстрата с селективным образованием ЭАБ (табл. 5, эксперименты 11 и 15). Однако на катализаторах 1 % Pd/П145 и 1 % Pd/П278-Э, полученных при нанесении ХК палладия, ацетата палладия и комплекса палладия с dba, гидрирование ЭНБ происходило существенно медленнее, так что в реакционных смесях обнаружены продукты парциального гидрирования (табл. 5, эксперименты 10, 12, 13, 14, 16). Очевидно, что невысокая скорость каталитических превращений при гидрировании ЭНБ и её регулирование при варьировании состава предшественника палладия и условий приготовления катализаторов Pd/НГУ открывают возможность получения промежуточных продуктов. Так, после ряда экспериментов, в которых достигнута наибольшая селективность образования ДАОД, этот продукт был легко выделен из реакционных растворов. Данный результат может иметь практическое значение, поскольку ДАОД образует жидкие кристаллы смектического типа и поэтому представляет интерес для применения в соответствующих областях науки и техники, например, в фотонике.

При изучении влияния природы растворителя показано (рис. 6), что гидрирование ЭНБ в присутствии одного из катализаторов Pd/НГУ в среде спиртов протекает с высокой скоростью и приводит к полному и селективному превращению субстрата в ЭАБ. Однако применение неполярных и полярных апротонных растворителей не всегда

способствует достижению высоких каталитических показателей, особенно в случае *N,N*-диметилформамида (ДМФА), в среде которого превращения ЭНБ не происходило. Обнаруженные особенности влияния химической природы растворителя на скорость и степень превращения ЭНБ в присутствии катализатора Pd/НГУ близки описанным в литературе для других катализаторов Pd/C и других нитроаренов. Однако отсутствие выраженной микропористости у НГУ приводит к большему проявлению эффекта растворителя вследствие отсутствия блокировки каталитически активных центров, которая может происходить при использовании микропористых носителей и «сглаживать» эффекты растворителя.

В целом повышенная активность катализаторов, приготовленных при использовании термической разновидности Т900 в качестве носителя и ХК или ПГК Pd в качестве предшественников, может быть обусловлена как высокой дисперсностью наночастиц Pd в них (см. табл. 3), так и присущими носителю Т900 такими структурными характеристиками, которые обеспечивают большую доступность палладиевых центров реагирующим молекулам (доля «мёртвого» палладия понижена) и поэтому являются оптимальными для достижения высоких каталитических показателей. Частицы этого углеродного материала состоят главным образом из одиночных или малоагрегированных наноглобул, тогда как печные марки содержат агрегаты десятков и сотен наноглобул. В условиях жидкофазной реакции катализаторы на основе НГУ формируют суспензии, причём наименьший размер частиц этих суспензий определяется размерами агрегатов/агломератов наноглобул. Поэтому суспендированные в реакционном растворе частицы катализаторов на основе печных разновидностей НГУ имели внутреннюю пористость и выраженную «шероховатость» поверхности, а частицы суспендированных катализаторов Pd/Т900 являются сферическими с «гладкой» поверхностью. По причине этого различия, процессы адсорбции-

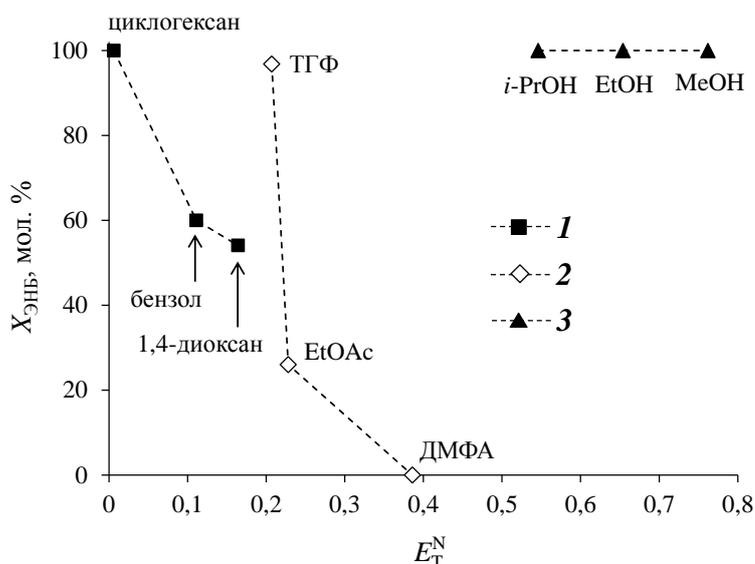


Рисунок 6 – Степень превращения ЭНБ ( $X_{ЭНБ}$ ), достигаемая за 1 час гидрирования на катализаторе 1 % Pd/П278-Э, полученном из ПГК Pd, в среде растворителей, которые различаются нормализованным параметром полярности Райхардта [10]: неполярные растворители,  $E_T^N = 0,006-0,16$  (1); полярные апротонные растворители,  $E_T^N = 0,21-0,39$  (2); полярные протонные растворители,  $E_T^N = 0,55-0,76$  (3); условия гидрирования: 1,000 г ЭНБ, 0,100 г катализатора, 50 °С, 0,5 МПа  $H_2$

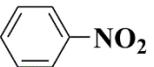
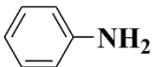
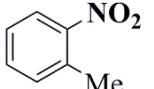
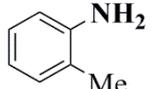
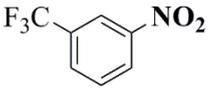
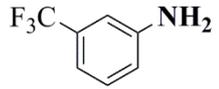
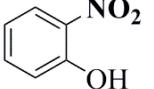
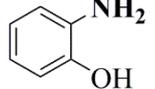
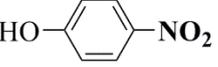
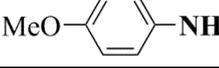
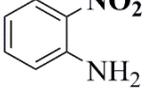
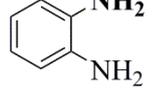
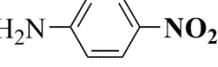
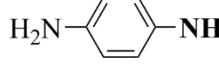
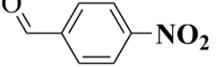
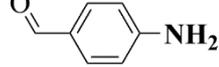
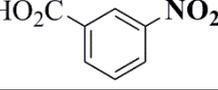
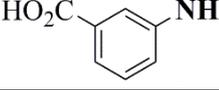
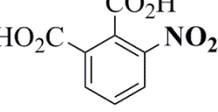
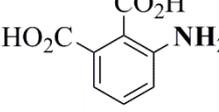
десорбции в случае Pd/T900 протекали быстрее, чем при использовании катализаторов Pd/П145, Pd/П278-Э, что благоприятствовало проявлению катализаторами на основе Т900 высоких показателей в жидкофазном гидрировании ЭНБ. Что касается катализатора 1 % Pd/К354, полученного при нанесении ХК палладия, то несмотря на меньшую по сравнению с активными катализаторами на основе Т900 доступность палладийсодержащих центров для молекул реагирующих соединений (более низкая дисперсность наночастиц Pd по данным импульсной хемосорбции СО, а также выраженная «шероховатость» поверхности К354, как и для печных разновидностей), его высокая активность в гидрировании ЭНБ, по-видимому, обусловлена присутствием на поверхности носителя К354 кислородсодержащих групп, концентрация которых, как показано выше, существенно больше, чем для других использованных разновидностей НГУ. В связи с вышеизложенным представляло интерес изучить влияние уменьшения концентрации кислородсодержащих групп на поверхности НГУ, которое происходит при термическом воздействии в инертной атмосфере (см. рис. 1), на каталитические свойства системы Pd/НГУ (на примере 1 % Pd/К354) в гидрировании ЭНБ. Результаты такого исследования показали, что предварительная термическая обработка НГУ позволяет изменять активность полученного на его основе палладиевого катализатора в реакции гидрирования ЭНБ, причём варьирование температуры такой обработки в довольно широких пределах приводит лишь к относительно небольшим изменениям активности катализатора Pd/НГУ в гидрировании ЭНБ. В связи с этим предварительную термическую обработку НГУ следует рассматривать как способ «тонкой настройки» каталитических свойств композиции Pd/НГУ, если необходимо регулировать гидрофобно-гидрофильные взаимодействия в системе катализатор – субстрат.

Катализаторы Pd/НГУ были сопоставлены по своим показателям в реакции гидрирования ЭНБ с аналогичными катализаторами, но приготовленными с использованием в качестве носителей УНТ и АУ. Катализатор на основе УНТ, содержащий 1 мас. % палладия и приготовленный из ХК палладия в тех же условиях гидрирования (50 °С, 0,5 МПа, 1 ч) обеспечил полное селективное превращение ЭНБ в ЭАБ, однако заметно уступал многим катализаторам 1 % Pd/НГУ по величине ТОФ (см. табл. 5), которая для него составила  $92 \text{ моль}(\text{H}_2) \cdot \text{моль}(\text{Pd}_s)^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Аналогичный катализатор на основе АУ, 1 % Pd/АУ, демонстрировал в тех же условиях реакции ещё более низкие показатели, чем большинство образцов 1 % Pd/НГУ: гидрирование ЭНБ протекало с очень низкой скоростью, и несмотря на полное превращение ЭНБ селективность образования ЭАБ не достигла предельного значения, а составила 96 мол. %.

Один из катализаторов Pd/НГУ, который проявил высокую активность в гидрировании ЭНБ до ЭАБ, а именно образец 1 % Pd/П278-Э, полученный из ПГК Pd (табл. 5),

был исследован также в гидрировании других нитроаренов до соответствующих анилинов. Согласно полученным результатам (табл. 6) большинство субстратов полностью превращались в мягких условиях реакции (50 °С, 0,5 МПа) в течение 1 часа. Во многих случаях при наличии в исходных молекулах реакционноспособных функциональных групп побочные реакции с их участием не происходили и достигалась высокая селективность (>99 мол. %) в образовании целевых анилинов.

Таблица 6 – Результаты гидрирования различных ароматических нитросоединений в присутствии катализатора 1 % Pd/П278-Э, приготовленного из ПГК палладия

№ эксп.	Гидрируемое нитросоединение	Продукт гидрирования	$r_{\text{H}_2}$ , мкмоль(Н <sub>2</sub> )·мин <sup>-1</sup> )	X, мол. % <sup>2)</sup>	S, мол. % <sup>3)</sup>
1			2036	>99	>99
2			814	>99	>99
3			843	>99	>99
4			1186	>99	>99
5			<134	95	>99
6			1632	>99	>99
7			490	>99	>99
8			570	>99	>99
9			459	>99	74
10			1040	>99	>99
11			494	>99	>99

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 100 мл EtOH (aq.), 1,000 г нитросоединения, 0,100 г катализатора, 50 °С, 0,5 МПа Н<sub>2</sub>, 1 ч.

<sup>1)</sup> Скорость гидрирования  $r_{\text{H}_2}$  рассчитана по данным измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента.

<sup>2)</sup> Степень превращения нитросоединения через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ.

<sup>3)</sup> Селективность по продукту гидрирования через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ.

Результаты каталитических экспериментов свидетельствуют также о том, что скорость гидрирования существенно зависит от структуры гидрируемого нитроарена, а именно от природы заместителя в его молекуле. Обычно выявление и анализ электронных эффектов заместителей для гетерогенных каталитических систем затруднены из-за адсорбционных явлений, неоднородности в распределении и природе активных центров, возможных пространственных (стерических) эффектов, что особенно выражено при использовании катализаторов на основе микропористых носителей и приводит к искажению выявляемых зависимостей. В настоящей работе, благодаря использованию катализатора Pd/НГУ, который характеризуется доступностью и повышенной однородностью активных центров, а также почти полным отсутствием микропор, затрудняющих доступ реагирующих молекул к активным центрам, удалось выявить некоторые частные случаи влияния заместителей на скорость гидрирования ароматических нитросоединений.

Таким образом, полученные результаты ясно демонстрируют высокую эффективность катализаторов Pd/НГУ в гидрировании не только ЭНБ, но и других замещённых ароматических нитросоединений, обеспечивая в большинстве случаев полное превращение субстрата при довольно мягких условиях реакции и предельную селективность в образовании соответствующего амина даже при наличии в молекуле гидрируемого нитросоединения реакционноспособных функциональных групп. Судя по всему, высокие каталитические показатели системы Pd/НГУ достигаются благодаря почти полному отсутствию микропор у использованных носителей и вследствие этого повышенной доступности каталитически активных центров. Поэтому в ходе гидрирования нитросоединения активные центры не блокируются промежуточными продуктами, которые образуются по конденсационному маршруту (см. схему 1), и реакция протекает селективно до амина.

**Пятая глава** посвящена обсуждению результатов изучения катализаторов Pd/НГУ в практически значимых реакциях селективного гидрирования бензальдегида и фурфуrolа. Основная задача состояла в выявлении особенностей катализаторов Pd/НГУ в гидрировании указанных ароматических альдегидов в сравнении с аналогичными палладиевыми катализаторами на основе УНТ – углеродного материала, часто применяемого в научных исследованиях для приготовления катализаторов гидрирования. Регулирование каталитических показателей осуществлялось при варьировании условий гидрирования (природы растворителя, температуры, давления водорода), а также модифицированием катализаторов при добавлении второго активного металла – рутения.

Каталитическое гидрирование бензальдегида, используемое для получения бензилового спирта (БС), часто сопровождается гидрогенолизом связи С–О, что приводит к образованию толуола и снижению селективности по целевому БС (схема 2).

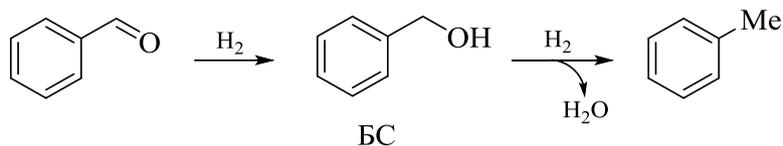


Схема 2 – Превращения, протекающие при гидрировании бензальдегида

В настоящей работе показано, что палладиевые катализаторы, полученные с использованием в качестве носителя печной разновидности П278-Э и ХК Pd как предшественника палладия, проявили высокую активность в жидкофазном гидрировании бензальдегида (в среде EtOH, при 40 °С, 0,5 МПа). Так, в присутствии катализатора 1,5 % Pd/П278-Э достигнуто почти полное превращение бензальдегида, тогда как в тех же условиях при использовании аналогичного образца на основе УНТ, степень превращения составляла лишь 32 мол. % (табл. 7). В то же время, катализатор 1,5 % Pd/П278-Э не проявлял высокой селективности по БС (42 мол. %) вследствие дальнейшего гидрирования последнего до толуола.

Таблица 7 – Результаты изучения палладиевых, рутениевых и палладий-рутениевых катализаторов на основе носителей П278-Э и УНТ методами импульсной хемосорбции монооксида углерода, ПЭМ и РФЭС, а также достигнутые показатели в реакции гидрирования бензальдегида

Катализатор	$D_M$ <sup>1)</sup>	$\bar{d}_{M,vs, nm}$ <sup>2)</sup>	Pd <sup>0</sup> :Pd <sup>δ+</sup> <sup>3)</sup>	X, мол. % <sup>4)</sup>	S, мол. % <sup>5)</sup>			
					БС	Толуол	ДЭМБ	ЭМБ
1,5 % Pd/П278-Э	0,16	2,1	1,3	>99	42	52	0	5
1Pd-1Ru/П278-Э	0,79	1,4	1,1	>99	86	10	0	3
2Pd-5Ru/П278-Э	0,69	0,9	Нет данных	>99	90	8	0	2
1,5 % Ru/П278-Э	0,62	1,4	–	43	44	<1	50	0
1,5 % Pd/УНТ	0,36	3,3	1,0	32	83	<1	13	1
1Pd-1Ru/УНТ	0,54	2,0	0,7	>99	42	56	0	2
2Pd-5Ru/УНТ	0,43	2,1	Нет данных	>99	57	40	0	2
1,5 % Ru/УНТ	0,30	2,1	–	40	81	<1	18	0

<sup>1)</sup> Дисперсность нанесённых металлов М (Pd, Ru, PdRu), рассчитанная из данных хемосорбции СО.  
<sup>2)</sup> Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц металла М (Pd, Ru, PdRu), рассчитанный из данных ПЭМ.  
<sup>3)</sup> Атомное отношение металлической и электронодефицитных форм палладия в палладийсодержащих катализаторах по данным РФЭС.  
<sup>4)</sup> Степень превращения бензальдегида через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ.  
<sup>5)</sup> Селективность образования БС, толуола и продуктов взаимодействия с этанолом – (диэтоксиметил)бензола (ДЭМБ) и (этоксиметил)бензола (ЭМБ) – через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ.

С целью минимизации нежелательной гидродеоксигенации БС было проведено модифицирование палладия рутением и исследование биметаллических катализаторов PdRu/С, приготовленных с использованием тех же носителей (П278-Э и УНТ) и хлорид-

ных предшественников при двух значениях мольного отношения  $n_{Pd}:n_{Ru} = 1$  и  $0,4$  и суммарном содержании металлов как в монометаллических катализаторах ( $\sim 1,5$  мас. %). С помощью методов ТПВ, ПЭМ и РФЭС было показано (табл. 7, рис. 7), что в биметаллических катализаторах атомы металлов образуют высокодисперсные наночастицы палладий-рутениевого сплава с повышенной долей электронодефицитных форм палладия.

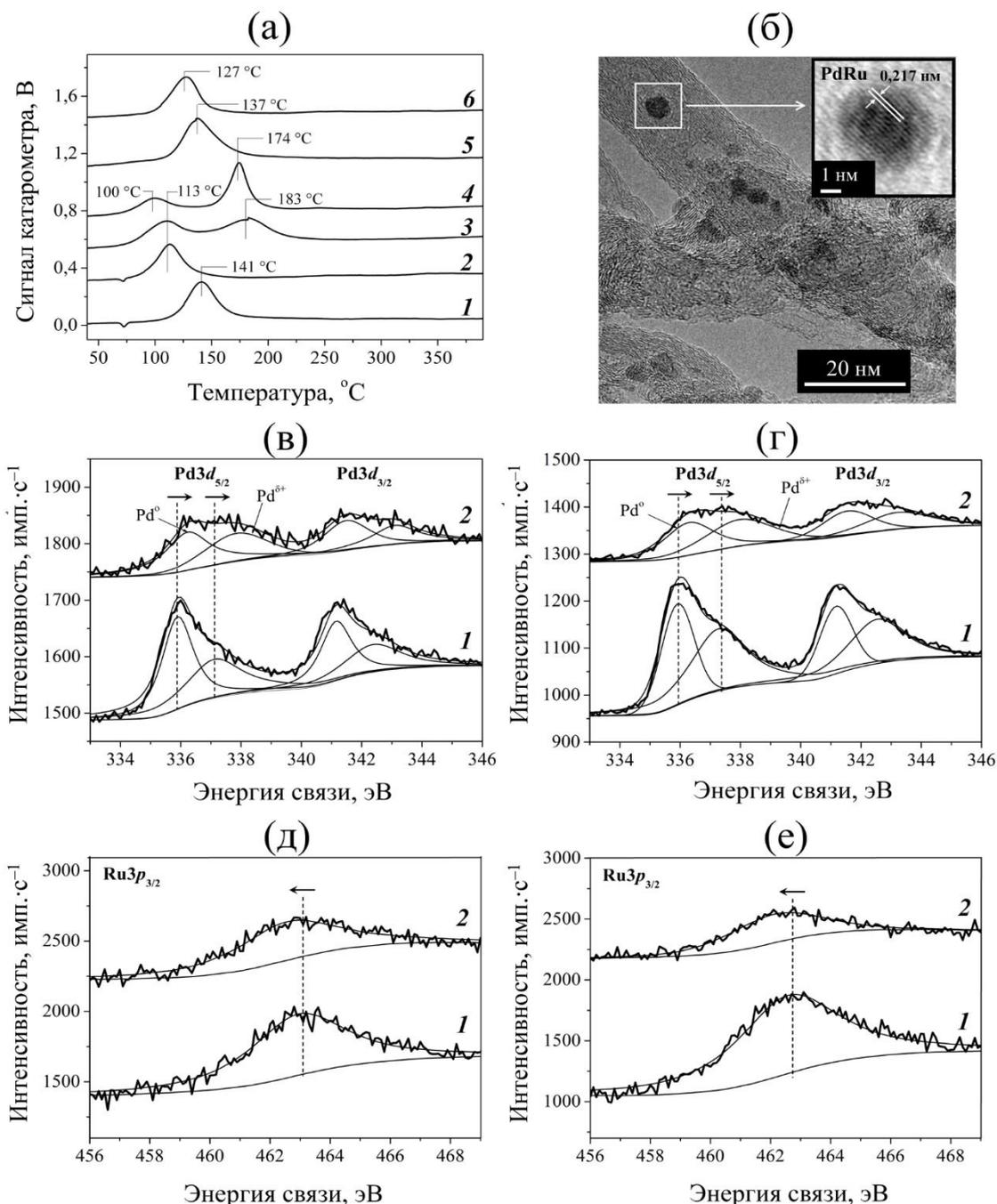


Рисунок 7 – Результаты изучения Pd-, Ru- и PdRu-катализаторов на основе носителей П278-Э и УНТ методами ТПВ, ПЭМ и РФЭС: (а) ТПВ-профили ХК Pd и Ru в образцах 1,5 % Pd/П278-Э (1), 1,5 % Pd/УНТ (2), 1,5 % Ru/П278-Э (3), 1,5 % Ru/УНТ (4), 1Pd-1Ru/П278-Э (5), 1Pd-1Ru/УНТ (6); (б) снимок ПЭМ катализатора 1Pd-1Ru/УНТ и изображение одной из наночастиц при высоком разрешении; (в) РФЭС-спектры Pd3d катализаторов 1,5 % Pd/П278-Э (1) и 1Pd-1Ru/П278-Э (2); (г) РФЭС-спектры Pd3d катализаторов 1,5 % Pd/УНТ (1) и 1Pd-1Ru/УНТ (2); (д) РФЭС-спектры Ru3p3/2 катализаторов 1,5 % Ru(ХК)/П278-Э (1) и 1Pd-1Ru(ХК)/П278-Э (2); (е) РФЭС-спектры Ru3p3/2 катализаторов 1,5 % Ru(ХК)/УНТ (1) и 1Pd-1Ru(ХК)/УНТ (2)

Полученные результаты ясно демонстрируют синергический эффект, который проявляет биметаллическая палладий-рутениевая система на основе носителя П278-Э, обеспечивая значительно более высокие показатели в гидрировании бензальдегида по сравнению с соответствующими монометаллическими палладиевыми и рутениевыми катализаторами. Этот эффект, по-видимому, обусловлен взаимодействием нанесённых металлов между собой, что приводит, во-первых, к возрастанию дисперсности и, соответственно, доли доступных активных центров и, во-вторых, к такому изменению электронного состояния нанесённых металлов, благодаря которому облегчаются процессы активации молекул водорода и бензальдегида на поверхности катализатора. Кроме того, один из биметаллических катализаторов, 2Pd-5Ru/П278-Э, выгодно отличался не только от монометаллических Pd/П278-Э и Ru/П278-Э, но и от палладий-рутениевых катализаторов на основе УНТ, своей очень высокой селективностью в образовании БС, что можно объяснить повышенной концентрацией кислородсодержащих групп на поверхности П278-Э (по сравнению с УНТ), которые стабилизируют ионные состояния палладия, не проявляющие активности в гидрогенолизе связи С–О.

При каталитическом гидрировании фурфурола задача достижения высокой селективности является более сложной, чем в случае гидрирования бензальдегида, поскольку присоединение водорода может происходить как к альдегидной группе, так и к связям С=C фуранового цикла (схема 3). Кроме того, при гидрировании фурфурола возможно раскрытие фуранового цикла, протекающее особенно интенсивно при повышенных температурах с участием растворителей [11].

В настоящей работе было показано, что катализаторы Pd/НГУ (в качестве носителей использованы печные разновидности П145 и П278-Э) проявляют высокие показатели в гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта (ФС) в мягких условиях (растворитель Н<sub>2</sub>O, температура 50 °С, давление водорода 0,5–3,0 МПа), превосходя аналогичные палладие-

вые системы на основе УНТ. Все катализаторы были приготовлены при пропитке выбранных углеродных носителей водными растворами ХК палладия с последующей высокотемпературной восстановительной обработкой в потоке водорода. Гидрирование фурфурола в водном растворе при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа в присутствии катализатора 1,5 % Pd/П278-Э позволило получить ФС с 99%-ной селективностью, тогда как образец 1,5 % Pd/УНТ оказался неактивным в тех же условиях ре-

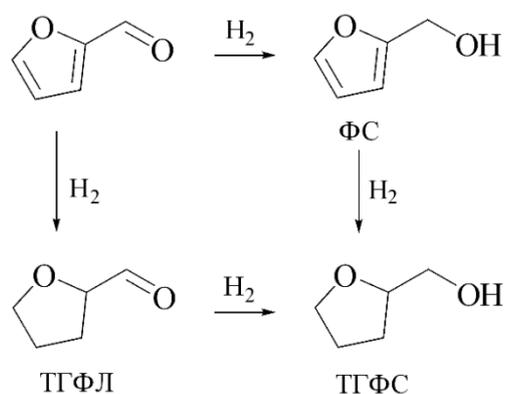


Схема 3 – Превращения, протекающие в ходе гидрирования фурфурола

акции (табл. 8). При использовании обоих катализаторов с увеличением давления до 2,0 МПа возрастала степень превращения фурфурола, но сохранялась высокая селективность в направлении ФС. При этом величина ТОФ для катализатора на основе УНТ была более чем в 5 раз меньше, чем для образца 1,5 % Pd/П278-Э. Дальнейшее повышение давления (3,0 МПа) приводило к увеличению не только степени превращения фурфурола, но и селективности образования продуктов присоединения водорода по С=С-связям фуранового цикла – тетрагидрофурфуrolа (ТГФЛ) и тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС). При этом образец, полученный при использовании НГУ (П145), обладал более высокой активностью и обеспечивал повышенную селективность образования ФС по сравнению с катализатором на основе УНТ.

Таблица 8 – Показатели аквафазного гидрирования фурфурола, достигнутые в присутствии катализаторов Pd/НГУ и Pd/УНТ при температуре 50 °С и различном давлении водорода

Катализатор	$p(\text{H}_2)$ , МПа <sup>1)</sup>	ТОФ, моль(Н <sub>2</sub> )× ×моль(Pd <sub>s</sub> ) <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> <sup>2)</sup>	X, мол. % <sup>3)</sup>	S, мол. % <sup>4)</sup>		
				ФС	ТГФС	ТГФЛ
1,5 % Pd/П278-Э	0,5	32	29	99	<1	0
1,5 % Pd/УНТ	0,5	0	0	–	–	–
1,5 % Pd/П278-Э	2,0	53	46	98	<1	0
1,5 % Pd/УНТ	2,0	10	40	97	<1	0
1 % Pd/П145	3,0	52	71	85	6	5
1 % Pd/УНТ	3,0	25	52	70	11	13

<sup>1)</sup> Давление водорода в процессе гидрирования.  
<sup>2)</sup> Значения ТОФ рассчитаны из результатов измерений количества поглощённого водорода.  
<sup>3)</sup> Степень превращения фурфурола, рассчитанная из данных ГЖХ.  
<sup>4)</sup> Селективность образования продуктов гидрирования фурфурола (см. схему 3) по данным ГЖХ.

При сравнительном изучении катализаторов 1,5 % Pd/УНТ и 1,5 % Pd/П278-Э было установлено, что одной из причин заметной разницы их свойств в гидрировании фурфурола может являться их различие в дисперсности наночастиц Pd. Так, катализатор 1,5 % Pd/П278-Э, обладающий более высокой активностью по сравнению с образцом 1,5 % Pd/УНТ, содержал менее дисперсные наночастицы Pd (см. табл. 7), на которых, из-за наличия плоских Pd(111)-структур, фурфурол адсорбируется преимущественно с участием связей С=О, а не С=С-связями фуранового цикла, требующих для своей координации ступенчатые структуры и более жёсткие (из-за ароматичности кольца) условия гидрирования.

Известно, что при гидрировании фурфурола в водных растворах при определённых условиях вода может вступать в гидролитические реакции раскрытия и перегруппировки фуранового цикла [11]. В настоящей работе при использовании метода изотопной метки

было надёжно установлено, что при аквафазном гидрировании фурфурола на катализаторах Pd/C в гидротермальных условиях ( $>150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $>1\text{ МПа}$ ) вода, участвуя как дополнительный субстрат, вызывает раскрытие фуранового цикла с последующими превращениями преимущественно по двум маршрутам (схема 4). Один из них включает превращение ФС в 4-гидроциклопент-2-ен-1-он (перегруппировка Пианкателли) с последующим гидрированием этого продукта до циклопентанона (ЦПН) или, в более жёстких условиях и при использовании биметаллических катализаторов PdRu/C, до циклопентанола. Другой маршрут также начинается с раскрытия фуранового цикла в молекуле ФС, но вместо последующей циклизации один из интермедиатов присоединяет водород по C=C-связи и в результате дальнейших превращений образуется 4-оксопентаналь (ОП), а при его гидрировании – 5-гидроксипентан-2-он (ГПН) и 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ).

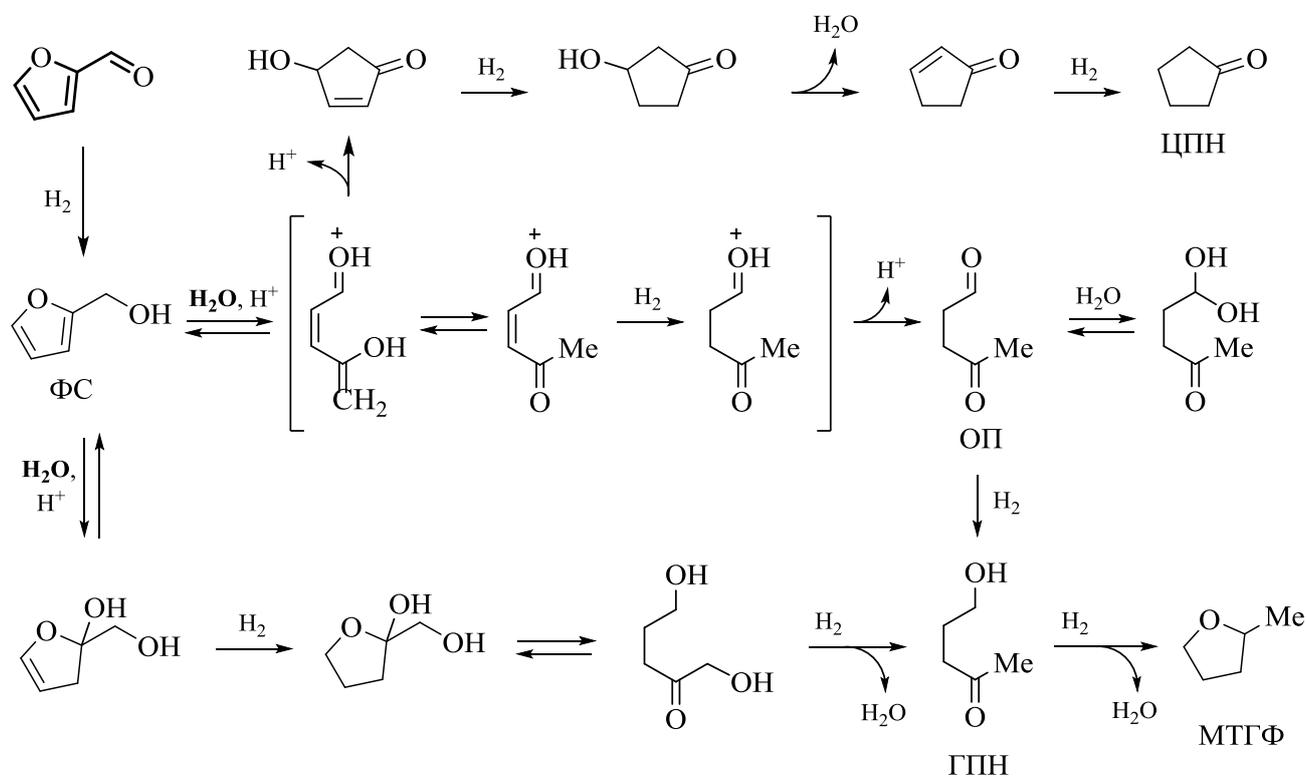


Схема 4 – Стадийность превращений в процессе аквафазного гидрирования фурфурола в гидротермальных условиях в присутствии катализаторов Pd/C

При изучении различных катализаторов Pd/C в гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3,0\text{ МПа}$ ,  $1\text{ ч}$ ) было показано, что достигаемые в реакции показатели существенно зависят от природы углеродного носителя. Среди катализаторов  $1\text{ \% Pd/НГУ}$  образцы, полученные при использовании хлоридного предшественника Pd и носителей T900 и K354, демонстрировали наибольшие значения TOF (более  $346\text{ моль}(\text{H}_2)\cdot\text{моль}(\text{Pd}_s)^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и обеспечили почти полное превращение фурфурола. Образец  $1\text{ \% Pd/П278-Э}$  оказался менее активным (величина TOF почти в 2 раза меньше), а степень

превращения фурфурола в его присутствии составила 72 мол. %. Наибольшая разница между катализаторами Pd/НГУ и Pd/УНТ заключалась в достигаемой ими селективности по различным направлениям превращений с участием воды: все катализаторы на основе НГУ демонстрировали повышенную селективность в направлении образования ОП и

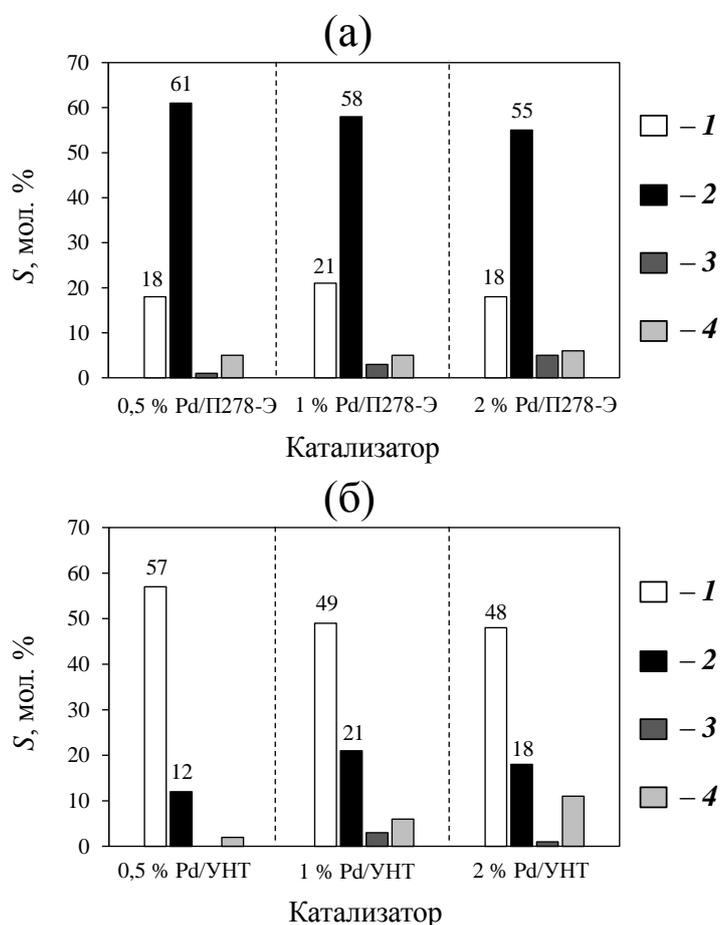


Рисунок 8 – Селективности  $S$  образования ЦПН (1), ОП (2), ГПН (3) и МТГФ (4), достигнутые за 1 час аквафазного гидрирования фурфурола при температуре 150 °С и общем давлении 3,0 МПа в присутствии палладиевых катализаторов, полученных с использованием носителей П278-Э (а) и УНТ (б) и различающихся содержанием палладия

ГПН, тогда как в присутствии Pd/УНТ основным продуктом гидрирования фурфурола был ЦПН, причём эта разница сохранялась и для катализаторов с различным содержанием палладия (рис. 8).

Для участия воды в каталитических реакциях раскрытия и перегруппировки фуранового цикла необходимы кислотные центры. В катализаторах Pd/С такими центрами могут быть некоторые кислородсодержащие группы углеродного носителя. Все использованные в работе разновидности НГУ содержали функциональные группы кислотного характера. Отдельное исследование физико-химических свойств использованного образца УНТ показало, что концентрация функциональных групп на его поверхности чрезвычайно низка даже по сравнению с термической разновидностью НГУ марки Т900. По-

видимому, по этой причине, а также из-за более низкой дисперсности наночастиц палладия в образцах Pd/НГУ по сравнению с Pd/УНТ наблюдались различия в величинах селективности между системой Pd/УНТ с одной стороны и Pd/НГУ с другой. В связи с вышеизложенным представляло интерес изучить влияние изменения в составе функционального покрова поверхности НГУ, которое происходит при термическом воздействии в инертной атмосфере, на каталитические свойства системы Pd/НГУ (на примере 1 % Pd/К354) в гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях (H<sub>2</sub>O, 150 °С, 3,0 МПа, 1 ч). Результаты такого исследования показали, что предварительная термическая обработка углеродно-

го носителя в диапазоне температур 300–900 °С, вызывая снижение концентрации на его поверхности функциональных групп кислотного характера (см. рис. 1б), приводит к уменьшению активности катализатора и увеличению разницы в селективностях по параллельным маршрутам превращений: селективность образования ЦПН снижается от 32 до 20 мол. %, а селективность образования ОП возрастает от 40 до 53 мол. %.

Отдельно в работе было исследовано влияние химической природы растворителя на скорость и другие показатели гидрирования фурфурола в присутствии одного из катализаторов Pd/НГУ. Так, было показано, что гидрирование фурфурола на катализаторе 5 % Pd/П278-Э (получен из ХК Pd) при температуре 150 °С и давлении 3,0 МПа в среде одноатомных спиртов приводит к преимущественному образованию алкилфуриловых эфиров, а гидрирование в растворах ароматических углеводородов, 1,4-диоксана и особенно этилацетата и ДМФА позволяет достичь высокой селективности по ФС (рис. 9). Например, в среде ДМФА она составила 92 мол. %, хотя скорость гидрирования и степень превращения фурфурола были невысокими. Полученные в работе зависимости между каталитическими показателями и полярностью растворителя демонстрируют важность учёта эффектов сольватации реагирующих соединений и каталитически активного компонента в жидкофазных реакциях и представляются полезными при проведении дальнейшего глубокого изучения особенностей механизма каталитических превращений фурфурола, а также при оптимизации условий его селективного гидрирования в жидкой фазе в направлении образования необходимых продуктов. Следует отметить, что, как и при изучении гидрирования ЭНБ (см. рис. б), эти закономерности влияния природы растворителя на скорость и направления превращений фурфурола удалось выявить благодаря глобулярной морфологии использованного в работе носителя и почти полному отсутствию у него микропор, которые, как правило, «сглаживают» эффект растворителя.

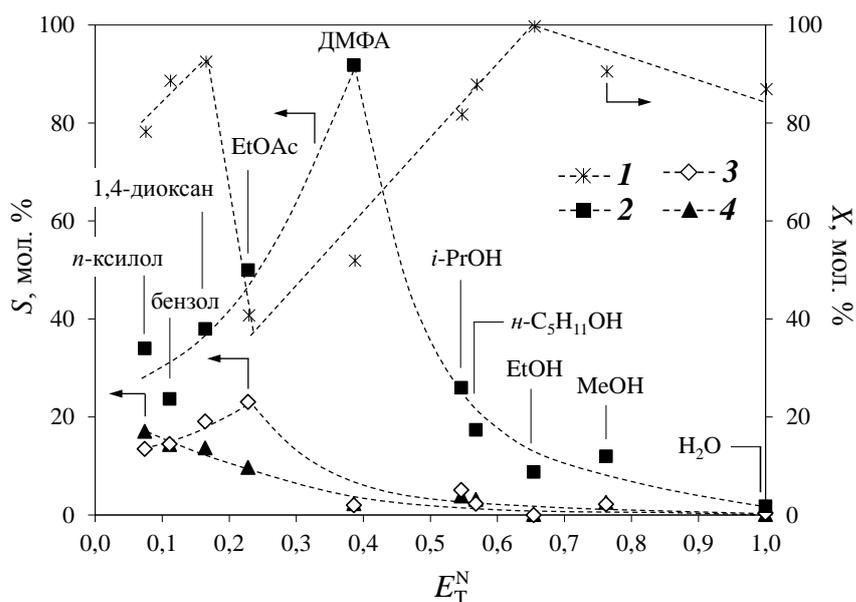


Рисунок 9 – Зависимости степени превращения фурфурола  $X$  (1) и селективности  $S$  образования ФС (2), МФ (3), ТГФС (4) от нормализованного параметра полярности Райхардта [10] для растворителей, использованных в гидрировании фурфурола на катализаторе 5 % Pd/П278-Э

Полученные в работе зависимости между каталитическими показателями и полярностью растворителя демонстрируют важность учёта эффектов сольватации реагирующих соединений и каталитически активного компонента в жидкофазных реакциях и представляются полезными при проведении дальнейшего глубокого изучения особенностей механизма каталитических превращений фурфурола, а также при оптимизации условий его селективного гидрирования в жидкой фазе в направлении образования необходимых продуктов. Следует отметить, что, как и при изучении гидрирования ЭНБ (см. рис. б), эти закономерности влияния природы растворителя на скорость и направления превращений фурфурола удалось выявить благодаря глобулярной морфологии использованного в работе носителя и почти полному отсутствию у него микропор, которые, как правило, «сглаживают» эффект растворителя.

В целом результаты, полученные при изучении катализаторов Pd/НГУ в гидрировании фурфурола, представляют интерес как с теоретической точки зрения для дальнейшего развития каталитической химии фурановых соединений, так и в практическом плане при разработке новых каталитических технологий производства востребованных органических продуктов из возобновляемого сырья.

**Шестая глава** посвящена изучению катализаторов Pd/НГУ в реакциях гидрирования различных функционализированных алкенов. Гидрирование связи С=С в органических соединениях в присутствии нанесённых палладиевых катализаторов является хорошо изученной и, можно полагать, наиболее распространённой реакцией гидрирования, применяемой в органическом синтезе. Кроме того, данная реакция нередко используется как модельная при изучении влияния структуры нанесённого металлического катализатора на его активность/селективность.

В настоящей работе катализаторы Pd/НГУ были исследованы в гидрировании диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцината (ДПС) – функционализированного алкена, имеющего стерически затруднённые двойные связи. Каталитическое гидрирование ДПС может иметь важное практическое значение как простой атом-экономичный способ синтеза диэтил-2,3-диизопропилсукцината (ДИПС), который рассматривается в качестве эффективного стереорегулирующего компонента титан-магниевых катализаторов полимеризации олефинов, например, в производстве изотактического полипропилена [12]. Трудность осуществления гидрирования ДПС обусловлена тем, что связи С=С в молекулах этого соединения расположены в труднодоступных (стерически затруднённых) позициях. Выявленные на предыдущих этапах работы особенности строения НГУ и палладиевых катализаторов на основе данного углеродного материала позволили предположить, что благодаря глобулярной морфологии и почти полному отсутствию микропор у НГУ наночастицы палладия на поверхности углеродных наноглобул будут доступными для адсорбции и активации молекул ДПС. Действительно, в работе установлено, что в среде этилового спирта при температуре 150 °С и общем давлении 5,0 МПа катализаторы 5 % Pd/НГУ (приготовлены при нанесении ЖК палладия на НГУ марок П278-Э, Т900 и К354) проявляют заметную активность в гидрировании ДПС. В ходе гидрирования сначала образуется промежуточный диэтил-2,3-диизопропилбут-2-ен-1,4-диоат (ДИБ), который при дальнейшем гидрировании превращается в ДИПС, представленный в виде оптически неактивной мезоформы, *мезо*-ДИПС, и рацемата энантиомеров, *рац*-ДИПС (схема 5). При этом селективность образования *рац*-ДИПС в 2–3 раза выше селективности по *мезо*-ДИПС (табл. 9).

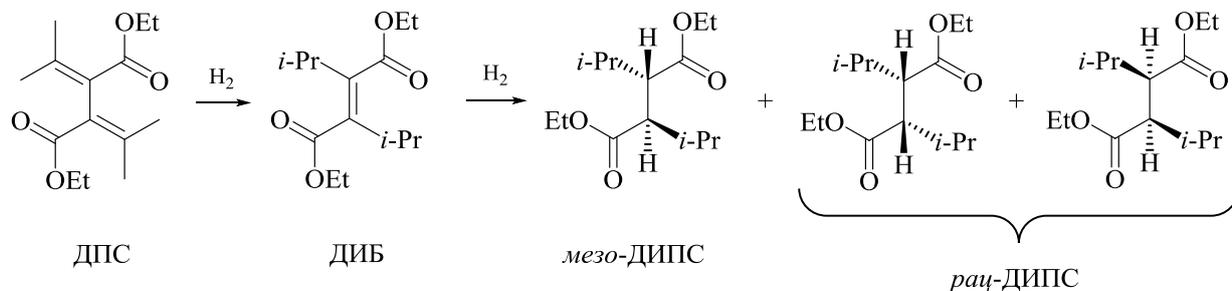


Схема 5 – Превращения, протекающие при гидрировании ДПС на катализаторах Pd/НГУ

Таблица 9 – Результаты гидрирования ДПС в присутствии катализаторов 5 % Pd/НГУ

Катализатор	$X_{\text{ДПС}}$ , мол. % <sup>1)</sup>	$S$ , мол. % <sup>2)</sup>			
		ДИБ	<i>мезо</i> -ДИПС	<i>рац</i> -ДИПС	н/и
5 % Pd/T900	19	13	6	16	65
5 % Pd/П278-Э	31	2	17	38	43
5 % Pd/К354	50	12	16	48	24

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 50 мл EtOH (aq.), 1,000 г ДПС, 0,500 г катализатора, температура 150 °С, общее давление 5,0 МПа, продолжительность 5 ч.

<sup>1)</sup> Степень превращения ДПС через 5 часов (по данным ГЖХ).

<sup>2)</sup> Селективность по продуктам гидрирования (см. схему 5) через 5 часов (по данным ГЖХ); н/и – неидентифицированные продукты.

Степень превращения ДПС и селективность образования ДИПС существенно возрастают в ряду катализаторов: 5 % Pd/T900 < 5 % Pd/П278-Э < 5 % Pd/К354. Обращает на себя внимание тот факт, что концентрация кислородсодержащих групп кислотного характера увеличивается в таком же порядке использованных носителей: T900 < П278-Э < К354 (см. табл. 1). Термодинамические расчёты и дополнительные эксперименты позволили заключить, что увеличение степени превращения субстрата с ростом концентрации кислородсодержащих групп на поверхности НГУ связано с повышением в том же направлении полярности углеродной поверхности, обусловленной наличием таких групп, как фенольные, лактонные и карбоксильные. Эти полярные группы на поверхности углеродного носителя способствуют адсорбции и активации молекул гидрируемого соединения, в частности, посредством образования водородных связей, что может облегчать дальнейшее присоединение хемосорбированного водорода к кратным связям субстрата. Кроме того, в процессе гидрирования фенольные и карбоксильные группы НГУ могут вместе с молекулами растворителя – этилового спирта – участвовать в спилловере водорода, способствуя тем самым достижению высокой скорости каталитических превращений.

Таким образом, на примере ДПС показано, что катализаторы Pd/НГУ проявляют заметную активность в гидрировании алкена с труднодоступными двойными связями. Это достигается, с одной стороны, благодаря глобулярной морфологии носителя и от-

существованию у него микропор, что обеспечивает доступность палладийсодержащих активных центров для адсорбции и активации молекул субстрата (то есть доля «мёртвого» палладия, не участвующего в каталитических превращениях, оказывается сниженной), а, с другой стороны, вследствие наличия на поверхности НГУ полярных кислородсодержащих групп, которые интенсифицируют каталитические превращения, по-видимому, участвуя в адсорбционно-десорбционных равновесиях и процессах переноса водорода. Хотя катализаторы Pd/НГУ и не обеспечили полного превращения ДПС и высокого выхода ДИПС, тем не менее можно заключить, что они обладают высоким потенциалом при дальнейшей разработке процесса гидрирования ДПС – перспективного способа синтеза ДИПС, – а полученные результаты полезны для развития подходов к гидрированию функционализированных алкенов со стерически затруднёнными С=C-связями.

В настоящей работе катализаторы Pd/НГУ также были изучены в реакциях гидрирования других функционализированных алкенов – O-, S-, N-виниловых производных различного строения: [(винилокси)метил]бензола (ВМБ), 4-[(винилокси)метил]-циклогекс-1-ена (ВМЦ), 2-[(винилокси)метил]-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ена (ВДБ), 1-(винилтио)додекана (ВТД) и 9-винил-9H-карбазола (ВК) (схема 6).

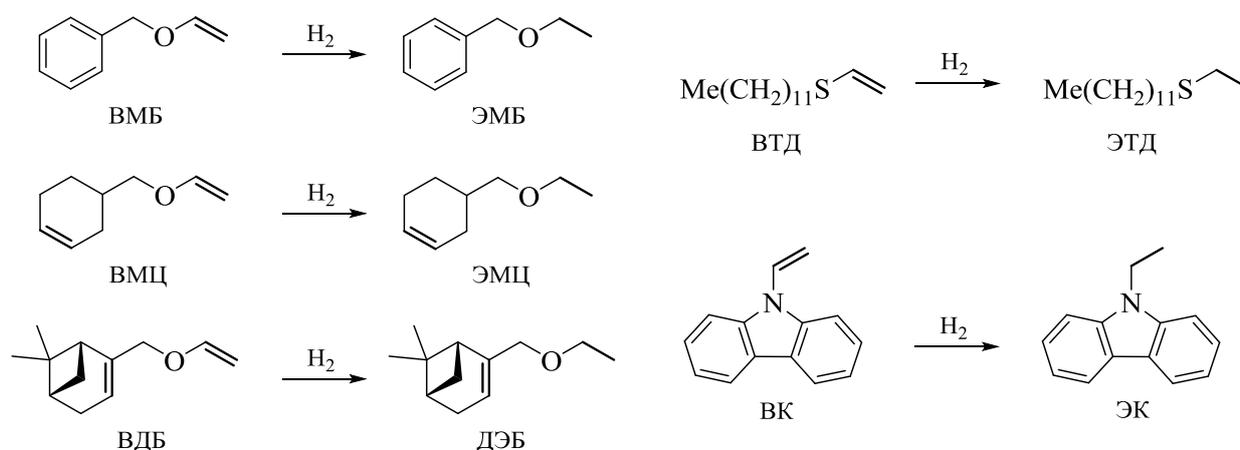


Схема 6 – Гидрирование выбранных для изучения O-, S-, N-виниловых производных молекулярным водородом до соответствующих этиловых производных

Задача состояла в исследовании влияния природы углеродного носителя (УНТ и разновидности НГУ) с акцентом на особенности НГУ, а также условий приготовления катализаторов Pd/C, задаваемых химической природой предшественника палладия, на достигаемые ими показатели в реакциях жидкофазного гидрирования выбранных O-, S- и N-виниловых производных. Следует отметить, что указанные субстраты могут легко подвергаться гидрогенолизу по связям углерод-гетероатом с образованием продуктов, обладающих в том числе отравляющим эффектом по отношению к палладиевым каталитически активным центрам. В связи с этим особое внимание в работе было уделено

оценке стабильности системы Pd/НГУ в условиях жидкофазного гидрирования O-, S- и N-виниловых производных, причём для решения этой задачи использованы различные методические подходы. Для приготовления катализаторов, содержащих 2 мас. % Pd, в качестве носителей были использованы НГУ марок П278-Э и Т900, а также УНТ для сравнения. Согласно результатам, полученным при гидрировании винилового эфира ВМБ в среде метанола при комнатной температуре и давлении водорода 1,0 МПа, в присутствии катализаторов на основе носителей УНТ и П278-Э за 2 часа достигалось полное превращение субстрата, причём помимо (этоксиметил)бензола (ЭМБ) в реакционных растворах были обнаружены БС и 1,1-диметоксиэтан (ДМЭ). Дополнительные эксперименты позволили установить, что в выбранных условиях гидрирование ВМБ сопровождается взаимодействием с метанолом с образованием промежуточного [(1-метоксиэтокси)метил]бензола (МЭМБ), который при дальнейшей переацетализации превращается в БС и ДМЭ (схема 7).

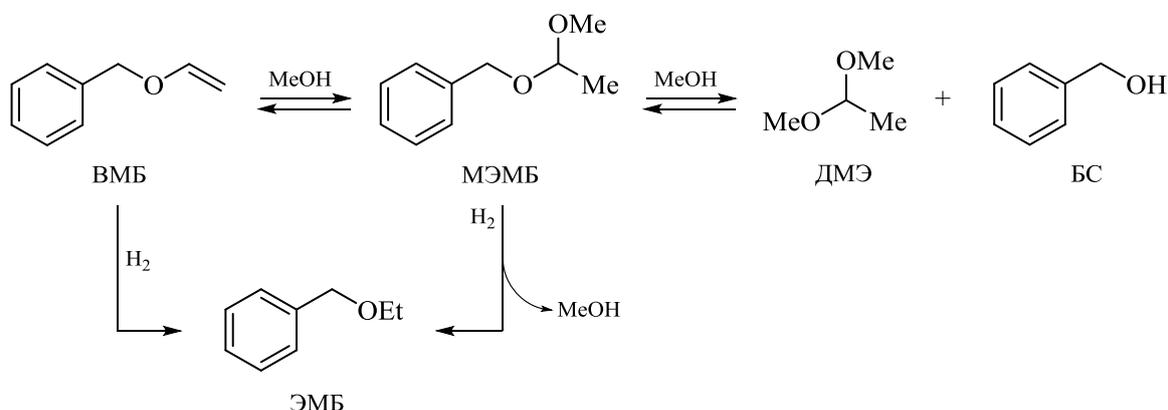


Схема 7 – Стадийность превращений при гидрировании ВМБ в присутствии катализаторов Pd/C в среде метанола

Особенность катализатора на основе печной разновидности П278-Э состоит в проявлении им в ходе гидрирования ВМБ значительной активности в побочных реакциях с растворителем, что приводит к увеличению выхода побочных ДМЭ и БС (табл. 10) и связано, по-видимому, с повышенной концентрацией на поверхности данного носителя кислородсодержащих групп кислотного характера. Катализаторы на основе термической разновидности Т900, приготовленные при использовании ХК и ПГК палладия, демонстрировали высокие каталитические показатели в гидрировании не только ВМБ (табл. 10), но также ВМЦ, ВТД и ВК, обеспечивая, в частности, селективность в образовании соответствующих этиловых производных на уровне >95 мол. %. Это могло быть обусловлено оптимальными структурными характеристиками данной разновидности НГУ, благодаря которым палладиевые центры, локализованные на внешней поверхности углеродных наноглобул, были однородны и доступны для реагирующих молекул, а до-

вольно низкое содержание на её поверхности функциональных групп кислотного характера, которые могли участвовать в побочных реакциях ацетализации винилового фрагмента, способствовало достижению очень высокой, вплоть до предельной, селективности в гидрировании виниловых производных до соответствующих этиловых.

Таблица 10 – Результаты гидрирования ВМБ в присутствии катализаторов 2 % Pd/C, приготовленных с использованием различных углеродных носителей и предшественников палладия

Катализатор	Предшественник палладия	X <sub>ВМБ</sub> , мол. % <sup>1)</sup>	S, мол. % <sup>2)</sup>		
			ЭМБ	БС	ДМЭ
2 % Pd/УНТ	ХК Pd <sup>II</sup>	>99	90	7	3
2 % Pd/П278-Э	ХК Pd <sup>II</sup>	>99	12	57	31
2 % Pd/T900	ХК Pd <sup>II</sup>	70	>99	0	0
2 % Pd/T900 <sup>3)</sup>	ХК Pd <sup>II</sup>	>99	99	1	0
2 % Pd/T900 <sup>3)</sup>	ПГК Pd <sup>II</sup>	>99	>99	<1	0
2 % Pd/T900 <sup>3)</sup>	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	98	99	1	0
2 % Pd/T900 <sup>3)</sup>	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	50	98	2	0

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 2,0 мл MeOH, 50 мг ВМБ, 20 мг катализатора, температура 22 °С, давление водорода 1,0 МПа, продолжительность 2 ч.

<sup>1)</sup> Степень превращения ВМБ через 2 часа (по данным ГЖХ).

<sup>2)</sup> Селективность по продуктам гидрирования ВМБ (см. схему 7) через 2 часа (по данным ГЖХ).

<sup>3)</sup> Навеска катализатора 50 мг.

При разработке металлических катализаторов для практического применения важное значение имеет их стабильность в условиях каталитического процесса. В связи с этим в последнее время большой интерес в области катализа жидкофазных реакций вызывает изучение динамических явлений, которые при функционировании нанесённых металлических катализаторов обусловлены протекающими под действием реакционной среды процессами вымывания наночастиц или кластеров каталитически активного металла, их агрегирования, а также переосаждения на поверхности носителя. Образующиеся в результате данных процессов различные формы металла (наночастицы, кластеры различной ядерности, комплексные соединения), которые находятся как на поверхности носителя, так и в жидкой фазе вместе с растворёнными соединениями, могут катализировать превращения молекул реагентов и в целом формируют каталитическую систему типа «коктейль». Для корректной оценки функциональных свойств нанесённого металлического катализатора в жидкофазных реакциях следует учитывать возможность протекания указанных выше процессов (то есть динамическую природу системы катализатор – реагент – растворитель), проявления которых можно ожидать в ходе ресурсных испытаний.

В настоящей работе была проведена оценка стабильности катализатора 2 % Pd/T900, полученного из ПГК Pd, в реакциях гидрирования указанных выше виниловых

производных. Ресурсные испытания выбранного катализатора в гидрировании были выполнены при использовании двух различных методик. Одна из них, которая является наиболее распространённой, состоит в отделении катализатора от реакционной смеси (центрифугирование, фильтрование) с последующими процедурами промывки и сушки. После этого катализатор используется снова в следующем цикле (методика **A**). В альтернативной методике, называемой «fresh start», к реакционной смеси добавляют новую порцию реагентов без какой-либо операции выделения катализатора (методика **B**). Согласно результатам, полученным с помощью обеих методик, катализатор 2 % Pd/T900 проявил стабильность в реакции гидрирования ВК, но быстро отравлялся при гидрировании ВМБ и ВТД (рис. 10), то есть обе использованные в работе методики приводят к примерно одинаковым результатам независимо от химической природы субстрата.

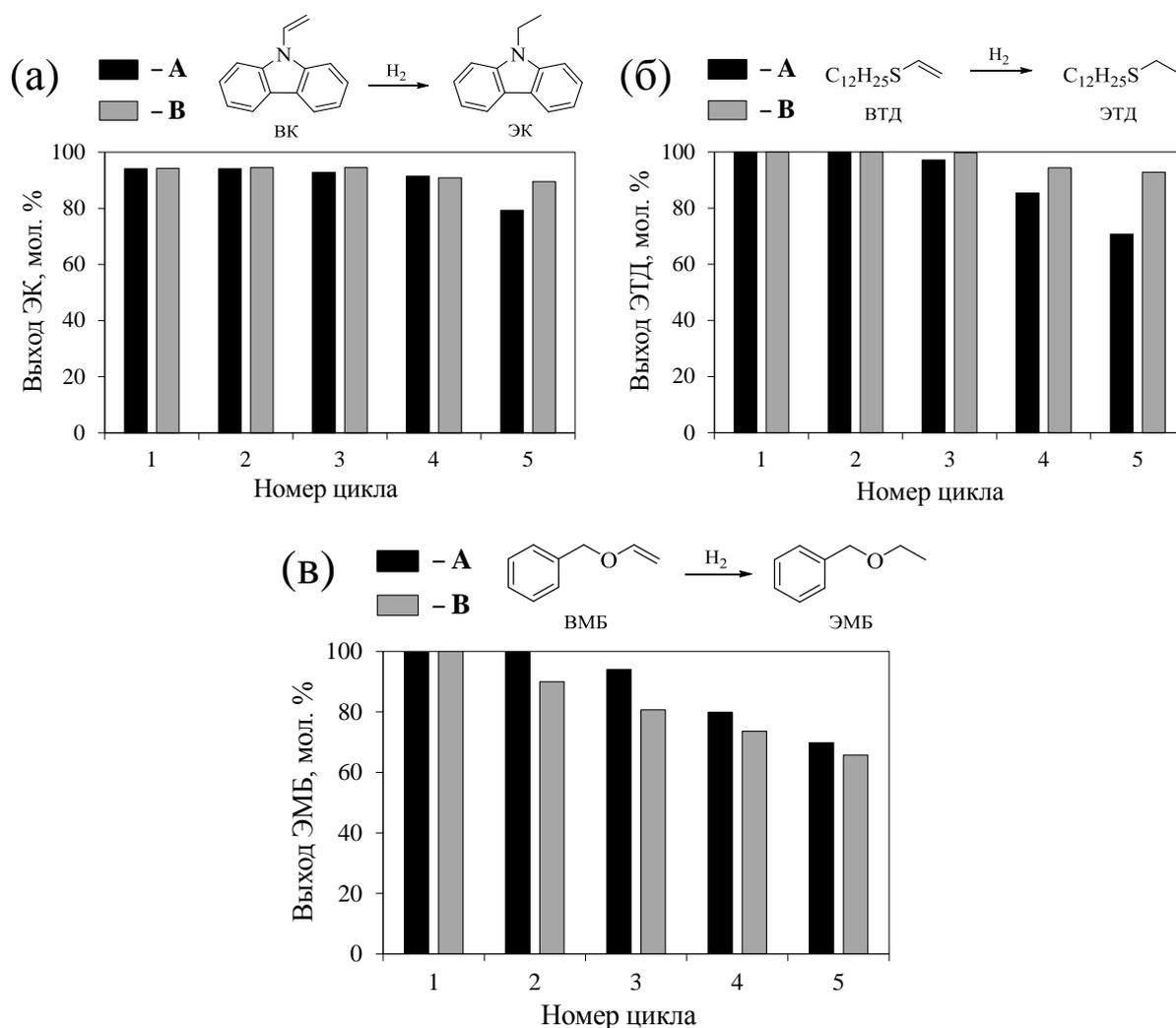


Рисунок 10 – Результаты сопоставления методик с отделением катализатора (**A**) и «fresh start» (**B**) при оценке стабильности образца 2 % Pd/T900 в реакциях гидрирования ВК (а), ВТД (б) и ВМБ (в)

Некоторые различия, особенно выраженные в последних циклах испытаний (например, в пятом цикле гидрирования ВТД заметно более высокий выход ЭТД был до-

стигнут при использовании методики **В**), судя по всему, связаны с разной степенью вымывания палладия из катализатора. После пяти циклов испытаний образца катализатора в гидрировании ВТД при использовании методики **А** в объединённом реакционном растворе были обнаружены лишь следы палладия (1,8 мкг по данным ААС). В то же время, количество палладия, вымытого из катализатора в реакционный раствор после пяти циклов испытаний по методике **В** в той же реакции, оказалось почти в 6 раз больше (6,11 мкг по данным ААС). Следует отметить, что по данным ПЭМ изменения дисперсного состояния палладия в ходе ресурсных испытаний оказались незначительными.

Полученные данные могут быть очень полезны при рационализации экспериментальных методик оценки стабильности катализаторов в жидкофазных реакциях с учётом возможной их динамической природы. При этом методика с отделением катализатора от реакционного раствора позволяет получать корректные результаты, если не происходит вымывания каталитически активного металла в ходе реакции и отсутствуют его потери при фильтровании и промывании катализатора между циклами. Методика «fresh start» быстрее и проще, поскольку отсутствует необходимость отделять катализатор от реакционного раствора. Однако результаты, полученные с помощью этой методики, могут быть завышенными (см. рис. 10б), если в ходе реакции происходит интенсивное вымывание активного металла из катализатора, а накапливаемые в реакционном растворе от цикла к циклу активные формы металла также катализируют целевые реакции.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены специфические закономерности процессов формирования палладиевых катализаторов, приготовленных с использованием в качестве носителей четырёх различных типов наноглобулярного углерода (технического углерода марок П145, П278-Э, Т900 и К354), каждый из которых по сочетанию своих структурных и физико-химических свойств, таких как строение и размер наноглобул, «шероховатость» их поверхности, параметры пористой структуры, концентрация кислородсодержащих групп, является характерным представителем большого числа аналогичных разновидностей. Для каждого из исследованных типов наноглобулярного углерода выявлены основные закономерности, связывающие их структурные особенности с характером взаимодействия палладий-углерод в системе Pd/НГУ и дисперсностью формируемых наночастиц палладия.

2. Впервые показано, что катализаторы Pd/НГУ обладают высокими активностью и селективностью в реакциях гидрирования этил-4-нитробензоата и других нитросоединений до соответствующих анилинов, бензальдегида до бензилового спирта, фур-

фуурола до фурфуроливого спирта или продуктов раскрытия фуранового цикла, а также различных О-, S-, N-виниловых производных до соответствующих этиловых. Установлено, что большинство катализаторов Pd/НГУ по своим показателям в изученных реакциях превосходят аналогичные катализаторы на основе таких носителей, как активный уголь и углеродные нанотрубки благодаря отсутствию у наноглобулярного углерода выраженной микропористости, что обеспечивает более высокую степень доступности наночастиц палладия для молекул реагирующих соединений.

3. Впервые установлен характер влияния природы предшественника палладия, условий его нанесения и восстановительной обработки на каталитические свойства систем Pd/НГУ (для всех четырёх разновидностей наноглобулярного углерода) в практически важных реакциях селективного гидрирования ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов при широкой вариации строения выбранных субстратов (всего более двадцати различных соединений). Используемые методы приготовления позволяют получать катализаторы Pd/НГУ, обладающие высокими показателями активность/селективность в исследованных реакциях.

4. Предложены палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для промышленного получения этил-4-аминобензоата (бензокаина) путём жидкофазного гидрирования этил-4-нитробензоата молекулярным водородом. Установлено, что катализаторы Pd/НГУ обладают высокой стабильностью в данной реакции и обеспечивают высокий выход целевого продукта (>99 мол. %) при многократном использовании. Каталитический метод является экономичной и экологически безопасной альтернативой используемой в настоящее время некаталитической технологии, основанной на химическом восстановлении и приводящей к образованию значительных количеств трудно утилизируемых отходов.

5. Предложены методы регулирования структуры и каталитических свойств палладийсодержащих активных центров в катализаторах, полученных при использовании наноглобулярного углерода как носителя. Один из методов основан на предварительной высокотемпературной обработке наноглобулярного углерода в инертной среде с целью изменения лигандных свойств его поверхности при варьировании концентрации кислородсодержащих поверхностных групп. Показано, что такая предобработка носителя (на примере канальной разновидности K354) позволяет оптимизировать параметры активность/селективность получаемого на его основе палладиевого катализатора в реакциях гидрирования этил-4-нитробензоата и фурфурола. Другой метод заключается во введении второго активного металла – рутения. Установлено, что введение рутения в систему Pd/НГУ позволяет минимизировать в процессе гидрирования бензальдегида нежелатель-

ные реакции гидрогенолиза до толуола и тем самым существенно увеличить селективность образования бензилового спирта (до 90 мол. %) при высоком уровне активности.

6. Показано, что концепция каталитического «коктейля» применима для палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода при оценке их стабильности в жидкофазных реакциях гидрирования (на примере гидрирования O-, S, N-виниловых производных). При оптимизации состава катализатора и условий его функционирования необходимо учитывать динамическую природу системы катализатор – реагент – растворитель, особенно при гидрировании серосодержащих субстратов, обладающих лигандными свойствами по отношению к палладию.

### Список цитированной литературы

1. Serp, P. Nanostructured Carbon Materials for Catalysis / P. Serp, B. Machado. – Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2015. – 555 p.

2. Synthesis and support interaction effects on the palladium nanoparticle catalyst characteristics / B. Van Vaerenbergh, J. Lauwaert, P. Vermeir [et al.] // *Advances in Catalysis*. Vol. 65 / ed. by C. S. Song. – Cambridge : Elsevier, 2019. – Ch. 1. – P. 1–120.

3. Gerber, I. C. A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts / I. C. Gerber, P. Serp // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, No. 2. – P. 1250–1349.

4. Vogler, C. O. Carbon black / C. O. Vogler, M. Voll // *Industrial Carbon and Graphite Materials: Raw Materials, Production and Applications* : 2 Volumes. Vol. 2 / ed. by H. Jäger, W. Frohs. – Weinheim : Wiley-VCH, 2021. – Ch. 10. – P. 533–601.

5. Techno-economic and carbon dioxide emission assessment of carbon black production / F. Rosner, T. Bhagde, D. S. Slaughter [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2024. – Vol. 436. – Art. no. 140224.

6. Инновационные направления расширения ассортимента технического углерода в России / Г. В. Моисеевская, Г. И. Раздьяконова, А. А. Петин [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2017. – Т. 25, № 1. – С. 49–56.

7. Кудряшова, Д. П. Российский рынок шин и сырья для их производства / Д. П. Кудряшова // *Вестник химической промышленности*. – 2023. – № 4 (133). – С. 22–26.

8. Формирование свойств частиц технического углерода в условиях термогазохимической модификации / Ю. В. Суровикин, А. Г. Шайтанов, И. В. Резанов, А. В. Сырьева // *Перспективные материалы*. – 2018. – № 12. – С. 53–73.

9. Benzocaine: review on a drug with unfold potential / S. Khair-ul-Bariyah, M. Arshad, M. Ali [et al.] // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. – 2020. – Vol. 20, No. 1. – P. 3–11.

10. Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt, T. Welton. – 4th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – 692 p.
11. How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural / S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil [et al.] // Chemical Reviews. – 2018. – Vol. 118, No. 22. – P. 11023–11117.
12. Синтез полипропилена в жидком мономере в присутствии титан-магниевого катализатора: эффект различных внутренних доноров / И. И. Салахов, Г. Д. Букатов, А. З. Батыршин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 6. – С. 767–780.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Обзоры*

1. Мироненко, Р. М. Синтез катализаторов Pd/C: подходы к регулированию структуры активных центров для достижения высокой селективности в реакциях гидрирования органических соединений / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62, № 1–2. – С. 141–159.
2. Mironenko, R. M. Approaches to the synthesis of Pd/C catalysts with controllable activity and selectivity in hydrogenation reactions / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likholobov // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 357. – P. 152–165.
3. Мироненко, Р. М. Технический углерод как носитель в палладиевых катализаторах гидрирования органических соединений / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов // Химия твёрдого топлива. – 2020. – № 6. – С. 23–28.
4. Transition metal “cocktail”-type catalysis / D. O. Prima, N. S. Kulikovskaya, A. S. Galushko, R. M. Mironenko, V. P. Ananikov // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2021. – Vol. 31. – Art. no. 100502.
5. Мироненко, Р. М. Наноглобулярный углерод и палладиевые катализаторы на его основе для процессов жидкофазного гидрирования органических соединений / Р. М. Мироненко, В. А. Лихолобов, О. Б. Бельская // Успехи химии. – 2022. – Т. 91, № 1. – Статья № RCR5017.
6. Мироненко, Р. М. Аквафазное гидрирование фурфурола в присутствии нанесённых металлических катализаторов различного типа. Обзор / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2023. – Т. 509, № 1. – С. 41–60.
7. Mironenko, R. M. The phenomenon of “dead” metal in heterogeneous catalysis: opportunities for increasing the efficiency of carbon-supported metal catalysts / R. M. Mironenko, D. B. Eremin, V. P. Ananikov // Chemical Science. – 2023. – Vol. 14, No. 48. – P. 14062–14073.

8. Бельская, О. Б. Влияние природы углеродного носителя и содержания палладия на свойства катализаторов Pd/C в реакции гидрирования бензальдегида / О. Б. Бельская, Р. М. Мироненко, В. А. Лихолобов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 359–363.

9. Effects of the carbon support nature and ruthenium content on the performances of Ru/C catalysts in the liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde to benzyl alcohol / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. I. Zaikovskii, V. A. Likhobolov // Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. – 2015. – Vol. 146, No. 6. – P. 923–930.

10. Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, T. I. Gulyaeva, A. I. Nizovskii, A. V. Kalinkin, V. I. Bukhtiyarov, A. V. Lavrenov, V. A. Likhobolov // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 249. – P. 145–152.

11. Аквафазное каталитическое гидрирование фурфурола в присутствии катализаторов Pd/Сибунит / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23, № 6. – С. 645–652.

12. Liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde over Pd-Ru/C catalysts: synergistic effect between supported metals / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, A. I. Nizovskii, A. V. Kalinkin, V. I. Bukhtiyarov, A. V. Lavrenov, V. A. Likhobolov // Catalysis Today. – 2017. – Vol. 279. – P. 2–9.

13. Селективное образование циклопентанола при аквафазном гидрировании фурфурола в присутствии катализатора PdRu/C / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 4. – С. 673–676.

14. Rapid “mix-and-stir” preparation of well-defined palladium on carbon catalysts for efficient practical use / S. A. Yakukhnov, E. O. Pentsak, K. I. Galkin, R. M. Mironenko, V. A. Drozdov, V. A. Likhobolov, V. P. Ananikov // ChemCatChem. – 2018. – Vol. 10, No. 8. – P. 1869–1873.

15. Палладий-рутениевый катализатор для селективного гидрирования фурфурола до циклопентанола / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, № 3. – С. 347–354.

16. Palladium nanoparticles supported on carbon nanoglobules as efficient catalysts for obtaining benzocaine via selective hydrogenation of ethyl 4-nitrobenzoate / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, V. A. Likhobolov // Catalysis Communications. – 2018. – Vol. 114. – P. 46–50.

17. Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: effect of the support on the reaction routes / R. M. Mironenko, V. P. Talsi, T. I. Gulyaeva, M. V.

Trenikhin, O. B. Belskaya // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Vol. 126, No. 2. – P. 811–827.

18. Mironenko, R. M. Effect of the conditions for the aqueous-phase hydrogenation of furfural over Pd/C catalysts on the reaction routes / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2141, No. 1. – Art. no. 020010.

19. Palladium supported on carbon nanoglobules as a promising catalyst for selective hydrogenation of nitroarenes / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, L. N. Stepanova, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, V. A. Likholobov // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol. 150, No. 3. – P. 888–900.

20. Mechanism of Pd/C-catalyzed hydrogenation of furfural under hydrothermal conditions / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. P. Talsi, V. A. Likholobov // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 389. – P. 721–734.

21. Sustainable hydrogenation of vinyl derivatives using Pd/C catalysts / R. M. Mironenko, E. R. Saybulina, L. N. Stepanova, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, K. S. Rodygin, V. P. Ananikov // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11, No. 2. – Art. no. 179.

22. Comparing separation vs. fresh start to assess reusability of Pd/C catalyst in liquid-phase hydrogenation / R. M. Mironenko, E. R. Saybulina, M. V. Trenikhin, R. R. Izmailov, K. A. Lotsman, K. S. Rodygin, V. P. Ananikov // *ChemCatChem*. – 2021. – Vol. 13, No. 16. – P. 3656–3661.

23. Мироненко, Р. М. Влияние растворителя на скорость и направления превращений фурфурола в ходе его гидрирования в присутствии катализатора Pd/C / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – № 1. – С. 64–69.

24. Определение палладия в катализаторах на различных углеродных носителях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Р. Р. Измайлов, В. А. Дроздов, Р. М. Мироненко, А. В. Лавренев // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2024. – Т. 90, № 2. – С. 12–18.

25. Selective hydrogenation of unsaturated vinyl ethers in two-chamber gauge-reactor / Y. V. Gyrdayeva, E. R. Saybulina, R. M. Mironenko, K. S. Rodygin // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2024. – Vol. 13, No. 7. – Art. no. e202400147.

26. Effect of the surface functionality of nanoglobular carbon altered by its thermal treatment on the formation and performance of the Pd/NGC hydrogenation catalyst / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, E. A. Raikaya, A. B. Arbuzov, O. A. Kokhanovskaya, O. A. Knyazheva, V. L. Yurpalov, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, V. A. Likholobov. – DOI 10.1007/s10562-024-04758-z. – Text : electronic // *Catalysis Letters*. – 2024. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-024-04758-z> (date of request: 27.06.2024).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность научному консультанту члену-корреспонденту РАН, доктору химических наук, профессору Владимиру Александровичу Лихолобову, без деятельного участия которого эта работа вряд ли бы состоялась. Особую благодарность автор выражает кандидату химических наук Ольге Борисовне Бельской за постоянную поддержку и помощь в выполнении работы на всех её этапах. Автор глубоко признателен доктору химических наук, профессору Александру Валентиновичу Лавренову и академику РАН, доктору химических наук Валентину Павловичу Ананикову за их большую помощь при выполнении работы, ряд ценных замечаний и указаний.

Кроме того, автор благодарит сотрудников ЦНХТ ИК СО РАН и других организаций, которые принимали участие в работе и обсуждении её результатов: к.х.н. А. Б. Арбузова, к.х.н. А. В. Бабенко, к.х.н. Е. А. Булучевского, С. В. Высоцкого, к.х.н. А. С. Галушко, к.х.н. О. В. Горбунову, Т. И. Гуляеву, к.х.н. Ю. В. Гырдымову, к.х.н. В. А. Дроздова, С. Н. Евдокимова, к.х.н. В. И. Зайковского, к.х.н. Р. Р. Измайлова, к.х.н. А. В. Калининна, к.х.н. О. А. Княжеву, к.х.н. А. С. Костюченко, к.х.н. О. А. Кохановскую, к.х.н. О. И. Кривонос, Е. Н. Кудрю, к.х.н. В. Л. Кузнецова, к.х.н. Н. Н. Леонтьеву, К. А. Лоцман, О. В. Маевскую, д.х.н. М. А. Мацько, И. В. Муромцева, к.х.н. И. В. Нечепуренко, к.х.н. А. И. Низовского, Е. С. Оплеву, О. В. Поротикову, к.х.н. Д. О. Приму, А. В. Пронина, С. С. Пучкова, Е. А. Райскую, И. В. Резанова, д.х.н. К. С. Родыгина, к.х.н. Г. Л. Русинова, Э. Р. Сайбулину, к.х.н. Л. Н. Степанову, к.х.н. А. В. Сырьеву, к.х.н. В. П. Талзи, к.х.н. М. В. Тренихина, С. В. Цалко, Ю. А. Чумаченко, к.х.н. В. Л. Юрпалова, д.х.н. В. А. Яковлева.