

Виканова Ксения Владимировна

«Селективное восстановление карбонильных и нитросоединений водородом на гетерогенных катализаторах состава Pt/CeO₂-ZrO₂»

Шифр специальности - 02.00.15 – Кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.02

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

Е-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

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

12 октября 2020 года

Дата приема к защите

13 октября 2020 года

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

14 октября 2020 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

на правах рукописи



Виканова Ксения Владимировна

**Селективное восстановление карбонильных и нитросоединений
водородом на гетерогенных катализаторах состава Pt/CeO₂-ZrO₂**

02.00.15 – Кинетика и катализ.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва, 2020

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель: **Редина Елена Андреевна**
Кандидат химических наук, научный сотрудник
Лаборатории разработки и исследования
полифункциональных катализаторов Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты **Брук Лев Григорьевич**
Доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедры общей химической технологии Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский
технологический университет» РТУ МИРЭА

Вишнецкая Марина Викторовна

Доктор химических наук, профессор кафедры
промышленной экологии Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего
образования «Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева РАН

Защита диссертации состоится «15» декабря 2020 г. в 11⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской
академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

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

Автореферат разослан «22» октября 2020 г.

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

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.222.02
Доктор химических наук

О. Л. Елисеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Процесс гидрирования является одним из наиболее важных и распространенных процессов в промышленности, который позволяет получать широкий спектр ценных органических соединений: от алкенов, образующихся в ходе восстановления ацетиленовых субстратов, до моторных топлив, которые производят при помощи гидрирования тяжелых фракций нефти. Селективное каталитическое гидрирование карбонильных соединений является основным способом синтеза спиртов, широко применяющихся в химической, фармацевтической и пищевой промышленности, а также в производстве синтетических полимеров, каучуков, пластификаторов, растворителей, экстрагентов, промежуточных соединений для органического синтеза. При этом исходные альдегиды и кетоны получают в промышленных масштабах путем глубокой переработки нефти. Так, карбонильные соединения могут быть синтезированы по реакции оксосинтеза олефинов, каталитического окисления алканов и алкенов, гидроформилирования. Помимо этого, большое количество альдегидов и кетонов являются соединениями природного происхождения и могут быть получены из биовозобновляемого сырья, что делает возможность их переработки еще более привлекательным.

Селективное восстановление NO_2 группы различных нитросоединений позволяет получать соответствующие амины, используемые в фармацевтической, полимерной и лакокрасочной промышленности. В промышленных масштабах для получения аминов сочетают применение катализаторов на базе благородных металлов с использованием различных стехиометрических восстановителей, что значительно увеличивает количество токсичных отходов и усложняет выделение целевого продукта.

Условия проведения процесса селективного гидрирования напрямую зависят от выбора каталитической системы. Катализаторы на базе неблагородных металлов требуют использования жестких условий: высоких давления и температуры, в результате чего происходит интенсификация протекания побочных реакций, и, следовательно, снижение выхода целевого продукта. Применение каталитических систем на базе благородных металлов позволяет «смягчить» условия реакции, в идеале до комнатной температуры и атмосферного давления, упростив таким образом технологическое оформление процесса, и подавить образование побочных продуктов. Среди основных проблем, с которыми сталкиваются исследователи при использовании подобных систем, стоит отметить высокое содержание дорогостоящих металлов, а также необходимость индивидуального подбора катализатора для реакции с каждым отдельным субстратом. При этом, в настоящее время,

доступные катализаторы, проявляющие высокую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, отсутствуют.

В связи с этим, разработка новых каталитических систем с низким содержанием благородных металлов, проявляющих высокую активность в гидрировании различных кислород- и азотсодержащих соединений в обычных условиях является актуальной и важной задачей для современной науки и промышленности.

Цель работы. Целью данной работы являлась разработка новых гетерогенных каталитических систем, активных в «мягких» условиях проведения процесса, в том числе при комнатной температуре и атмосферном давлении, для селективного гидрирования карбонильных соединений до соответствующих спиртов и ароматических нитросоединений с получением соответствующих анилинов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Синтезирован ряд новых смешанных наноразмерных оксидных носителей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с различным соотношением Ce:Zr, размером частиц от 4 до 10 нм и площадью удельной поверхности от 43 до 103 м²/г в зависимости от условий термической обработки образцов. Разработана новая методика одностадийного безтемплатного синтеза термостабильных микро-мезопористых носителей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с площадью удельной площадью поверхности, достигающей 240 м²/г.

Разработаны наноструктурированные гетерогенные каталитические системы, на основе платины, нанесенной на полученные церий-циркониевые оксиды, с содержанием Pt 0,5 – 1% масс, а также системы с ультранизким содержанием платины: 0,025-0,25% масс.

Открыто явление низкотемпературного спилловера водорода для наноструктурированных систем, на основе платины, нанесенной на церий-циркониевые оксиды. Поглощение водорода такими наноматериалами уже в области температур от -50 до 25 °С более, чем в 15 раз превышает содержание Pt вследствие миграции хемосорбированного атомарного водорода с металла на носитель. Как следствие обнаруженного эффекта, для разработанных систем наблюдается многократное увеличение активности в низкотемпературных процессах гидрирования альдегидов, кетонов и нитросоединений. Количественные выходы соответствующих спиртов и аминов наблюдаются при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода.

Впервые обнаружена активность нанесенных катализаторов Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в реакции гидрирования карбонильных соединений при атмосферном давлении и температурах -15 - 0 °С. В ходе сравнения полученных катализаторов, нанесенных на церий-содержащий

носитель, с катализаторами, нанесенными на невозстанавливаемые носители, была доказана связь между проявления эффекта аномального низкотемпературного спилловера водорода и низкотемпературной активностью катализаторов Pt/CeO₂-ZrO₂.

Впервые было показано, что катализаторы с ультранизким содержанием платины 0.1 – 0.025% масс. проявляют высокую активность и селективность в гидрировании карбонильных соединений при температуре 25 – 80 °С и давлении 0.5 – 1 МПа.

Личный вклад соискателя. Автор настоящей работы Виканова К.В. принимала активное участие в определении цели и задач диссертации, выполняла самостоятельный синтез носителей и катализаторов, проведение экспериментов по изучению каталитической активности полученных образцов, обработку полученных результатов, интерпретацию полученных данных физико-химических методов анализа. Результаты работы были представлены Викановой К.В. в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях, а также автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах.

Степень достоверности и апробация работы. Приготовленные носители, а также синтезированные катализаторы были изучены комплексом современных физико-химических методов исследования (БЕТ, ТПВ-H₂, адсорбция-десорбция N₂, ТГ-ДТА, РФА, РФЭС, ИК-СО, ПЭМ, СЭМ+ЭДС). Состав продуктов жидкофазного гидрирования установлен на основании анализа смеси продуктов методом газожидкостной хроматографии и подтвержден при помощи анализа методами ¹H и ¹³C ЯМР.

По результатам работы опубликовано 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК (1 статья в журнале «European Journal of Organic Chemistry», 1 статья в журнале «Ceramics International», 4 статьи в журнале «Russian Journal of Physical Chemistry A»). Отдельные части работы были представлены в виде докладов на конференциях: VII Молодежная конференция ИОХ РАН (17–18 мая 2017 г., Москва), XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», (10-14 апреля 2017 г., Москва), Международная конференция «Нanomатериалы: Новые методы синтеза», (16-18 мая 2017 г., Москва), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists CatDesign: From Molecular to Industrial Level (May 20 – 23, 2018 Moscow, Russia), 12th International Symposium Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts (July 8 – 12, 2018 Louvain-la-Neuve, Belgium,), VIII Молодежная конференция ИОХ РАН (22 – 23 мая 2019 г., Москва), Всероссийская конференция «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (13-17 мая

2019 г., Москва), 14th European Congress on Catalysis «EuropaCat-2019» (August 18-23, 2019, Aachen, Germany), French Conference on Catalysis «FCCAT-2019» (June 3-7, 2019, Frejus, France), International Conference "Organic & Hybrid Functional Materials and Additive Technologies" ICCOS-2019 (September 15-20, 2019, Moscow, Russia).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 143 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, приложения и списка сокращений и условных обозначений. Библиография насчитывает 184 литературных источника

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, поставлена цель исследования, обсуждены научная и практическая значимость результатов.

В **Главе 1** представлен обзор литературы по существующим современным методам селективного гидрирования карбонильных и нитро соединений, применяемым каталитическим системам для реализации данных процессов. Особое внимание уделено сравнению активности и селективности катализаторов с различными благородными металлами, а также условиям проведения реакций в их присутствии. Продемонстрирована актуальность разработки катализаторов, которые были бы эффективны при использовании в мягких условиях, в том числе при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В **Главе 2** представлены методики приготовления смешанных церий-циркониевых оксидных носителей, а также синтеза на их основе катализаторов с различными благородными металлами. Описаны методы физико-химических и каталитических исследований полученных носителей и катализаторов. Состав и строение церий-циркониевых оксидных подложек, а также нанесенных каталитических систем были изучены с использованием следующих методов: порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА), термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂), метод адсорбции – десорбции N₂ (БЕТ, ВЈН), инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS-CO), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), методы электронной микроскопии (СЭМ, ЭДС, ПЭМ).

Исследования каталитических свойств в реакциях жидкофазного гидрирования карбонильных и нитросоединений проводили в двух режимах: при комнатной температуре и атмосферном давлении в стеклянном реакторе стационарного действия и при давлении 0,5 МПа и температуре 80 °С в медном автоклаве стационарного действия.

Состав продуктов реакции каталитического гидрирования карбонильных и нитросоединений определяли методом газовой хроматографии. Чистота продуктов реакции была подтверждена с использованием ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР.

В Главе 3 изложены и обсуждены результаты физико-химических исследований синтезированных носителей и катализаторов и их каталитических свойств в реакциях селективного гидрирования карбонильных и нитро соединений.

Синтез и характеристика носителей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

В качестве носителей для разрабатываемых катализаторов были использованы смешанные оксиды $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Выбор подложки был обусловлен способностью церий-содержащих материалов к обратимому переходу ионов Ce^{4+} в Ce^{3+} в ходе окислительно-восстановительного цикла с образованием анион-свободного центра, или кислородной вакансии, а также возможностью проявления эффекта сильного взаимодействия с нанесенным металлом. Добавление оксида циркония способствует образованию дефектов на границе раздела фаз, нарушая целостность кристаллической решетки и интенсифицируя миграцию кислородных вакансий с поверхности в объем, что в свою очередь и приводит к увеличению доли восстановленных ионов Ce^{3+} .

При помощи методики соосаждения прекурсоров в присутствии щавелевой кислоты был синтезирован ряд носителей с соотношением $\text{Ce:Zr} = 1:4, 1:1, 3:2, 4:1$ (Схема 1), а также индивидуальные оксид церия и оксид циркония. Проведение ТГ-ДТА исследования сухих порошков подложек позволило определить температуру и режим прокаливания, необходимых для разложения остатков реагентов и формирования оксидных фаз. Все приготовленные носители были прокалены в муфельной печи при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ в закрытом тигле и помечены как CZ. Согласно исследованию по методике ВЕТ, удельная площадь поверхности всех подложек варьировалась в диапазоне $98\text{-}103\text{ м}^2/\text{г}$. Образцы, полученные согласно этой методике, были охарактеризованы рядом физико-химических исследований, дальнейшая характеристика приведена на примере носителя с соотношением $\text{Ce:Zr} = 4:1$.

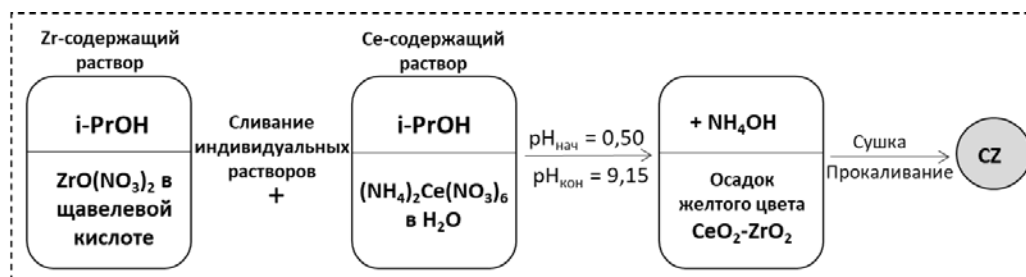


Схема 1. Приготовление носителей методом соосаждения прекурсоров в присутствии щавелевой кислоты

При помощи СЭМ-ЭДС анализа полученных оксидов было обнаружено равномерное распределение церия и циркония по поверхности подложки.

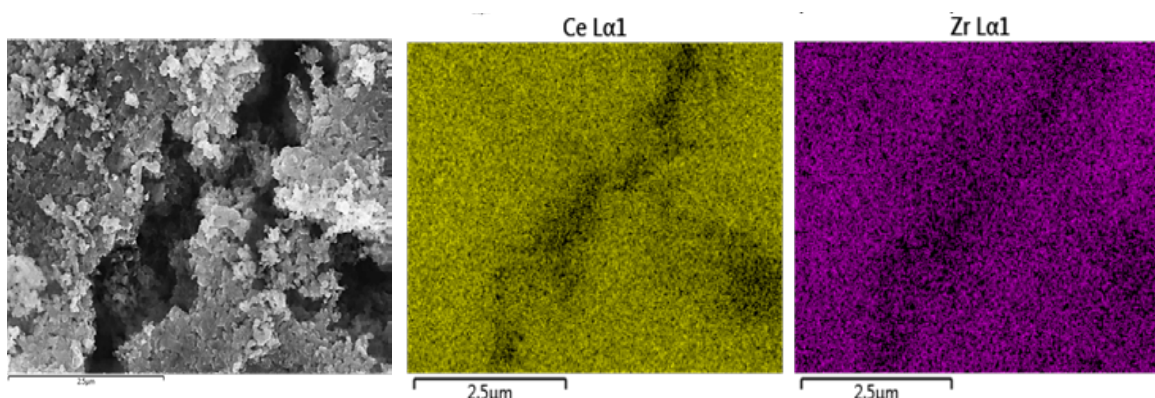


Рисунок 1. Микрофотография СЭМ и карты распределения элементов носителя CZ

Фазовый состав носителей был исследован методом РФА (Рисунок 2а). На рентгенограмме непрокаленного образца различимы преимущественно сигналы остатков солей используемых прекурсоров. На рентгенограмме образца, подверженного термической обработке, присутствуют рефлексы при $2\theta=28,5^\circ$; $33,1^\circ$; $47,6^\circ$; $56,5^\circ$, идеально совпадающие с табличными значениями рефлексов кубического оксида церия. При этом сигналы оксида циркония в ходе анализа не были обнаружены, что можно объяснить его аморфным состоянием, низким содержанием в образце или малым размером частиц. Отсутствие сдвига положений рефлексов CeO_2 относительно стандартных значений позволяет предположить формирование $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ подложки в виде смеси двух оксидов, а не в качестве твердого раствора. Средний размер кристаллитов, согласно РФА, составил 5 нм.

Методом ТПВ- H_2 были исследованы смешанный носитель CZ, а также индивидуальные оксид церия и оксид циркония (Рисунок 2б). В ходе анализа было обнаружено, что смешанный оксид характеризуется более легким восстановлением по сравнению с образцами CeO_2 и ZrO_2 . Пик поверхностного восстановления носителей CZ и CeO_2 расположен в области $490 - 495^\circ\text{C}$, однако он более интенсивен для смешанной подложки. Пик объемного восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} смещен в область более низких температур (720°C) относительно объемного восстановления индивидуального CeO_2 (более 800°C). Помимо этого, на восстановление оксида церия накладывается и поверхностное восстановление индивидуального оксида циркония, протекающее в области температур $350\text{-}800^\circ\text{C}$. Низкотемпературный пик поглощения водорода образцом CZ при 350°C может быть отнесен к восстановлению дисперсной фазы CeO_2 . Согласно ряду публикаций, смещение пика восстановления смешанных церий-циркониевых носителей в область низких температур исследователи связывают с замещением ионов церия на ионы циркония

в кристаллической решетке оксида церия, происходящее в результате образования твердого раствора. Однако в нашем случае мы наблюдаем формирования отдельных фаз оксидов церия и циркония, поэтому снижение температуры восстановления носителя можно объяснить зернограничной диффузией кислорода, вызванной высокой плотностью дефектов на границах нанокристаллов ZrO_2 и CeO_2 .

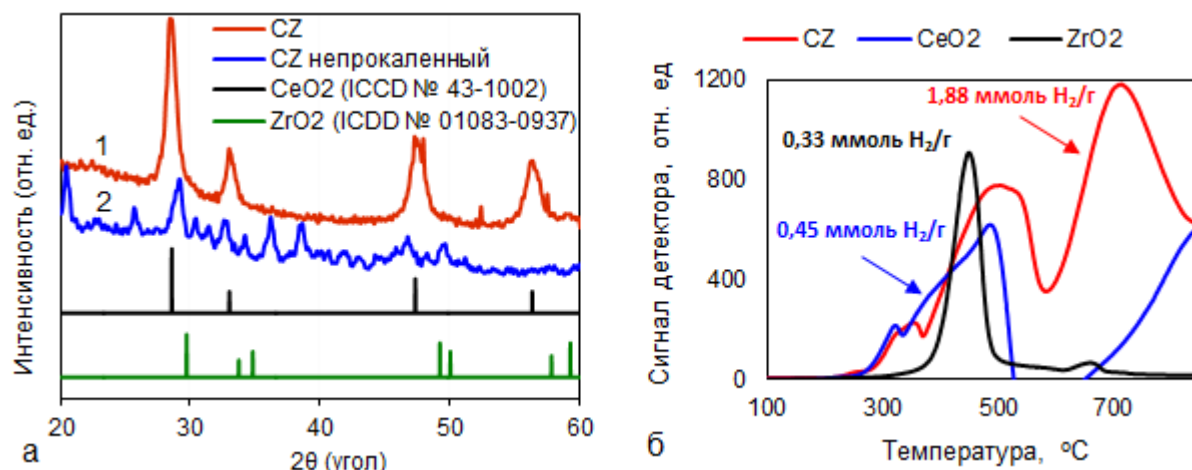


Рисунок 2. а - Рентгенограммы носителя CZ: 1 – прокаленного образца CZ, 2 – непрокаленного порошка после синтеза; б – Результаты ТПВ- H_2 исследований смешанного оксида CZ и индивидуальных оксидов CeO_2 и ZrO_2

Синтез и физико-химические свойства нанесенных катализаторов

Катализаторы с различным содержанием Pt (0.025; 0.05; 0.1; 0.25; 0.5; 1 % масс) были приготовлены согласно методу рН-контролируемого осаждения на базе синтезированных церий-циркониевых смешанных оксидов, индивидуальных оксидов церия и циркония, а также коммерческих носителей, взятых в качестве образцов сравнения (Схема 2).

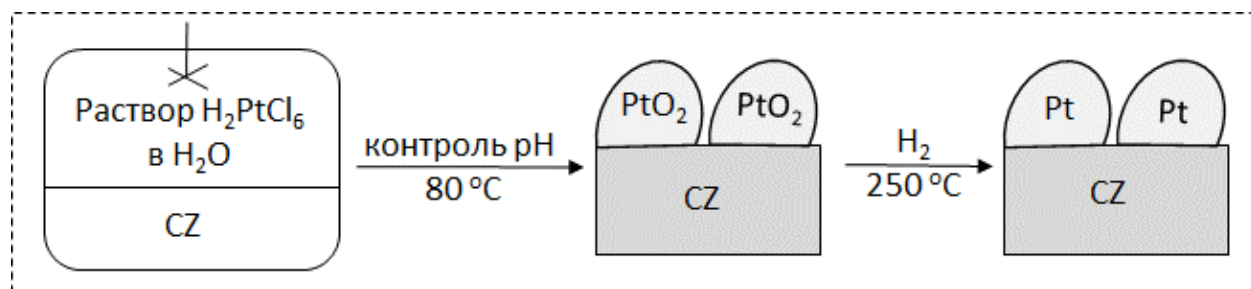


Схема 2. Синтез катализаторов методом рН-контролируемого осаждения

ТПВ- H_2 исследование предварительно восстановленных в токе H_2 катализаторов показало, что для образцов Pt/CeO_2 и Pt/CZ поглощение водорода начиналось при температуре -50 °C (Рисунок 3а). Кроме того, мольное количество поглощенного H_2 в диапазоне от -50 до $+25$ °C для образца 1%Pt/CZ оказалось в 11,7 раз выше мольного содержания Pt. Это явление можно объяснить эффектом спилловера водорода, характеризующимся образованием на первичных центрах металла частиц активированного

водорода H^* , которые в дальнейшем могут перетекать на подложку и восстанавливать ионы Ce^{4+} до Ce^{3+} . Ранее эффект поглощения водорода при отрицательных температурах Pt-содержащими системами был описан в работе Ликач и соавторов [165], наблюдавших интенсивную адсорбцию H_2 в области от -40 до $+80$ °C, однако платина находилась в окисленном состоянии Pt^{2+} . Публикаций о спилловере водорода на восстановленных катализаторах при температуре ниже 0 °C не было обнаружено.

Для образца $1\%Pt/CeO_2$ также наблюдалось завышенное поглощение водорода и составляло $4,5$ моль H_2 /моль Pt. Для наночастиц платины, нанесенных на индивидуальный ZrO_2 наблюдалась незначительная адсорбция водорода; мольное соотношение H_2/Pt составило $1,2$. Такие различия могут быть объяснены природой подложки, поскольку удельная площадь поверхности и распределение частиц Pt по размерам были практически одинаковыми для всех образцов.

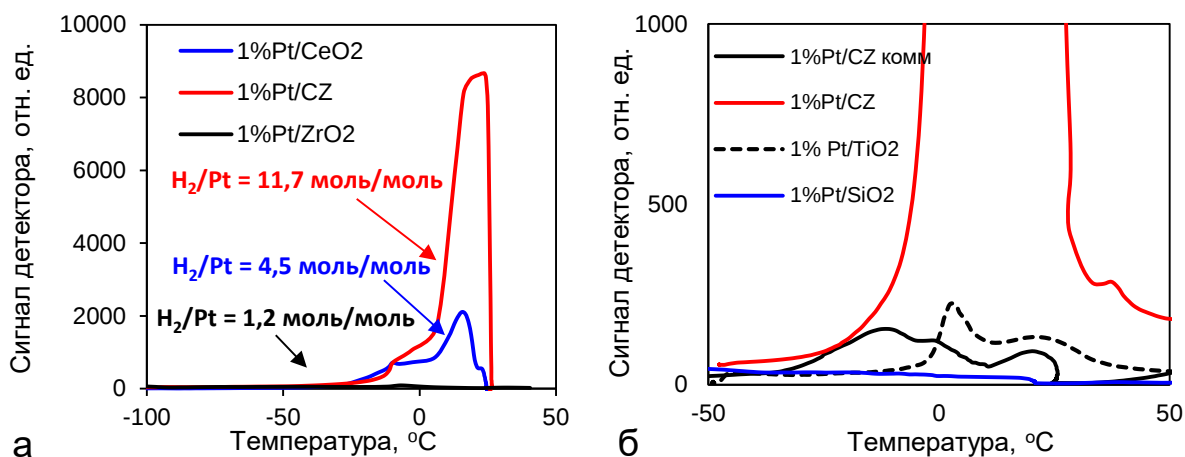


Рисунок 3. Поглощение водорода предварительно восстановленными катализаторами: а – сравнение $1\%Pt/CZ$ с катализаторами на индивидуальных оксидах; б – сравнение $1\%Pt/CZ$ с катализаторами, нанесенными на коммерческие носители

Таким образом, на катализаторах, синтезированных на базе ZrO_2 , спилlover водорода не наблюдается в области температур до 50 °C. Для катализатора $1\%Pt/CeO_2$ можно отметить завышенное поглощение водорода, свидетельствующее о частичном восстановлении оксида церия в области контакта с платиной. Однако образцы, нанесенные на смешанный церий-циркониевый носитель, характеризуются поглощением водорода, которое во много раз превышает поглощение на Pt/CeO_2 , что говорит об интенсификации спилловера водорода при добавлении оксида циркония к CeO_2 . Также стоит отметить, что добавление оксида циркония может способствовать транспорту подвижного кислорода из объема к поверхности, облегчая окислительно-восстановительный цикл оксидной подложки.

$1\%Pt/CZ$ с катализаторами, нанесенными на коммерческие носители. На Рисунке 3б видно, что адсорбция H_2 на катализаторе $1\%Pt/CZ$ протекает гораздо более интенсивно, чем

на других образцах. В случае катализатора 1%Pt/SiO₂, это объясняется природой носителя: диоксид кремния является невозстанавливаемым оксидом, поэтому в данном случае возможна лишь физическая адсорбция газа в порах носителя. На катализаторах, нанесенных на восстанавливаемый оксид титана, проявление эффекта спилловера водорода также возможно, однако в области от -50 до +50 °С он имеет низкую интенсивность. На коммерческом носителе CZ_{комм} в области низких температур поглощение H₂ было малоинтенсивным, что может быть связано с особенностями получения и структуры промышленного носителя.

В работе было исследовано поглощение водорода на восстановленных катализаторах с различным содержанием платины. Изучение этих образцов проводили с выдержкой при комнатной температуре в течении 30 минут в смеси 5%H₂/He, что максимально приближено к условиям проведения каталитических экспериментов. В области температур от -50 до 25 °С на катализаторах 1%Pt/CZ и 0,5%Pt/CZ наблюдался интенсивный пик поглощения водорода; поглощение H₂ на образцах 1%Pt/CZ и 0,5%Pt/CZ составило 0,67*10⁻³ моль и 0,45*10⁻³ моль соответственно. Поглощение водорода катализатором 0,25% Pt/CZ в этой области температур оказалось значительно ниже, чем образцами 1% Pt/CZ и 0,5% Pt/CZ, и составило 0,11*10⁻³ моль, однако даже при таком низком содержании благородного металла мы наблюдали адсорбцию H₂ при комнатной температуре. При дальнейшем увеличении температуры исследования было обнаружено, что на образце 0,25% Pt/CZ пик поглощения водорода был смещен в область более высоких температур и детектировался в диапазоне 70 – 150 °С, при этом количество адсорбированного H₂ в этой температурной области в три раза превысило количество водорода, поглощенного при комнатной температуре.

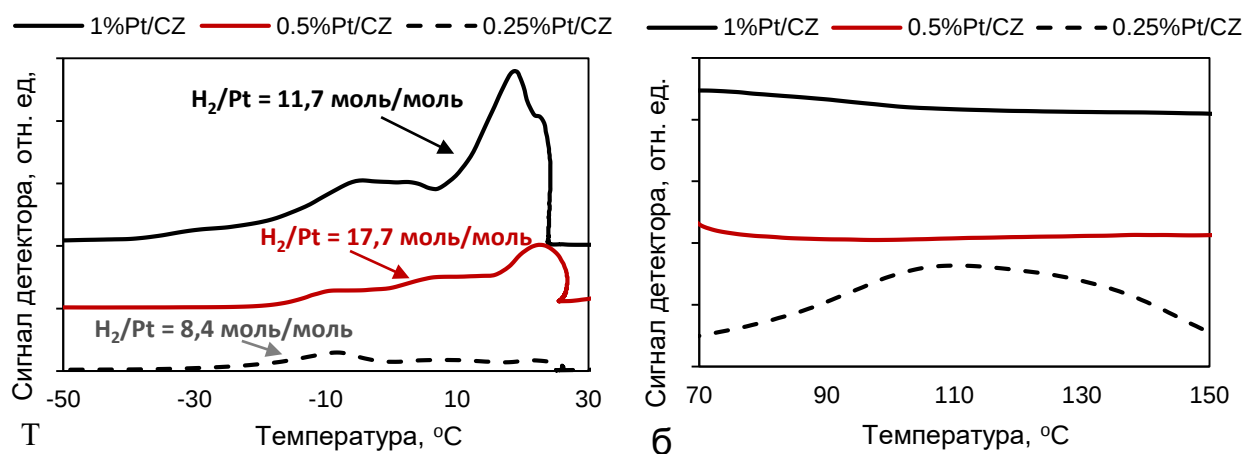


Рисунок 4. Адсорбция H₂ на катализаторах с различным содержанием Pt: а – в области от -50 до +30 °С, б – в области от 70 до 150 °С

Также образцы 1%Pt/CZ и 0.5%Pt/CZ были изучены методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) (Рисунок 5). На микрофотографиях были обнаружены наночастицы носителя CZ размером 4 нм. Однако частицы платины не были детектированы. Это, вероятно, обусловлено низким Z-контрастом между Pt и подложкой, а также тем фактом, что Pt может представлять собой малые кластеры размером < 1 нм. Аналогичная картина наблюдается на ПЭМ-ВР изображении 0,5%Pt/CZ катализатора, на котором видны только наночастицы носителя, в то время как наночастицы Pt не обнаружены.

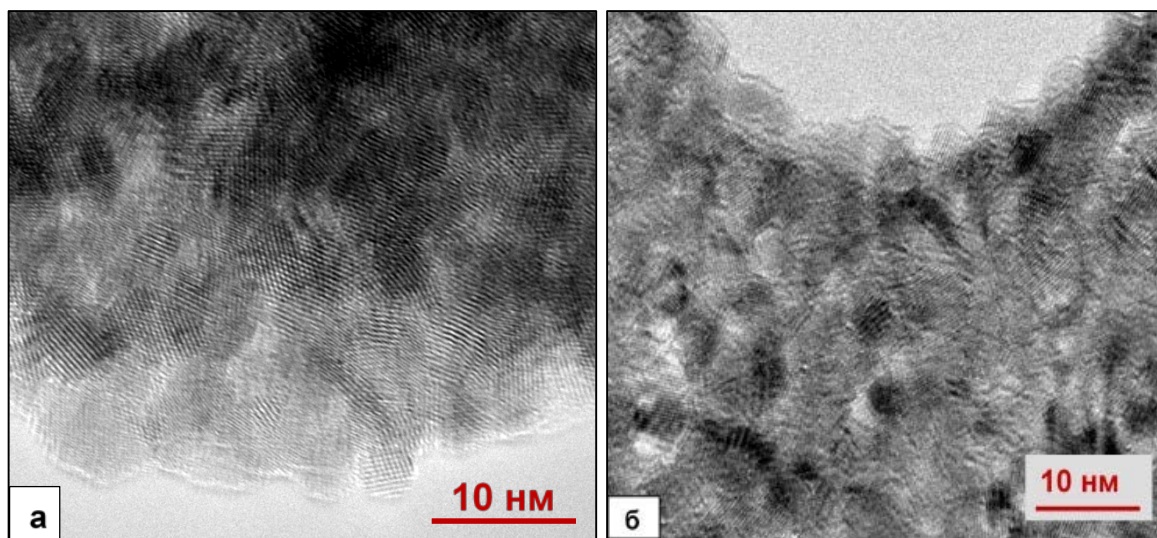


Рисунок 5. ПЭМ-ВР исследование катализаторов: а - 1%Pt/CZ, б – 0,5%Pt/CZ

Таким образом, в результате исследования катализаторов 0,25% - 1%Pt/CZ комплексом физико-химических методов, а также сопоставления полученных данных с результатами исследования катализаторов, нанесенных на индивидуальные оксиды церия и циркония 1%Pt/CeO₂ и 1%Pt/ZrO₂ и на коммерческие носители, можно сделать следующий вывод. Катализаторы, нанесенные на смешанный церий-циркониевый оксид, способны поглощать водород при комнатной температуре в объеме, превышающем стехиометрические значения в 15 раз и более, и в значительно большем размере, чем катализаторы, нанесенные на индивидуальные оксидные подложки и широко используемые промышленные носители. Наблюдаемое поведение восстановленных катализаторов при взаимодействии с водородом обусловлено эффектом низкотемпературного спилловера H₂, впервые обнаруженном в ходе выполнения настоящей работы.

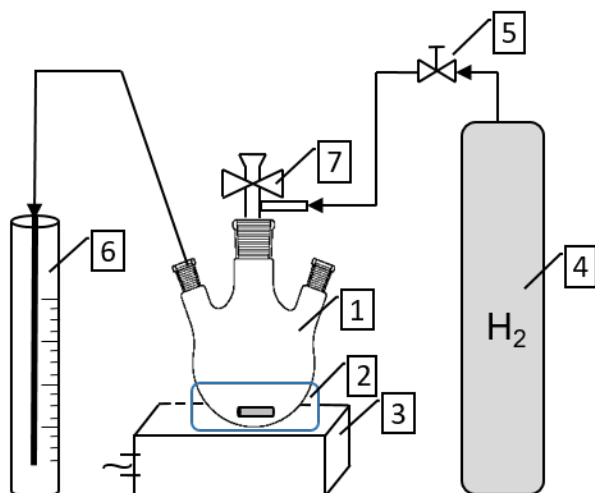


Схема 3. Установка низкотемпературного гидрирования карбонильных и нитро соединений.

1 – реактор, 2 – соляная баня, 3 – магнитная мешалка, 4 – генератор водорода, 5 – кран подачи водорода, 6 – гидрозатвор, 7 – кран подачи реакционной смеси; Т – термоконтроллер

Синтезированные каталитические системы были испытаны в реакциях селективного жидкофазного гидрирования карбонильных соединений различного строения, а также замещенных ароматических нитросоединений. Эксперименты проводили при атмосферном давлении и температуре от -15 до 20 °С (для достижения отрицательной температуры использовали соляную баню) (Схема 3). Навеска катализатора составляла 25-50 мг в зависимости от реакции. Объем реакционной смеси был равен 1,5 мл, концентрация субстрата составила 0.2 М, скорость перемешивания 1400 об/мин. Перед началом

реакции проводили активацию катализатора в токе H_2 в течении 30 минут.

Гидрирование гексаналя – алифатического альдегида

Алифатические альдегиды устойчивы к восстановлению водородом, при этом реакция зачастую протекает медленно и для ее успешной реализации требуется повышение температуры. В работе было проведено сравнение активности катализаторов с различными благородными металлами, нанесенными на носитель CZ, в реакции гидрирования гексаналя при комнатной температуре и атмосферном давлении (Рисунок 6а). Au-содержащий катализатор оказался наименее активен. Выход гексанола на катализаторах 1%Ru/CZ и 1%Pd/CZ составил 25% и 37% соответственно. Наилучший результат был получен на Pt-содержащем катализаторе, в присутствии которого выход целевого спирта составил 75%. Стоит отметить, что селективность образования гексанола во всех случаях составляла 100%.

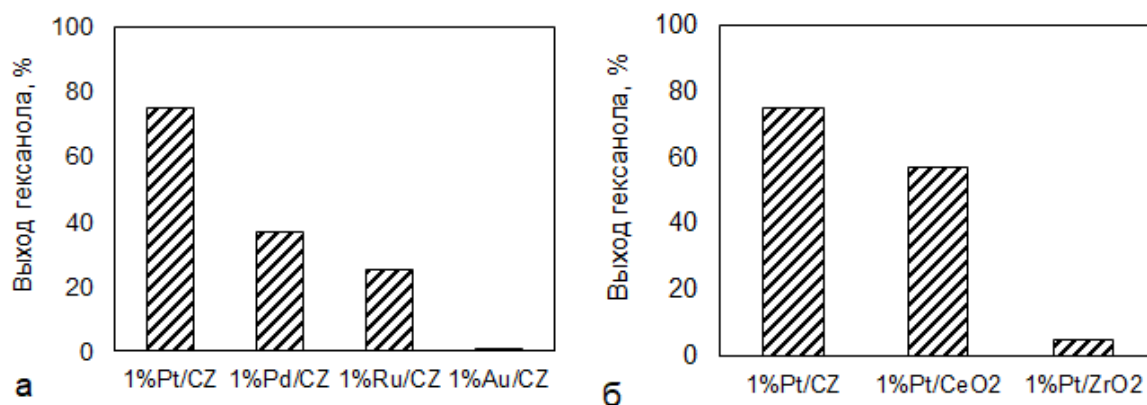


Рисунок 6. Гидрирование гексанола при комнатной температуре и атмосферном давлении: а – влияние выбора металла на выход спирта; б – влияние природы носителя на выход спирта

Также было выполнено сравнение образца 1%Pt/CZ с катализаторами, нанесенными на индивидуальные оксиды церия и циркония (Рисунок 6б). Наилучший результат был получен в присутствии катализатора на базе церий-циркониевого носителя, что коррелирует с результатами исследования ТПВ-Н₂ при комнатной температуре для данных образцов.

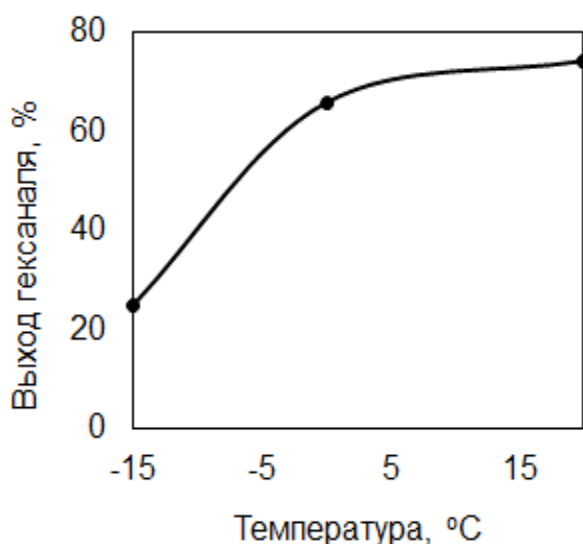


Рисунок 7. Зависимость выхода гексанола от температуры реакции. Условия реакции: $m_{\text{кат.}} = 50$ мг, растворитель – EtOH, $P = 0,1$ Мпа, время реакции – 2ч.

В присутствии катализатора 1%Pt/CZ было изучено влияние температуры на протекание реакции гидрирования гексанола (Рисунок 7). В ходе исследования было продемонстрировано, что высокая конверсия субстрата (более 60%) может быть достигнута даже при проведении реакции при 0 °C. При снижении температуры реакции до -15 °C наблюдалось уменьшение выхода спирта до 25%. Низкий выход гексанола при отрицательной температуре, вероятно, связан с образованием полуацетала, детектируемого в спектрах ¹H и ¹³C ЯМР. Можно предположить, что в ходе

реакции образование целевого спирта проходит стадию формирования полуацетального интермедиата, однако низкая температура препятствует его дальнейшему превращению в гексанол.

Селективное гидрирование ароматических альдегидов и кетонов

Следующим классом карбонильных соединений, на которых были испытаны полученные катализаторы – это ароматические альдегиды и кетоны. Основной задачей при восстановлении этих соединений является селективное гидрирование C=O группы, не

затрагивая ароматическое кольцо (Схема 4).

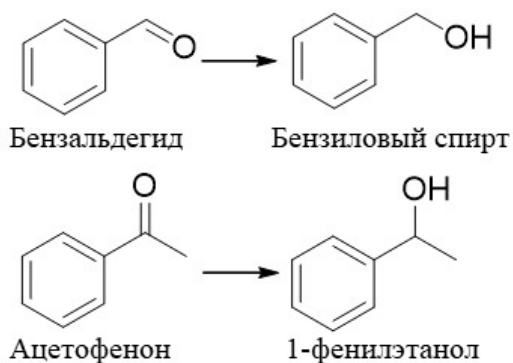


Схема 4. Гидрирование ароматических карбонильных субстратов

При изучении изменения состава реакционной смеси во времени при комнатной температуре и атмосферном давлении было отмечено, что выход БС 96% был достигнут после 2 часов проведения реакции (Рисунок 8а). В дальнейших экспериментах по гидрированию замещенных ароматических альдегидов оптимальная продолжительность реакции составила 2 часа.

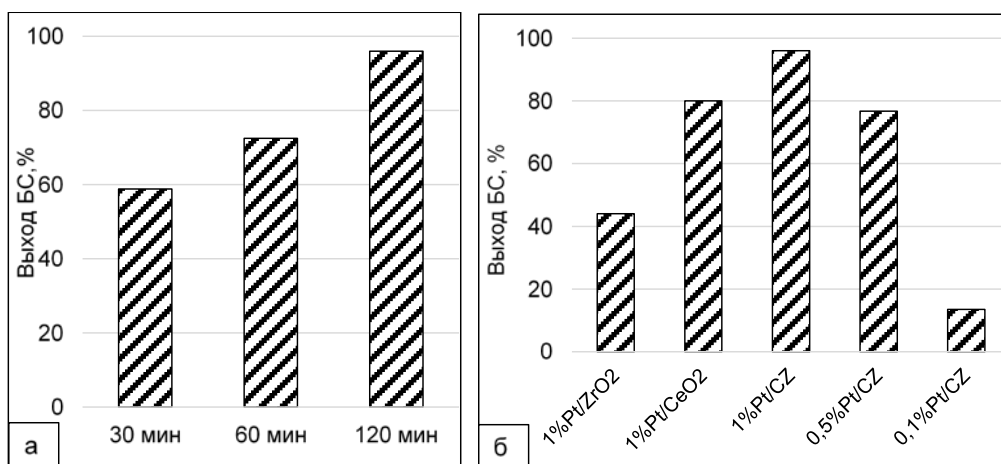


Рисунок 8. Гидрирование БА при комнатной температуре и атмосферном давлении: а – изменение выхода БС во времени; б – влияние носителя и содержания платины на выход спирта

Значительное превосходство катализатора 1%Pt/CZ, нанесенного на церий-циркониевый носитель, над образцами 1%Pt/CeO₂ и 1%Pt/ZrO₂ было отмечено в реакции гидрирования БА при комнатной температуре и атмосферном давлении (Рисунок 8б). В результате сравнения катализаторов с различным содержанием платины было отмечено, что снижение содержания Pt в 2 раза незначительно влияет на выход БС (Рисунок 8б), что согласуется с результатами исследования ТПВ-Н₂, в ходе которых объем адсорбированного Н₂ образцами 1%Pt/CZ и 0,5%Pt/CZ отличался лишь в 1,5 раза. При дальнейшем уменьшении содержания платины было отмечено падение выхода бензилового спирта. Согласно данным ТПВ-Н₂, для образцов с малым содержанием Pt наблюдался сдвиг пика поглощения водорода в область более высоких температур, поэтому можно предположить, что образцы с низким

содержанием платины малоактивны в выбранных условиях, но имеют высокий потенциал при испытаниях при повышенном давлении и/или температуре.

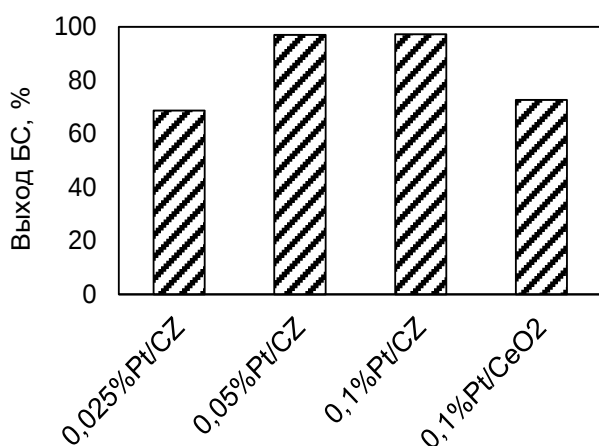


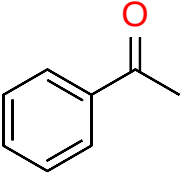
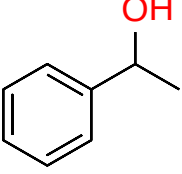
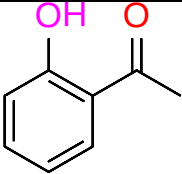
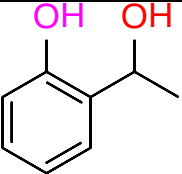
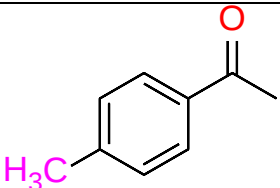
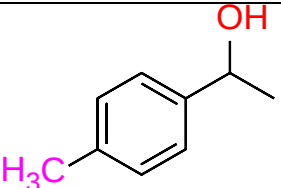
Рисунок 9. Гидрирование БА при $T = 80^\circ\text{C}$ и $P = 0,5\text{ МПа}$ на низкопроцентных платиносодержащих катализаторах

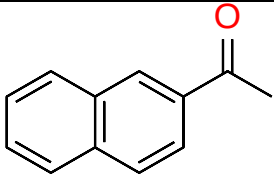
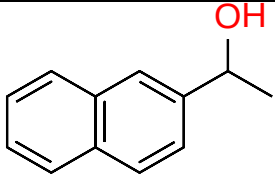
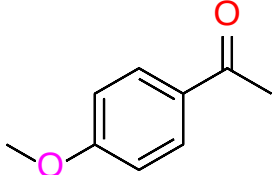
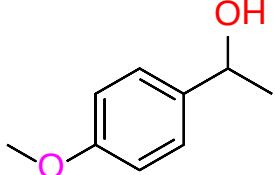
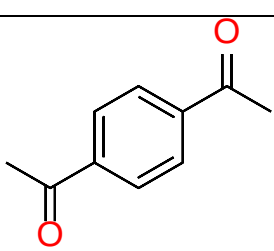
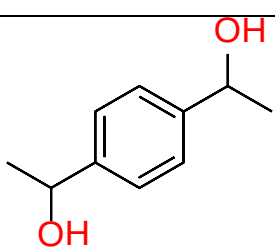
В связи с этим катализаторы с содержанием платины менее 0,1% были испытаны при повышенной температуре (80°C) и давлении (0,5 МПа) (Рисунок 9). На образце 0,1%Pt/CZ выход БС составил 97% и оставался таким же высоким при использовании катализатора с содержанием платины 0,05% масс. Катализатор 0,025%Pt/CZ также проявил активность в данных условиях, и выход БС составил 70%. При этом, катализатор 0,1%Pt/CeO₂ оказался

гораздо менее активен, по сравнению с образцами, нанесенными на смешанный носитель.

Восстановление карбонильной группы в кетонах протекает сложнее, чем в альдегидах, поскольку наличие радикала в α -положении затрудняет адсорбцию связи $\text{C}=\text{O}$ на катализаторе. В присутствии катализатора 1%Pt/CZ ацетофенон и ряд замещенных ароматических кетонов были селективно восстановлены с образованием соответствующих вторичных спиртов при комнатной температуре и атмосферном давлении (Таблица 1).

Таблица 1. Гидрирование ароматических кетонов с различными заместителями на катализаторе 1%Pt/CZ*

№	Субстрат	Продукт	Время реакции, ч	Выход, %
1			2	> 99
2			4	> 99
3			4	> 99

№	Субстрат	Продукт	Время реакции, ч	Выход, %
4			4	> 99
5			4	> 99
6			5	> 99

*Условия реакции: T = 20 °C, P = 0,1 МПа, растворитель – EtOH

Таким образом, была продемонстрирована активность и селективность катализаторов Pt/CZ в гидрировании ароматических альдегидов и кетонов. Проведение экспериментов с использованием различных субстратов позволило показать универсальность применяемого подхода: при комнатной температуре на синтезированной каталитической системе все соответствующие спирты были получены с количественным выходом. Также было показано, что катализаторы с ультранизким содержанием платины (0,025-0,1% масс. Pt) проявляют высокую активность с выходами спиртов, близких к количественным, в реакции гидрирования карбонильных соединений при незначительном повышении температуры (80°C) и давления (0,5 МПа).

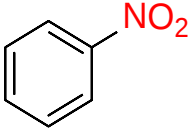
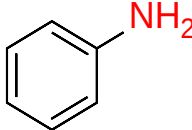
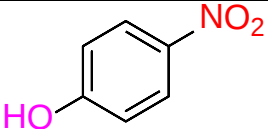
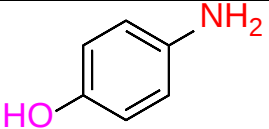
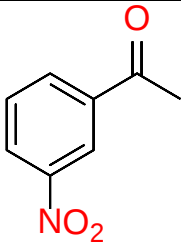
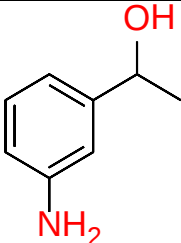
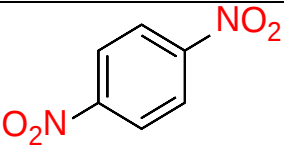
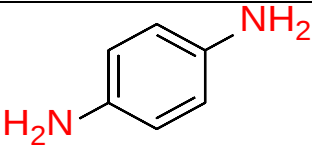
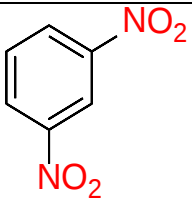
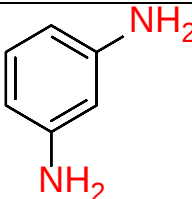
Селективное гидрирование нитросоединений

В большинстве опубликованных работ по гетерогенному каталитическому восстановлению нитросоединений авторы отмечают необходимость использования различных неорганических солей для успешного проведения реакции. В связи с этим, целью этой части работы была демонстрация возможности получения аминов только с помощью катализатора 1%Pt/CZ и молекулярного водорода.

На полученном нами катализаторе 1%Pt/CZ при комнатной температуре и атмосферном давлении гидрирование нитробензола протекает с количественным выходом анилина за 2 ч. Селективное гидрирование м- и п-динитробензола позволило получить соответствующие диамины с выходом более 99% за 3 ч. При использовании м-нитроацетофенона в качестве

субстрата продукт селективного гидрирования нитрогруппы – м-аминоацетофенон – был получен через 2 часа после начала реакции, а результат восстановления обеих функциональных групп – 1-(3-аминофенил)этанол – через 5 часов. Стоит отметить, что во всех случаях удалось избежать гидрирования бензольного кольца благодаря проведению реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении. Все результаты гидрирования ароматических замещенных нитросоединений представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Гидрирование ароматических нитросоединений с различными заместителями на катализаторе 1%Pt/CZ

№	Субстрат	Продукт	Время реакции, ч	Выход, %
1			2	> 99
2			2	> 99
3			5	> 99
4			3	> 99
5*			3	> 99

Условия реакции: T = 20 °C, P = 1 атм, растворитель – EtOH; * растворитель – THF

Таким образом, была продемонстрирована возможность селективного превращения ароматических замещенных нитросоединений в соответствующие амины при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Селективное гидрирование α, β – ненасыщенных карбонильных соединений

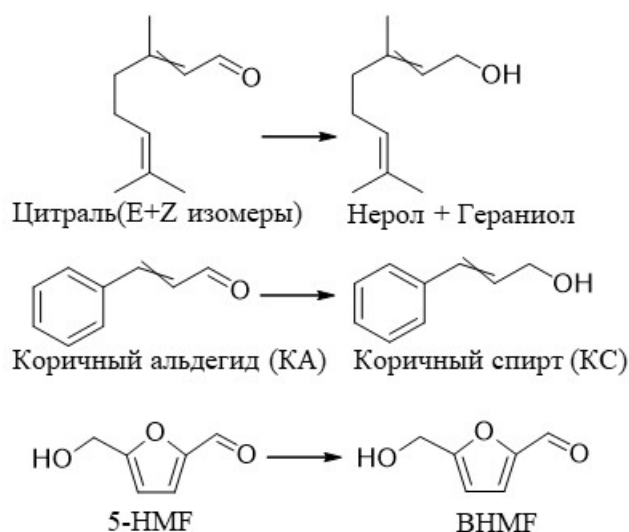


Схема 5. Гидрирование α, β – ненасыщенных альдегидов

Сложность селективного гидрирования следующего класса карбонильных соединений – α, β -ненасыщенных альдегидов – обусловлена особенностями их строения, а именно присутствием сопряженной C=C связи в α -положении, восстановление которой термодинамически более вероятно (Схема 5). Большое количество возможных продуктов делает селективное получение ненасыщенных спиртов настоящим вызовом для исследователей.

В реакции гидрирования цитраля при комнатной температуре и атмосферном давлении наблюдалось образование продуктов гидрирования C=C связи (цитронеллала и цитронеллола) наряду с ненасыщенными спиртами (Рисунок 10а). В результате, селективность по ненасыщенным спиртам-изомерам – неролу и гераниолу – составила 61% и снижалась при уменьшении содержания платины в катализаторе.

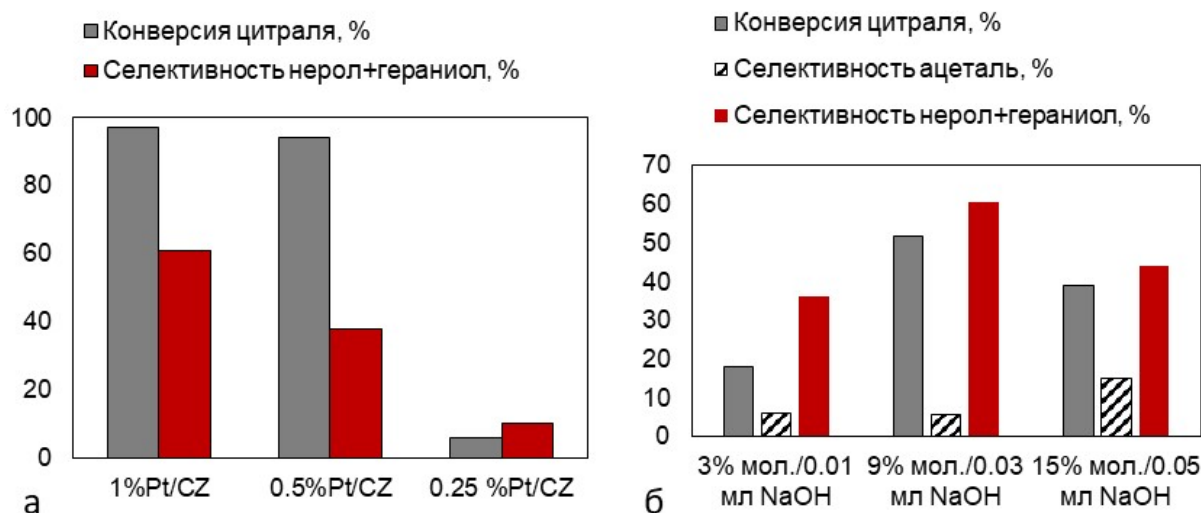


Рисунок 10. Гидрирование цитраля при комнатной температуре и атмосферном давлении: а – влияние содержания металла, условия реакции - 0,03 мл NaOH (C=1 M), $m_{\text{кат}} = 25$ мг; б - влияние содержания промотора NaOH (C=1 M) в реакционной смеси, условия реакции - 1%Pt/CZ, 60 мин, $m_{\text{кат}} = 13$ мг

Рядом исследователей была отмечена промотирующая роль щелочей в реакциях гидрирования карбонильных субстратов, заключающаяся в поляризации связи C=O карбонильной группы и обеспечению ее селективной адсорбции на катализаторе. В связи с этим, было изучено влияние добавок NaOH на селективность образования ненасыщенных

спиртов в реакции гидрирования цитраля. На Рисунке 10б видно, что увеличение содержания гидроксида натрия от 3 до 9 мол. % вызывает рост конверсии более чем в 2 раза с одновременным повышением селективности по неролу и гераниолу на 25%. Однако дальнейшее увеличение концентрации щелочи в растворе до 15 мол. % приводит к падению конверсии и селективности. При увеличении содержания щелочи в растворе реакционной смеси более 9% мол. наблюдается рост доли ацеталей, получающихся в результате взаимодействия субстрата и растворителя, катализируемого основанием, что, вероятно, приводит к блокированию части активных центров. Таким образом, было установлено, что оптимальное количество промотора NaOH в реакционной смеси составляет 9% мол.

На примере другого α , β -ненасыщенного альдегида, а именно коричневого альдегида, было изучено влияние состава подложки CZ на активность катализаторов с содержанием платины 1%масс. (Рисунок 11а). С увеличением доли церия в носителе наблюдался рост селективности образования КС. Мы предполагаем, что с повышением содержания церия в носителе увеличивается количество кислородных вакансий в результате восстановления ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} , которые могут являться центрами селективной адсорбции карбонильной связи.

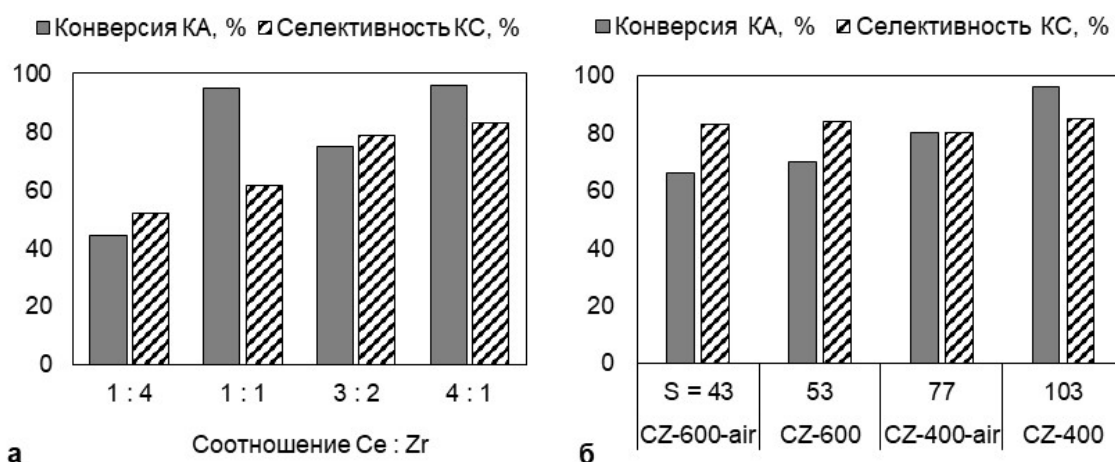


Рисунок 11. Гидрирование КА при комнатной температуре и атмосферном давлении на 1% Pt-содержащих катализаторах: а – влияние соотношения Ce:Zr; б – влияние условий термической обработки носителя CZ. Условия реакции – 20 °C, 0.1 МПа, 2ч, 3%мольн. NaOH, $m_{\text{кат}} = 50$ мг

На Рисунке 11б представлены результаты исследования зависимости конверсии субстрата и селективности образования КС в присутствии 1% платиносодержащих катализаторов от условий термической обработки носителя CZ. С увеличением удельной площади поверхности подложки было отмечено повышение конверсии субстрата; однако, селективность образования целевого спирта практически не менялась. В данном случае можно предположить, что увеличение $S_{\text{бэт}}$ носителя может интенсифицировать процесс

спилловера водорода ввиду увеличения площади контакта подложки с нанесенным металлом, что может являться причиной роста конверсии субстрата.

Расчёт значений TOF для 1% Pt-содержащих катализаторов, нанесенных на различные носители, в реакции гидрирования КА, полученных через 15 минут после начала эксперимента, показал, что активность образца 1%Pt/CZ значительно превосходит активность аналогичных катализаторов на базе индивидуальных CeO_2 и ZrO_2 , а также известных коммерческих подложек (Таблица 3).

Таблица 3. Значения TOF в реакции гидрирования КА для катализаторов на базе различных носителей

Катализатор	1%Pt/CZ	1%Pt/ CeO_2	1%Pt/ ZrO_2	1%Pt/ SiO_2	1%Pt/AC	1%Pd/AC
TOF, ч^{-1}	145	68	13	20	47	14

Низкопроцентные катализаторы Pt/CZ с содержанием платины 0,1% - 0,025% масс. были испытаны в реакции гидрирования КА при повышенных температуре (80 °C) и давлении (0.5 МПа) (Рисунок 12а). Образец 0,1%Pt/CZ проявил высокую активность и селективность в выбранных условиях, в то время как катализатор, нанесенный на индивидуальный оксид церия, оказался малоактивен. Дальнейшее снижение содержания платины вызвало снижение конверсии КА, однако селективность образования КС оставалась высокой (70-80 %). Вероятно, такой результат связан с тем, что низкое содержание металла может приводить к уменьшению количества кислородных вакансий ввиду недостаточного числа металлических центров, на которых происходит первичный разрыв молекулы H_2 и его дальнейший спилlover.

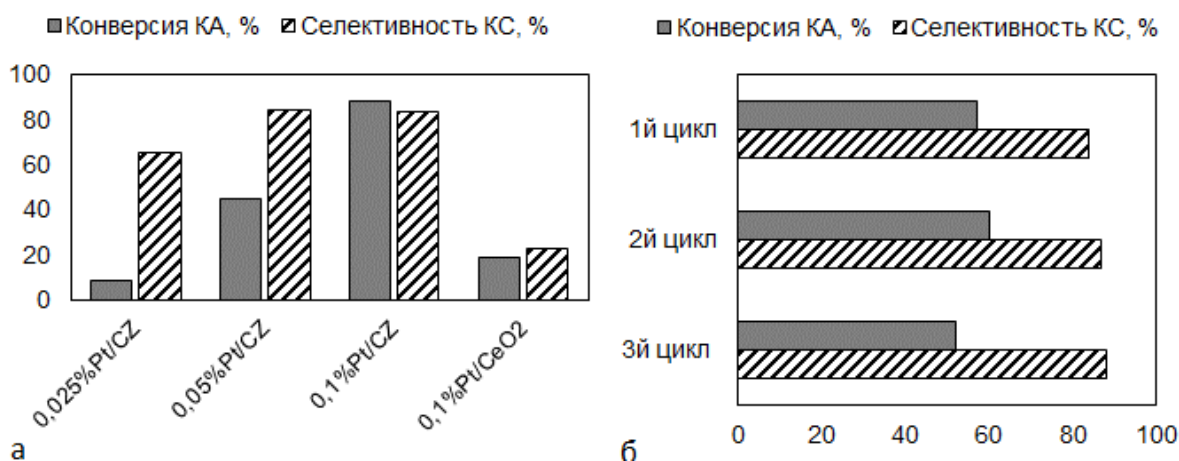


Рисунок 12. Гидрирование КА: а – на низкопроцентных катализаторах при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 0.5\text{ МПа}$; б – рецикл катализатора 1%Pt/CZ при комнатной температуре и $P = 0.1\text{ МПа}$. Условия реакции – $m_{\text{кат}} = 50\text{ мг}$, 2ч, 3%мольн. NaOH

В работе была изучена стабильность катализатора 1%Pt/CZ и возможность его регенерации и рециклизации. В ходе трехкратного повторения реакционных циклов было

отмечено, что после промывки катализатора в этаноле и последующей регенерации в токе водорода при температуре 250 °С в течении 2 часов, активность и селективность катализатора практически восстанавливаются до исходных значений (Рисунок 12б).

Еще одним примером α,β -ненасыщенного альдегида является биодоступное соединение 5-гидроксиметилфурфурол (5-HMF), получаемое из целлюлозы, которое все больше привлекает внимание исследователей ввиду возможности его переработки в различные полезные продукты и материалы. Продуктом селективного восстановления карбонильной группы 5-HMF является 2,5-бис(гидроксиметил)фуран (BHMF) – важное соединение, которое используется не только в фармацевтической и лакокрасочной промышленности, но также является важным строительным блоком при производстве различных термопластичных полимеров нового поколения.

В настоящей работе гидрирование 5-HMF также проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода в присутствии катализатора 1%Pt/CZ. Исследования изменения состава реакционной смеси от времени проведения эксперимента показали, что максимальный выход BHMF в 95% был достигнут после двух часов протекания реакции (Рисунок 13а). При этом селективность целевого продукта не изменялась со временем и составляла 100%.

Изучение конверсии 5- HMF в присутствии катализаторов с различным содержанием платины при комнатной температуре и атмосферном давлении показали, что наименее активным оказался образец 0.25%Pt/CZ, выход BHMF на котором составил лишь 20% за два часа (Рисунок 13б). Выход целевого продукта в присутствии катализатора 0.5%Pt/CZ оказался значительно выше и составил 85%. Наибольший выход BHMF был получен на катализаторе 1%Pt/CZ и составил 95%. Стоит отметить, что во всех случаях селективность BHMF составила 100%, вероятно ввиду того, что комнатная температура и атмосферное давление не позволяют инициировать другие побочные реакции, такие как гидрирование и раскрытие фуранового кольца. При этом, образцы, нанесенные на индивидуальные оксиды, показали значительно меньшую активность по сравнению с катализаторами 1%Pt/CZ и 0.5%Pt/CZ. Полученные результаты коррелируют с данными исследования предварительно восстановленных катализаторов методом ТПВ-Н₂, согласно которым наибольшее поглощение водорода при комнатной температуре, обусловленное эффектом низкотемпературного спилловера, было отмечено именно на катализаторе 1%Pt/CZ.

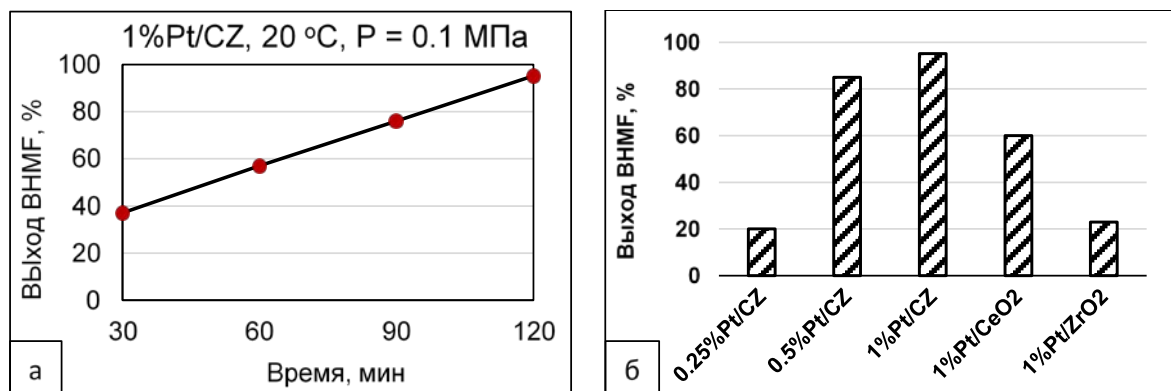


Рисунок 13. Селективное гидрирование 5-НMF: а – влияние содержания платины и природы носителя на выход ВНMF; б – влияние растворителя на выход ВНMF

Для сравнения активности образцов с различным содержанием Pt были рассчитаны значения TOF после проведения реакции гидрирования 5-НMF в течении 15 минут (Рисунок 14а). Наибольшая активность, рассчитанная на моль металла, была отмечена на катализаторе 0.5%Pt/CZ. Данный результат коррелирует с результатами физико-химических исследований, в ходе которых было обнаружено, что снижение содержания металла в 2 раза с 1% до 0,5% незначительно уменьшает количество поглощенного H_2 в результате его спилловера. Несмотря на то, что катализатор 0.5%Pt/CZ обладает большей активностью в реакции гидрирования 5-НMF, наибольший выход за 2 часа был отмечен на образце 1%Pt/CZ.

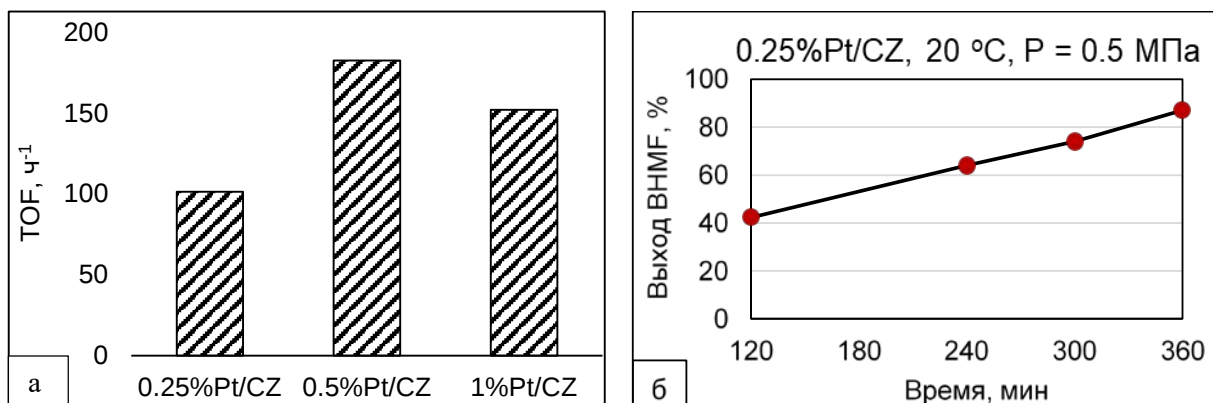


Рисунок 14. Гидрирование 5-НMF: а - Значения TOF для катализаторов с различным содержанием Pt; б - изменение выхода ВНMF во времени при комнатной температуре и давлении 0,5 МПа на катализаторе 0,25%Pt/CZ

Катализатор 0.25%Pt/CZ проявил низкую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, но, согласно результатам его исследования методом ТПВ- H_2 , основной пик поглощения водорода на этом образце сдвинут в область высоких температур. Однако, как было упомянуто ранее, основным преимуществом проведения реакций при комнатных условиях является подавление возможных побочных процессов. В связи с этим было решено провести реакцию на катализаторе 0,25%Pt/CZ при комнатной

температуре и давлении водорода 0,5 МПа. Результат эксперимента в таких условиях представлен на Рисунке 146. Как видно, незначительное повышение давления приводит к увеличению конверсии субстрата и, в результате, выход ВНMF возрастает с 8% до 42% за два часа. Увеличив время реакции до 6 часов, мы наблюдали повышение выхода целевого продукта до 87%. Селективность образования ВНMF оставалась 100%.

В ходе проведения экспериментальной работы впервые была показана возможность селективного получения ВНMF из биодоступного субстрата 5-НMF при комнатной температуре и атмосферном давлении на катализаторе 1%Pt/CZ, а также на катализаторе с ультранизким содержанием металла 0,25%Pt/CZ при комнатной температуре и незначительном повышении давления H_2 до 0,5 МПа с выходом, близким к количественному.

Таким образом, в реакциях гидрирования α,β -ненасыщенных карбонильных соединений (цитраля, коричневого альдегида и 5-НMF) было изучено влияние содержания промотора на выход целевых продуктов, а также установлена зависимость активности нанесенных катализаторов от условий приготовления смешанных церий-циркониевых оксидов, используемых в качестве подложек. Несмотря на присутствие сопряженной двойной связи в α,β -ненасыщенных карбонильных соединениях, использование катализатора 1%Pt/CZ для их селективного гидрирования позволило достигнуть высокого выхода ненасыщенных спиртов (80-99%) при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Выводы

1. Были синтезированы серии новых наноструктурированных каталитических систем Pt/CeO₂-ZrO₂ с варьированием содержания платины от 0,025%масс. до 1%масс.;
2. Впервые было обнаружено явление низкотемпературного спилловера водорода на полученных каталитических системах вследствие миграции хемосорбированного атомарного водорода с металла на носитель, сопровождающееся поглощением H₂ в области температур от -50 до 25 °C в количестве, более чем в 15 раз превышающем содержание Pt;
3. Впервые была продемонстрирована высокая активность и селективность катализаторов Pt/CeO₂-ZrO₂ в низкотемпературных процессах гидрирования более чем 20 карбонильных и нитросоединений и соответствующие спирты, а также амины, были получены с количественными выходами при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода;
4. Впервые была продемонстрирована активность катализатора 1%Pt/CZ при отрицательных температурах (от 0 до -15 °C) и атмосферном давлении H₂ в реакциях гидрирования алифатических и α , β – ненасыщенных альдегидов;
5. Впервые показана высокая активность и селективность катализаторов с ультранизким содержанием платины (0,025-0,25% масс.) в реакциях гидрирования карбонильных соединений в мягких условиях: при температуре 20 – 80 °C и давлении H₂ 0,5 МПа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Redina, E. A.; **Vikanova, K. V.**; Kapustin, G. I.; Mishin, I. V.; Tkachenko, O. P.; Kustov, L. M. Selective Room-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Compounds under Atmospheric Pressure over Platinum Nanoparticles Supported on Ceria-Zirconia Mixed Oxide, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019 (26), 4159–4170;
2. **Vikanova, K. V.**; Redina, E. A.; Kapustin, G. I.; Davshan, N. A.; Kustov, L. M. Hydrogenation of Acetophenone at Room Temperature and Atmospheric Pressure over Pt-Containing Catalysts Supported on Reducible Oxides. *Russ. J. Phys. Chem.* 2019, 93 (2), 231–235;
3. **Vikanova K.V.**, Redina E.A."Influence of the Specific Surface Area of CeO₂ –ZrO₂ Supports on the Activity of Pt-Containing Catalysts in the Cinnamaldehyde Hydrogenation Reaction", 2018, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92, 12, 2355-2358;
4. Redina E.A., **Vikanova K.V.**, Highly Efficient Pt-Catalyst Supported on Mesoporous Ceria-Zirconia Oxide for Hydrogenation of Nitroaromatic Compounds to Anilines, 2018, "Russian Journal of Physical Chemistry A, 92, 12;
5. **K. V. Vikanova**, E. A. Redina. Selective Hydrogenation of Citral on Pt-Containing Catalysts at Room Temperature and Atmospheric Pressure, 2019, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93, 12, 2566-2569;
6. **K. Vikanova**, E. Redina, G. Kapustin, V. Nissenbaum, I. Mishin, E. Kostyukhin, L. Kustov. Template-free one-step synthesis of micro-mesoporous CeO₂–ZrO₂ mixed oxides with a high surface area for selective hydrogenation, *Ceram. Int.*, 2020 (46) 9, 13980-13988,;
7. **Виканова К.В.**, Редина Е.А., Капустин Г.И., Кустов Л.М. Гидрирование карбонильных соединений на гетерогенных катализаторах с низким содержанием платины. VII Молодежная конференция ИОХ РАН: 17–18 мая 2017 г., Сборник тезисов докладов. – М.: МАКС Пресс, 2017. с.67;
8. **Виканова К.В.**, Катализаторы гидрирования карбонильных соединений, нанесенные на оксидные церий-циркониевые носители, XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», Москва, 10-14 апреля, 2017, с.277;
9. **К.В. Виканова**, Е.А. Редина, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов. Функционализация С=О связи карбонильных соединений в присутствии водорода на гетерогенных катализаторах. Международная конференция «Наноматериалы: Новые методы синтеза», Москва, 16-18 мая, 2017, с. 47-49;
10. **Vikanova K.V.**, Redina E.A., Kustov L.M. «Catalytic Selective Carbonyl Compounds Hydrogenation at Ambient Conditions». 5 th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists CatDesign: From Molecular to Industrial Level, May 20 – 23, 2018 Moscow, Russia, Abstracts /Novosibirsk: BIC, 2018, p. 272;
11. **Vikanova Kseniya**, Redina Elena, Kapustin Gennadyi, Kustov Leonid. "CeO₂-ZrO₂ oxides as supports for Pt nanoparticles for low-temperature catalytic hydrogenation of

cinnamaldehyde” 12 th International Symposium Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 8 – 12, 2018, PREPA12: Book of abstract, pp. 218-219;

12. **К.В. Виканова**, Е.А. Редина. Селективное гидрирование биодоступных карбонильных соединений в мягких условиях. VIII Молодежная конференция ИОХ РАН, 22 – 23 мая 2019, Сборник тезисов докладов – М: МАКС Пресс, с. 95;

13. **Виканова К.В.**, Редина Е.А., Селективное гидрирование коричневого альдегида на низкопроцентных Pt-содержащих катализаторах, Всероссийская конференция «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем», Москва, Россия, 13-17 мая, 2019, Сборник тезисов, с. 40;

14. **Kseniia Vikanova**, Elena Redina, Leonid Kustov, Selective cinnamaldehyde hydrogenation on low-loaded Pt catalysts., EuropaCat-2019, Aachen, Germany, August 18-23, 2019, Book of abstracts, pp. 403-404;

15. **Kseniia Vikanova**, Elena Redina, Gennady Kapustin, Leonid Kustov, Liquid-phase benzaldehyde hydrogenation on low-loaded Pt-contained catalysts at mild conditions, FCCAT-2019, Frejus, France, June 3-7, 2019, Book of abstracts, p.199;

16. **Vikanova K.V.**, Chernova M.S., Redina E.A., Selective hydrogenation of 5-HMF to BHMF at room temperature and atmospheric pressure, ICCOS-2019, Moscow, Russia, September 15-20, 2019, Book of abstracts, ООО "Admiral Print", p. 249.

Благодарность

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Рединой Елене Андреевне за всестороннюю помощь и поддержку, оказанные в ходе выполнения работы. Автор выражает признательность д.х.н., профессору Кустову Л.М. за ценные советы и помощь в работе по теме диссертации. Также автор благодарит к.х.н. Кириченко Ольгу Алексеевну за переданный опыт и знания в части приготовления носителей и катализаторов и весь коллектив лаборатории №14 ИОХ РАН за советы и помощь в исследовании образцов различными физико-химическими методами и в обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-73-20282).