

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

На правах рукописи



atomik.sibsci

Мироненко Роман Михайлович

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

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация
на соискание учёной степени
доктора химических наук

Научный консультант:
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор
Лихолобов Владимир Александрович

Омск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 Наноглобулярный углерод: получение, свойства и возможности применения как носителя палладиевых катализаторов гидрирования органических соединений (литературный обзор)	15
1.1 Понятие термина «наноглобулярный углерод».....	15
1.2 Способы получения наноглобулярного углерода и методы варьирования размера наноглобул, размера и структуры их агрегатов, состава функционального покрова их поверхности.....	17
1.2.1 О механизме образования наноглобулярного углерода при пиролизе углеводородов в газовой фазе.....	18
1.2.2 Методы регулирования структуры и свойств наноглобулярного углерода как носителя для синтеза нанесённых катализаторов.....	26
1.2.3 Функционализация поверхности наноглобулярного углерода как метод регулирования его лигандных свойств.....	34
1.3 Формирование нанесённых палладий-углеродных катализаторов.....	41
1.3.1 Методы приготовления катализаторов Pd/C.....	41
1.3.2 Процессы взаимодействия хлоридных предшественников палладия с поверхностью углеродного носителя и формирование наночастиц палладия.....	44
1.3.2.1 Состояние хлоридного предшественника палладия в водных растворах.....	44
1.3.2.2 Взаимодействия на границе раздела вода/углеродная поверхность.....	46
1.3.2.3 Закрепление хлоридного предшественника палладия на углеродной поверхности.....	49
1.3.2.4 Восстановление хлоридных соединений палладия, закреплённых на углеродной поверхности, и состояние формируемых кластеров и наночастиц палладия.....	56
1.3.3 Роль структурной организации наноглобулярного углерода в процессах формирования активных центров палладиевых катализаторов на его основе.....	62
1.4 Селективное гидрирование органических соединений в присутствии палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода.....	67
1.4.1 Гидрирование алкенов.....	68
1.4.2 Гидрирование ароматических альдегидов.....	72
1.4.2.1 Гидрирование коричневого альдегида.....	74
1.4.2.2 Гидрирование фурфурола.....	77
1.4.3 Гидрогенолиз связей C–O и C–Cl в органических соединениях.....	81

1.4.4 Гидрирование нитросоединений	86
1.5 Заключение к главе 1	91
ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования.....	93
2.1 Материалы и реагенты	93
2.1.1 Углеродные носители катализаторов	93
2.1.2 Предшественники активного компонента катализаторов	94
2.1.3 Органические субстраты для реакций гидрирования	96
2.1.4 Растворители	97
2.2 Приготовление катализаторов.....	97
2.3 Методы исследования структуры и физико-химических свойств углеродных носителей.....	99
2.3.1 Рентгеновская дифрактометрия.....	99
2.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния	100
2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия	101
2.3.4 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота	102
2.3.5 Абсорбция дибутилфталата	102
2.3.6 Инфракрасная спектроскопия.....	103
2.3.7 Титрование по Бёму.....	103
2.3.8 Определение содержания кислорода	105
2.3.9 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.....	105
2.4 Методы исследования структуры и физико-химических свойств катализаторов	106
2.4.1 Методы атомной спектроскопии.....	106
2.4.2 Термопрограммированное восстановление	107
2.4.3 Импульсная хемосорбция монооксида углерода.....	108
2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия	110
2.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	110
2.5 Жидкофазное гидрирование органических соединений.....	111
2.5.1 Каталитические эксперименты.....	111
2.5.2 Идентификация продуктов гидрирования.....	118
2.5.3 Количественный анализ реакционных растворов	120
ГЛАВА 3 Формирование палладийсодержащих активных центров в катализаторах Pd/НГУ.....	123
3.1 Структура и физико-химические свойства выбранных разновидностей наноглобулярного углерода	123
3.1.1 Исследование методом рентгеновской дифрактометрии.....	124

3.1.2 Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния	125
3.1.3 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии	128
3.1.4 Исследование сорбционными методами.....	133
3.1.5 Исследование методами инфракрасной спектроскопии и титрования по Бёму	137
3.1.6 Исследование образцов наноглобулярного углерода, подвергнутых термическому воздействию	140
3.2 Влияние структуры и физико-химических свойств наноглобулярного углерода, задаваемых условиями его получения и постобработок, на формирование наночастиц палладия в катализаторах Pd/НГУ	146
3.3 Влияние химической природы предшественника палладия и условий формирования наночастиц палладия на их дисперсное состояние в катализаторах Pd/НГУ	159
3.4 Заключение к главе 3	171
ГЛАВА 4 Селективное гидрирование ароматических нитросоединений в присутствии катализаторов Pd/НГУ	174
4.1 Гидрирование этил-4-нитробензоата	175
4.1.1 Последовательность превращений при гидрировании этил-4-нитробензоата на катализаторах Pd/НГУ	175
4.1.2 Влияние природы наноглобулярного углерода и условий приготовления катализаторов Pd/НГУ на их активность и селективность в гидрировании этил-4-нитробензоата.....	178
4.1.3 Влияние термической обработки наноглобулярного углерода на активность катализатора Pd/НГУ в гидрировании этил-4-нитробензоата	183
4.1.4 Влияние условий гидрирования этил-4-нитробензоата в присутствии катализаторов Pd/НГУ на скорость каталитических превращений.....	186
4.1.5 Стабильность катализаторов Pd/НГУ в условиях жидкофазного гидрирования этил-4-нитробензоата и оценка возможности их промышленного использования для получения этил-4-аминобензоата	192
4.2 Гидрирование других ароматических нитросоединений в присутствии Pd/НГУ	196
4.3 Заключение к главе 4.....	201
ГЛАВА 5 Селективное гидрирование ароматических альдегидов в присутствии катализаторов Pd/НГУ	204
5.1 Гидрирование бензальдегида	204
5.2 Гидрирование фурфурола	211
5.2.1 Влияние природы углеродного носителя на функциональные свойства катализаторов Pd/С в аквафазном гидрировании фурфурола	213

5.2.2 Влияние природы растворителя на скорость и направления превращений фурфурола в ходе его гидрирования на катализаторе Pd/НГУ	225
5.3 Заключение к главе 5	231
ГЛАВА 6 Селективное гидрирование функционализированных алкенов в присутствии катализаторов Pd/НГУ	233
6.1 Гидрирование диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцината	234
6.2 Гидрирование O-, S- и N-виниловых производных	239
6.2.1 Влияние природы углеродного носителя и условий приготовления катализаторов Pd/C на их активность и селективность в реакциях гидрирования O-, S- и N-виниловых производных	240
6.2.2 Оценка стабильности системы Pd/НГУ в условиях жидкофазного гидрирования O-, S- и N-виниловых производных	248
6.3 Заключение к главе 6	256
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	259
ВЫВОДЫ	264
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	266
БЛАГОДАРНОСТИ	273
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	274
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	279
ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное) Принципиальные технологические схемы способов получения и характеристики промышленных разновидностей наноглобулярного углерода (технического углерода)	335
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное) Функции, использованные при аппроксимации (моделировании) экспериментальных спектров и профилей	340
ПРИЛОЖЕНИЕ В (обязательное) Данные спектрометрической идентификации продуктов гидрирования и сопутствующих гидрированию превращений	341
В.1 Продукты гидрирования ароматических нитросоединений	341
В.2 Продукты гидрирования ароматических альдегидов	345
В.3 Продукты гидрирования функционализированных алкенов	351
ПРИЛОЖЕНИЕ Г (обязательное) Зависимости количества поглощённого водорода от времени (кривые поглощения водорода), полученные при изучении катализаторов в реакциях гидрирования	355
Г.1 Гидрирование ароматических нитросоединений	355
Г.2 Гидрирование фурфурола	359

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–3]. 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 (по данным на 2011 г. [4]). Тенденция роста числа публикаций, посвящённых приготовлению и исследованию катализаторов Pd/C (рисунок 1), 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.

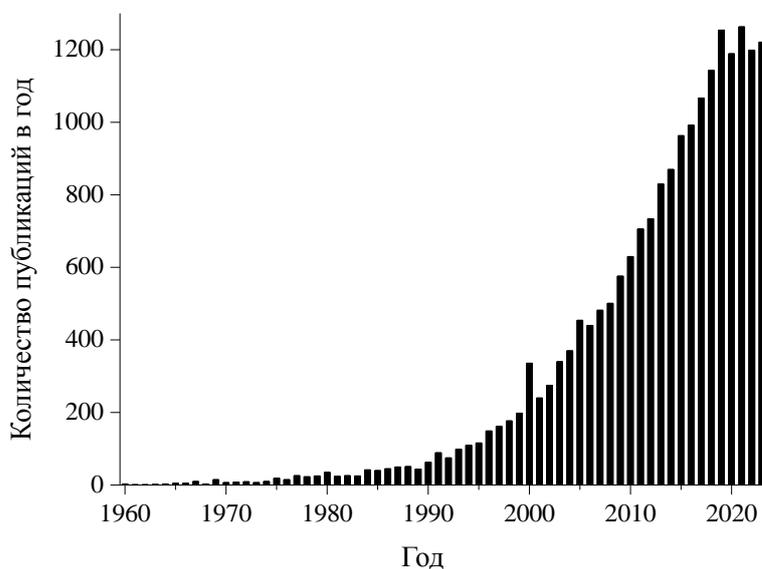


Рисунок 1 – Динамика роста числа научных работ, касающихся приготовления, исследования и применения катализаторов типа Pd/C; анализ выполнен с помощью библиографической базы данных Scopus® [5]

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 [2, 6], 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 [7, 8].

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 полимеров [3, 6, 9, 10]. 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 [2, 6, 11–13].

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) [14–16]. По данным на 2023 г. объём

мирового производства технического углерода приблизился к 15 млн тонн в год [17]. 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) [14].

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 применения в адсорбции и катализе (например, хорошо известного материала Сибунит™ [18–20]), в электрокатализе (главным образом, композиции Pt/НГУ [2]) и в фотоактивных композициях (например, углеродные квантовые точки, допированные азотом и фосфором [21]). 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 [2, 10, 11]. 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 [11], 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. [22–24], 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) [2, 10, 11], 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 углеродных 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 [25–28], 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 [2]), 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 гидрирования, 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 [29]¹⁾, 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.

¹⁾ В 2022 г. на отечественных предприятиях было произведено около 913 000 тонн технического углерода [30], а в 2023 г. – примерно 915 000 тонн [31].

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.).

ГЛАВА 1 Наноглобулярный углерод: получение, свойства и возможности применения как носителя палладиевых катализаторов гидрирования органических соединений (литературный обзор)

1.1 Понятие термина «наноглобулярный углерод»

Наноструктурированные углеродные материалы, представленные большим числом различных форм, каждая из которых обладает рядом уникальных структурных и функциональных свойств, вызывают в настоящее время огромный интерес с позиции их применения в адсорбции и катализе [2, 11–13]. Среди них наиболее распространёнными являются углеродные наноструктуры сферической формы. Термин «углеродные сферы» был предложен М. Инагаки (M. Inagaki) в 1997 г. при обсуждении путей формирования нанотекстуры объёма сферических углеродных частиц [32]. Позднее Ф. Серп (Ph. Serp) и соавторы [33] ввели термин «углеродные наносферы» для обозначения твёрдых продуктов разложения углеводородов в газовой фазе с размером сферических частиц от 50 нм до 1 мкм, отделив их, таким образом, от семейств углеродные нанолуковицы (размер частиц 2–20 нм) и углеродные нанобусинки (размер частиц более 1 мкм). Однако термин «углеродные наносферы» с точки зрения геометрии является точным только для описания фуллеренов, имеющих атомы углерода на поверхности сферы, но не в объёме. По-видимому, по этой причине для уточнения того, что в объёме они есть, в настоящее время применяются комбинации слов «твёрдые углеродные наносферы» [33], «заполненные углеродные наносферы» [34] и т. д. В сущности, все эти комбинации слов описывают шарообразные наночастицы углерода. Более простым и общим термином «углеродные наноглобулы», или «наноглобулярный углерод» (от лат. *globulus* – шарик), введённым в работе Ю. Г. Кряжева с соавторами [35], также можно обозначать шарообразные наночастицы углерода. Глобулярные наночастицы в общем случае не обязательно должны иметь идеальную шарообразную форму и полностью заполненный объём, так как они могут быть сформированы структурными элементами, плотная упаковка которых невозможна.

НГУ, который входит в состав аэрозолей, образующихся при неполном сгорании углеродсодержащих соединений в неконтролируемых условиях, и который обычно называют сажей (англ. *soot*, нем. *Ruß*, франц. *suie*), обладает невыраженными физико-химическими свойствами, то есть не характеризуется фиксированным и воспроизводимым набором показателей. В отличие от сажи, все разновидности НГУ, производимые в промышленности как марки технического углерода (англ. *carbon black*, нем. *Industrieruß*, франц. *noir de*

carbone), характеризуются такими параметрами, как средний размер углеродных наноглобул, степень их агрегирования (показатель структурности, который зависит от среднего числа наноглобул, сросшихся в агрегат, и формы агрегата), удельная площадь поверхности и химические свойства находящихся на поверхности наноглобул функциональных групп. Характеристики НГУ зависят от способа его получения (таблица 1).

Таблица 1 – Типичные диапазоны значений показателей промышленных разновидностей НГУ (технического углерода), получаемых различными способами [36]

Наименование показателя	Способ получения				
	Печной	Канальный	Термический	Ацетиленовый	Ламповый
Диаметр наноглобул, нм	10–80	10–30	50–500	50–500	50–100
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	20–950	100–1125	6–15	60–70	20–100
Абсорбция дибутилфталата, $\text{мл} \cdot (100 \text{ г})^{-1}$	65–200	100–570	30–50	300–350	100–170
pH водной суспензии	3–9,5	3–6	7–8	5–7	3–7

Например, разновидности НГУ, получаемые термическим способом (неокислительный пиролиз природного газа), характеризуются средним диаметром наноглобул в диапазоне 50–500 нм, удельной площадью поверхности не более $15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и низким показателем структурности по абсорбции дибутилфталата (ДБФ), тогда как разновидности НГУ, производимые печным способом (окислительный пиролиз углеводородного сырья с последующими обработками), состоят из наноглобул диаметром 10–80 нм, обладают удельной площадью поверхности обычно в диапазоне $100–950 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и могут иметь очень высокий показатель структурности [16, 36–39]. Более подробные сведения, в том числе принципиальные технологические схемы способов получения промышленных разновидностей НГУ (технического углерода), приведены в приложении А.

Химическая чистота (содержание углерода) промышленных разновидностей НГУ достаточно высока, что важно при использовании их в качестве носителей для катализаторов, содержащих благородные металлы (особенно при их низкой концентрации). Данный показатель меняется в зависимости от способа получения и, например, для печных марок составляет более 97 %, а для термических марок – свыше 99 % [16]. Это отличает технический углерод от сажи, которая, как правило, содержит продукты неполного сгорания. Например, в работе [40] на конкретных примерах сравнения групповых химических составов образцов технического углерода и саж демонстрируются их значительные различия. Так, образец печного

технического углерода на 98 % состоял из углерода и содержал около 1 % органических соединений, вымываемых растворителями, и около 1 % зольных примесей, тогда как для сажи, образующейся при работе дизельного двигателя, аналогичные показатели составляли соответственно 61, 30 и 1 % (остальное – группа не идентифицированных соединений, возможно кислород-, азот- и серосодержащие смолы).

Перечисленные выше показатели, которыми обладает НГУ промышленных марок (технический углерод), а также особенности его строения в сочетании с физико-химическими характеристиками поверхности наноглобул позволяют рассматривать данный углеродный наноматериал как перспективный для применения в качестве носителя катализаторов [41].

1.2 Способы получения наноглобулярного углерода и методы варьирования размера наноглобул, размера и структуры их агрегатов, состава функционального покрова их поверхности

Промышленное получение НГУ базируется на процессах термического или термоокислительного распада (пиролиза) углеводородов, при которых ключевой стадией является генерация из молекул углеводородов наноразмерных сфероидальных частиц углерода, формирующихся в объёме газа или в газовом потоке в виде аэрозоля. В зависимости от природы углеводородного сырья, в качестве которого используют природный газ и жидкие углеводороды (масла), и способа осуществления процесса его пиролиза выделяют несколько разновидностей НГУ: канальный (газовый или масляный), печной (газовый или масляный), ламповый, термический, ацетиленовый (см. приложение А). Исторически первым появился ламповый способ, основанный на сжигании растительных масел в лампах под глиняными горшками, на внутренней поверхности которых оседали частицы углерода (Китай, III век до н.э.). Начиная с XV века ламповый способ получил дальнейшее развитие в Европе (Германия, Франция, Голландия) при создании промышленного производства чёрного пигмента для красок, сырьём для которого служили камфорная смола или нефть [42–44]. Канальный способ был разработан в США в конце XIX века [43–47] и заключается в осаждении частиц углерода из пламени горящего природного газа на движущуюся над пламенем или через пламя охладительную поверхность (см. рисунок А.2 в приложении А). Благодаря большей вариабельности технологических режимов (например, возможность изменения высоты точки отбора углеродных частиц из пламени от основания горелки) и резко упрощённого состава углеводородного сырья (природный газ вместо нефти или масла), канальный способ позволил создать определённый ассортимент марок технического углерода различного назначения (производство пигментов, тонеров, порохов, наполнителей резин). Термический способ,

запатентованный в 1916 г. [48] и промышленно освоенный в США в 1922 г. [44, 47, 49], основан на процессе пиролиза природного газа в предварительно нагретой до 900–1400 °С реакционной зоне без доступа воздуха, в результате чего в объёме пространства реакционной зоны образуется аэрозоль углеродных частиц, направляемый далее в систему их выделения (см. рисунок А.3 в приложении А). Особенность получаемого таким образом термического углерода состояла в том, что до 25 % его частиц представляют собой одиночные глобулы, а их размер может достигать 500 нм. Основной областью применения этой разновидности НГУ стала быстро растущая в первой половине XX века индустрия шинных резин. Это же обстоятельство стремительного роста потребности в резинотехнических изделиях для нужд машиностроения стимулировало интенсификацию исследовательских работ по созданию крупнотоннажных, высокопроизводительных, вариабельных и менее затратных технологий производства дисперсного глобулярного углерода, что привело к разработке в 1922–1945 гг. [44, 47] печного способа его получения. Принципиальное отличие этого способа от других заключается в том, что процесс пиролиза углеводородного сырья проводится в высокоскоростном потоке газов сгорания топлива (лучше всего природного газа) с температурой около 1700 °С, для чего углеводородное сырьё подаётся в газовый поток с последующим выделением из этого потока с помощью циклонов и фильтров аэрозольных частиц НГУ (см. рисунок А.1 в приложении А). Этот способ получения НГУ, благодаря рекордным показателям по удельной производительности, широким возможностям применения средств контроля и автоматизации, гибкости производства и доступности углеводородного сырья (природный газ, сопутствующие продукты переработки нефти и каменного угля), быстро занял лидирующие позиции в мировом производстве технического углерода. В настоящее время печной НГУ, получаемый из газообразного или жидкого сырья с ассортиментом около 120 марок, составляет более 95 % всего мирового производства [14]. Далее в данном разделе литературного обзора основное внимание будет уделено рассмотрению закономерностей формирования и особенностей строения частиц НГУ, образующихся при использовании любого из отмеченных выше способов, а также возможностей их функционализации и придания им свойств, благоприятствующих применению их в качестве носителей в каталитических композициях Pd/НГУ (то есть свойств макролиганда).

1.2.1 О механизме образования наноглобулярного углерода при пиролизе углеводородов в газовой фазе

Задача изучения механизма образования частиц углерода при горении углеводородов как научная проблема является в настоящее время одной из наименее решённых. Причина этого

заключается в высокой степени сложности процесса: наличия многостадийности, неравновесности, неизотермичности, нестационарности, сопряжённых с высокотемпературным режимом, а также возникающих вследствие этого трудностях, например, использования специального исследовательского оборудования. Экспериментальные сложности в исследовании процесса привели к тому, что, несмотря на многочисленные работы в этой области, его механизм всё ещё окончательно не выяснен. Вследствие этого существуют разные трактовки процессов преобразования углеводов в пламени. Количественные данные по образованию дисперсного углерода в пламёнах и воззрения на механизм этого процесса, опубликованные до 1970 г., обобщены и обсуждены П. А. Теснером в монографии [50], более поздние результаты рассмотрены в обзорах [51–62], а также в работах [63–65]. Все обсуждаемые в литературе версии механизма образования дисперсного углерода базируются на концепции о ключевой роли в протекании изучаемого процесса полициклических ароматических углеводов (ПАУ) и необходимости стадии формирования зародыша частицы – ядра роста, как наноразмерного (1–2 нм) кластера взаимосвязанных атомов углерода. Состав, структура и концентрационные соотношения этих ключевых интермедиатов, а также профили их изменения во времени сильно зависят от природы углеводородного сырья (отношения C/H), геометрии реакционного объёма (реактора) и параметров протекающих в нём процессов массо- и теплопереноса [66, 67].

В последние годы, благодаря существенному развитию вычислительных возможностей, наблюдается заметная активизация исследований по применению методов молекулярной динамики для расчётов образования углеродных кластеров, содержащих несколько тысяч атомов углерода, что позволяет дать оценки реальности путей образования тех или иных ПАУ и формирования из них ядер роста [68–72]. Так, в работе Н. Пино (N. Pineau) с соавторами [68] был смоделирован процесс образования кластеров углерода, начиная с его одиночных атомов, при температуре 2000 К. Моделирование показало, что атомы углерода связываются в кластеры двух видов: малоатомные цепочечно-замкнутые (по-видимому, полииновые) и многоатомные сфероидальные (фуллереноподобные); последние могут присоединять к себе цепочечные. Увеличение числа атомов углерода в той же ячейке приводит к заметному возрастанию относительного содержания сфероидальных кластеров, соединённых во вторичные кластеры. Интересно отметить, что в обоих случаях не происходит образования плоских кластеров (графенов), что согласуется с известными данными [73], согласно которым при высокой температуре графеновый лист, содержащий координационно-ненасыщенные атомы углерода, из-за образования дефектов сминается, стремясь приобрести свёрнутую структуру.

В работе Ц. Мао (Q. Mao) с соавторами [69] было проведено моделирование процессов образования кластеров углерода при температуре 2500 К, начиная с такой крупной молекулы

ПАУ как циркумкоронен $C_{54}H_{18}$. Моделирование показало (рисунок 2), что превращение этой молекулы начинается с этапа её дегидрирования через термическую диссоциацию связи С–Н с образованием сравнительно стабильного радикала $C_{54}H_{17}^{\bullet}$ (рисунок 2, стадия **b**) и последующим разрушением части периферии молекулы с формированием плоскоизогнутых (чашеобразных) структур, содержащих кольца C_5 – C_7 и алкиновые группировки C_2 – C_6 (рисунок 2, стадия **e**). Последние в дальнейших превращениях могут выступать как структуры, «сшивающие» в «пакеты» плоские молекулы исходного циркумкоронена и плоскоизогнутые фрагменты его частично разрушенных молекул (рисунок 2, маршрут **A**).

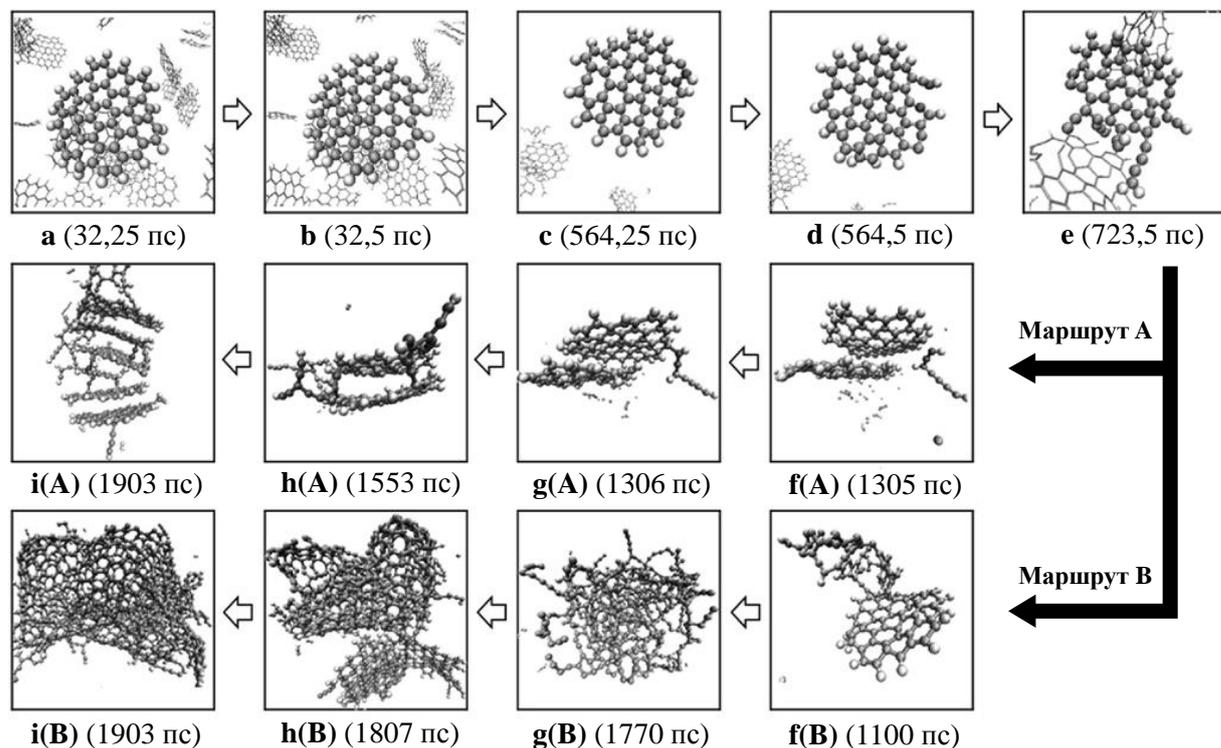


Рисунок 2 – «Стоп-кадры» ключевых стадий фрагментации при 2500 К циркумкоронена по направлениям **A** и **B** и появления соответствующих углеродных кластеров, где серыми и белыми сферами изображены атомы углерода и водорода соответственно; по данным работы [69]

Другое направление превращений (рисунок 2, маршрут **B**) связано с непосредственным взаимодействием чашеобразных фрагментов друг с другом и с радикалами $C_{54}H_{17}^{\bullet}$, образовавшимися на начальных этапах, с формированием «комка», имеющего фуллереноподобные участки поверхности. Фактически «пакет» на стадии **i(A)** и «комочек» на стадии **i(B)** представляют собой ядра роста разной плотности, на которых дальнейшее протекание процессов «сшивок» будет вести к формированию углеродных наноглобул. Важно подчеркнуть, что чашеобразные молекулярные структуры из-за наличия у них дипольного момента более склонны к образованию «пакетов», чем плоские структуры, содержащие только C_6 -кольца и не имеющие дипольного момента, и в результате такой «самоассоциации» происходит формирование шарообразной частицы [74].

Изложенная версия механизма образования углеродных наноглобул, опубликованная в 2018 г. [75, 76], считается в настоящее время наиболее реалистичной, поскольку она объясняет большинство накопленных экспериментальных наблюдений, а также поддерживается результатами новых исследований. Например, Ф. Шульц (F. Schulz) и соавторы [77] методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовали продукты горения этилена в ламинарном режиме, отобранные на разных высотах пламени и очищенные от частиц копоти путём сублимации. Авторами было установлено, что продукты сублимации представлены в основном молекулами ПАУ, содержащими несколько десятков атомов углерода (рисунок 3). Имеется определённая схожесть молекулы «димера» $C_{52}H_{26}$ (рисунок 3а) с молекулой «димера», смоделированной в работе [69] (рисунок 2, стадия **f(B)**). Рассмотрение ряда аспектов механизма образования углеродных наноглобул при горении углеводородов, получившего название НАСА (hydrogen-abstraction carbon-addition), проведено в работах [78, 79].

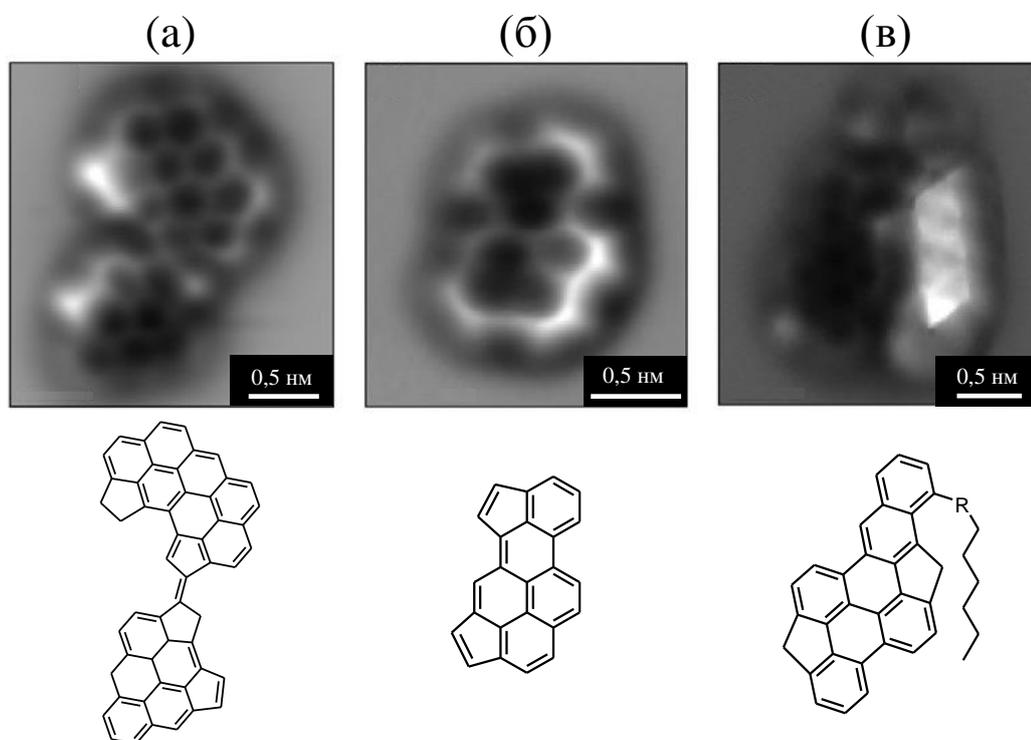


Рисунок 3 – АСМ-изображения и химические структуры некоторых молекул ПАУ, выделенных сублимацией из твёрдых продуктов горения этилена в ламинарном пламени: (а) $C_{52}H_{26}$, (б) $C_{24}H_{12}$, (в) $C_{30}H_{15}RC_xH_y$; по данным работы [77]

Вышеизложенные представления о путях образования и структуре ядер роста наноглобул основаны преимущественно на результатах изучения горения углеводородов в диффузионном или ламинарном пламени с температурой в зоне пиролиза около 1200–1500 °С, то есть в режиме, относящемся к ламповому или каналному способам получения НГУ. Переход к более высокотемпературным способам получения НГУ, например, к печному, в турбулентном пламени с температурой в зоне пиролиза около 1500–1800 °С, будет

способствовать реализации цепного механизма НАСА (из-за ускорения эндотермических стадий образования ароматических радикалов). Однако структура ядер роста будет стремиться приобрести не вид вытянутого «пакета», сформированного посредством *rim*-связывания молекул ПАУ (образования межмолекулярной С–С-связи через радикальный центр в периферийном С₅-цикле) [80], а более сферическую форму из-за большего вклада участия в этом процессе *syn*-связывания ПАУ (поэтапное образование нескольких межмолекулярных связей С–С, начиная с радикального центра в периферийном С₆-цикле), ведущих по мнению авторов [58] к спироидам и далее к фуллеренам. В реакции ди- и олигомеризации через *rim*- и *syn*-связывания легче вступают ПАУ с «нарушенной ароматичностью» (если о ней судить по правилу Хюккеля « $4n+2$ »), к которым относятся не только ПАУ с разрушенными периферийными С₆-циклами, но и некоторые исходные ПАУ, например, пирен (С₁₆Н₁₀) и коронен (С₂₄Н₁₂).

Механизм формирования агрегатов сферических частиц НГУ при пиролизе углеводов включает следующие стадии:

1) образование ПАУ из исходных углеводов за счёт реакций их дегидрирования, пиролиза, крекинга, ароматизации, причём заметную роль играет промежуточное образование ацетилена;

2) образование ядер роста из ПАУ за счёт их цепной олигомеризации через С₅- и/или С₆-циклы;

3) укрупнение ядер роста в результате коалесценции, коагуляции и «пришивки» к их поверхности различных углеводородных фрагментов с последующим дегидрированием, повышением отношения С/Н и формированием углеродных наноглобул;

4) агрегация углеродных наноглобул и карбонизация их агрегатов в частицы, слагающие текстуру НГУ.

Этот механизм, представленный на рисунке 4а, находит своё отражение на электронно-микроскопических снимках частиц НГУ (рисунок 4б). Видно, что углеродные наноглобулы содержат в своей структуре разупорядоченное ядро, окружённое пакетами графеновых слоёв (графитоподобными кристаллитами, ГПК), причём упорядоченность упаковки слоёв в пакетах возрастает от ядра к периферии наноглобулы (рисунок 4в).

Как видно из рисунка 4а, если процесс образования НГУ протекает при температурах ниже 1500 °С, то структура ядер роста формируется преимущественно за счёт *rim*-связывания молекул ПАУ и представляет собой «пакет», а при температурах выше 1500 °С происходит преимущественно *syn*-связывание, и структура ядер роста представляет собой «комоч». В последнем случае на начальной стадии образования ядер роста его предшественник, ди- или тример ПАУ, за счёт внутримолекулярных реакций, аналогичных *rim*- и *syn*-связыванию,

дегидрирования и перегруппировок способен превратиться в фуллерен, который, однако, в дальнейшем может исчезнуть, участвуя наряду с другими кластерами ПАУ как «сырьё» [85] в укрупнении ядер роста и формировании углеродных наноглобул.

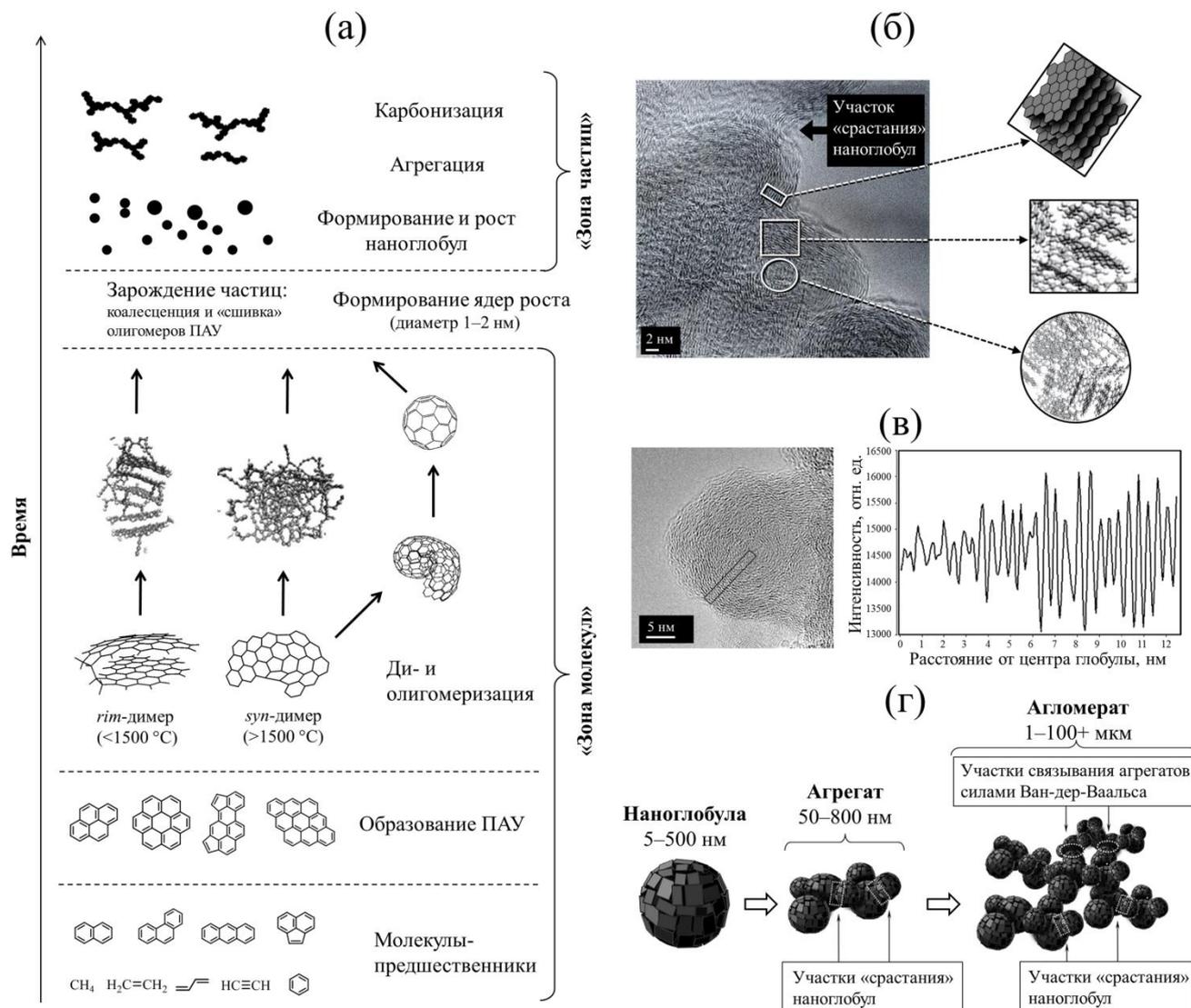


Рисунок 4 – Основные стадии (механизм) процесса образования частиц НГУ (по данным работы [81] с учётом обсуждений в работах [15, 56, 58, 69, 75–78]) с разделением на низкотемпературную и высокотемпературную области с условной границей 1500 °C (а); строение («внутреннее устройство») наноглобулы НГУ по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения и модели углеродных структур выделенных участков [82, 83], соответствующих некоторым стадиям процесса образования углеродных наноглобул (б); радиальный профиль слоевой структуры для углеродной наноглобулы, демонстрирующий непрерывность возрастания структурной упорядоченности слоёв углерода от центра к периферии [84] (в); модель структурной организации наноглобул в частицах НГУ (г)

Количественные оценки времени образования ядер роста и их размеров могут быть получены путём исследования процесса разложения углеводов за фронтом отражённой ударной волны, формируемой в ударной трубе (достигаемые температуры 2100–3700 К при временах 0,1–10 мс) [86–92]. Так, в работе А. Г. Шайтанова и В. Ф. Сурувикина [86] было

установлено, что началу образования глобулярных частиц, то есть формированию ядер роста (это соответствует переходу системы из «зоны молекул» в «зону частиц» на рисунке 4а, что фиксируется по появлению спектра излучения, характерного для твёрдого тела) предшествует индукционный период, величина которого зависит от температуры процесса и природы углеводорода. Чем больше атомов углерода в молекуле углеводорода, тем короче индукционный период. Например, в случае нафталина индукционный период при температуре 2040 К составляет 72 мкс, тогда как для этилена при той же температуре он равен 130 мкс [86].

По сравнению с «зоной молекул» прецизионные экспериментальные исследования и моделирование процессов, относящихся к «зоне частиц» (см. рисунок 4а), пока немногочисленны, но заметно интенсифицировались за последние годы. Из анализа монографии [15] и более ранних обобщающих публикаций [58, 59, 93–95] следует, что формирование ядер роста является наиболее медленной стадией, так как для её протекания на этапе образования олигомеров ПАУ необходимы разрывы связей С–Н с энергиями около 450 кДж·моль⁻¹ [96]. В то же время рост поверхности ядер роста, происходящий путём «пришивки» к ней олигомеров ПАУ и ацетилена, не требует разрыва связей С–Н и С–С, а необходимые для такой «пришивки» изменения конформаций молекул олигомера ПАУ протекают с энергией активации, по величине на порядок меньшей, чем энергия разрыва связи С–Н. Изменяя природу исходного углеводородного сырья, его исходную концентрацию в газовой фазе, температуру процесса и профиль её изменения по длине (высоте) реакционной зоны, можно влиять не только на скорость образования и размер ядер роста, но и на соотношение объёмных концентраций ядер роста и молекул олигомеров ПАУ как стартового параметра перед началом стадии роста. Так, если частиц ядер роста образовалось больше, чем осталось молекул олигомеров ПАУ, то рост первичных глобул НГУ будет происходить преимущественно через «слияние» нескольких ядер роста с образованием или одного ядра роста большего размера (коалесценция), или кластера ядер роста (коагуляция). Этот процесс изменяет концентрационное отношение «(ядро роста + кластер ядер роста)/олигомеры ПАУ» в пользу олигомеров, за счёт которых завершается рост поверхности ядра роста и кластеров. Различия в структуре объёма первичных углеродных наноглобул, образовавшихся при участии в их росте кластеров ядер роста и одиночного ядра, чётко идентифицируются методом ПЭМ высокого разрешения (рисунок 5).

При коалесценции важнейшим свойством вступающих в этот процесс частиц ядер роста должно быть наличие у них жидкоподобного состояния («пластичности»), для возникновения которого критическими параметрами являются размер ядра роста, молекулярный вес ПАУ, слагающих ядро роста, и, собственно, температура ядра роста как частицы. Наличием у ядра роста определённой «пластичности» (то есть подвижности относительно друг друга отдельных

фрагментов слагающих его олигомерных молекул ПАУ) можно обосновать, что он будет иметь шарообразную форму независимо от того, какую структуру («пакет» или «комок», рисунок 4а) имеет его предшественник. В последние годы изучению стадии формирования ядер роста и особенностей их структуры стали уделять большое внимание как в экспериментальных, так и теоретических исследованиях с использованием различных модельных реакций и расчётных моделей [99–105].

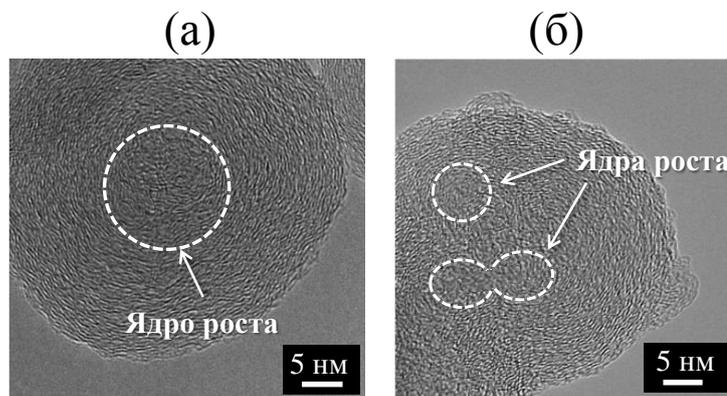


Рисунок 5 – ПЭМ-изображения структуры («внутреннего устройства») наноглобул НГУ, образовавшихся из углеводородов различной природы и в различных условиях: (а) сажа [97], (б) технический углерод печной разновидности [98]; пунктирными окружностями выделены структуры, находящиеся в одной углеродной наноглобуле и сформированные предположительно за счёт коалесценции (а) или коагуляции (б) первичных ядер роста

В отличие от коалесценции, коагуляция приводит не к полному слиянию соударяющихся частиц в одну, а к образованию из них кластеров, сростков, агрегатов. Формирование последних наиболее характерно для углеродных наноглобул, потерявших свойство «пластичности», где важную роль в процессе их агрегирования начинают приобретать эффекты электризации наночастиц, возникающие при термоэлектронной эмиссии, трении и соударении друг с другом или с ионами газовой фазы [106]. Подробно общие вопросы коагуляции (агрегации) частиц аэрозолей в ламинарных и турбулентных потоках и роли в этом процессе соотношения между кулоновской и кинетической энергиями взаимодействия соударяющихся частиц рассмотрены в специализированных монографиях и обзорах [107–109]. Поскольку наряду с размером первичных углеродных наноглобул степень их агрегации и форма агрегатов являются важными характеристиками НГУ, определяющими его физико-химические, в том числе лигандные свойства, понимание закономерностей образования этих агрегатов очень важно. Особого внимания заслуживает участок «срастания» наноглобул в агрегаты (см. рисунок 4б, г), слоистая структура которого может свидетельствовать о том, что он образуется в результате отложения пиролитического углерода в местах контакта наноглобул, где поверхность имеет большую отрицательную кривизну и выступает, по-видимому, в роли темплата.

В случае печного процесса важным также является учёт реакций образовавшихся углеродных частиц с кислородсодержащими продуктами термоокислительного пиролиза, то есть с CO_2 , H_2O , CO , и постреакторного контакта частиц с воздухом в технологических узлах их выделения, ведущих в конечном итоге к модифицированию (функционализации) поверхности углеродных наноглобул, в том числе и к образованию на ней кислородсодержащих групп. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены ниже.

1.2.2 Методы регулирования структуры и свойств наноглобулярного углерода как носителя для синтеза нанесённых катализаторов

Свойства НГУ как носителя для синтеза нанесённых катализаторов обеспечиваются физико-химическими характеристиками его поверхности, которые главным образом определяются функциональным составом, особенностями строения и электронным состоянием поверхностных и приповерхностных слоёв его частиц, а также, в той или иной мере, строением их объёма (чаще всего, наличием дефектов). Определяемая из данных рентгеновской дифрактометрии степень трёхмерной упорядоченности g атомов углерода [110, 111] в объёме глобул НГУ, полученного, например, термическим способом, выше, чем в АУ, но ниже, чем в графите (рисунок 6).

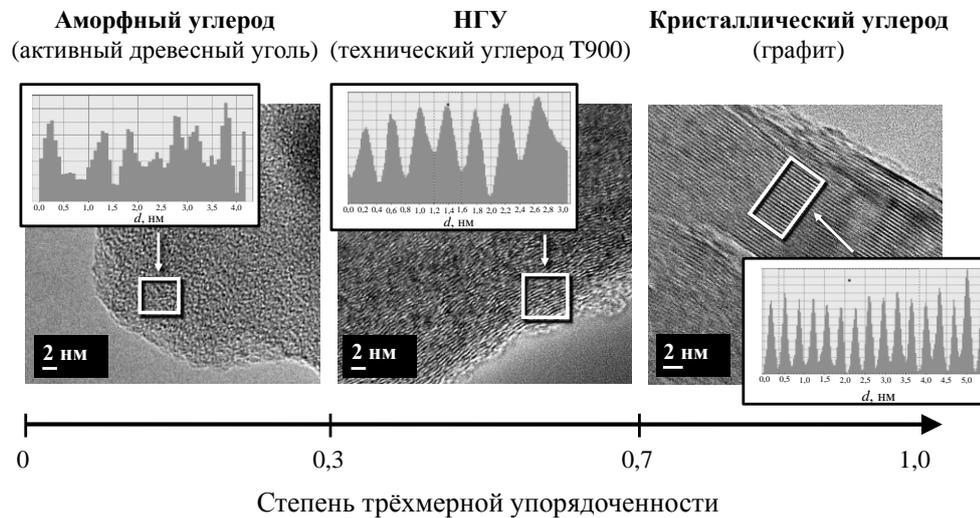


Рисунок 6 – Место НГУ (на примере термической марки Т900) в концепции структурной организации углеродных материалов; степень трёхмерной упорядоченности рассчитывается из данных рентгеновской дифрактометрии по формуле: $g = (d_{\text{disord}} - d_{002}) / (d_{\text{disord}} - d_{\text{graph}})$, где d_{002} , d_{disord} и d_{graph} – расстояния между графеновыми слоями в структуре изучаемого углеродного материала, в разупорядоченной углеродной структуре (0,385 нм) и в структуре графита (0,335 нм) соответственно [111]

Величина параметра g характеризует особенности трёхмерной структуры частиц углеродных материалов, отражая степень совершенства упаковки графеновых слоёв в

кристаллите. Поэтому его знание важно, например, для понимания свойств углеродных материалов в процессах восстановительной адсорбции, то есть процессов, протекающих с участием слабосвязанных (не участвующих в образовании ковалентной С–С-связи) электронов ГПК. Средний размер упорядоченной части кристаллитов – области когерентного рассеяния (ОКР) – может быть определён из данных рентгеновской дифрактометрии путём расчёта протяжённости (параметр L_a), толщины (параметр L_c) и межслоевого расстояния (параметр d_{002}) для усреднённого по всему объёму углеродной частицы графитоподобного пакета. При выходе на поверхность углеродные кристаллиты, помимо свойств носителей слабосвязанных электронов, в значительной степени будут определять и лигандные свойства (координационную химию) поверхности углеродной наноглобулы. Формирование этих свойств в существенной степени связано с реальной микроструктурой объёма углеродной частицы, слагаемого графеновыми слоями разной длины, кривизны и находящимися на разном расстоянии друг от друга. Такие характеристики могут быть получены из результатов исследования НГУ методом ПЭМ высокого разрешения с применением специальных программ цифровой обработки изображений [79, 84, 112].

Одним из способов вариации лигандных свойств НГУ может быть уменьшение диаметра наноглобулы, поскольку при этом возрастает кривизна её поверхности, что увеличивает вклад в микроструктуру более коротких и более искривлённых графеновых слоёв. Такое изменение микроструктуры НГУ можно осуществить на стадии его синтеза, и, например, при печном способе это достигается варьированием температуры, а также времени синтеза при регулировании скорости газового потока в реакторе (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние параметров процесса синтеза НГУ печным способом на размер первичных углеродных наноглобул при использовании в качестве сырья антраценовой фракции [15]

Температура синтеза, °С	Скорость газового потока в реакторе, м·с ⁻¹	Время синтеза, с	Диаметр углеродных наноглобул, нм
1800	400–500	0,008	27
1650	300–500	0,010	32
1550	180–300	0,031	46
1450	30–50	1,0	93
1400	30–40	1,5	109
1350	10–20	2–5	124

Увеличение температуры синтеза приводит не только к уменьшению размера первичных углеродных наноглобул, но и к сужению ширины их распределения по размерам, то есть к повышению их однородности (рисунок 7).

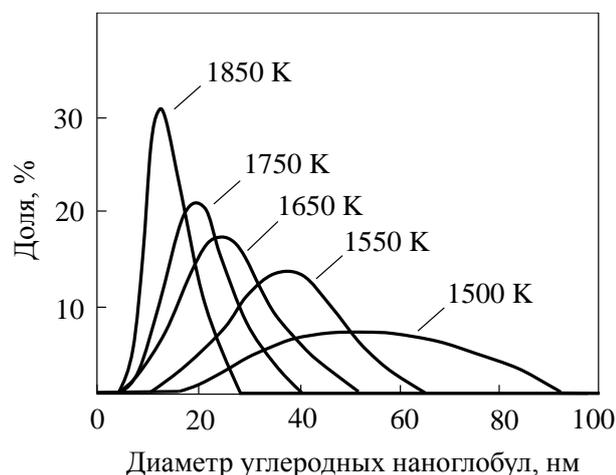


Рисунок 7 – Виды распределений первичных наноглобул по диаметрам для образцов НГУ, полученных при разных температурах [59]

Размер углеродных наноглобул при их синтезе можно варьировать и путём изменения давления газовой фазы, в которой формируется углеродный аэрозоль. Осуществление такого эксперимента требует специального оборудования, позволяющего, например, измерять цветовые параметры, температуру и отбирать пробы углеродных частиц из пламени, горящего в замкнутом объёме под избыточным давлением [113]. В результате выполнения этих сложных экспериментов было показано, что с увеличением давления от 0,5 до 2,0 МПа средний диаметр углеродных наноглобул, отобранных на середине пламени, возрастает от 33 до 45 нм. При этом с ростом давления также возрастает и температура пламени в точке отбора в среднем от 1600 до 1900 К. В работе [114] было установлено влияние давления на параметр L_a , который возрастал от 1,17 до 1,21 нм при росте давления от 0,2 до 0,8 МПа, что авторы объяснили более ранним зарождением ядер роста при повышенном давлении. Микроструктурные параметры НГУ можно также изменять при варьировании природы (состава) углеводородного сырья. Например, в работе М. Л. Ботеро (M. L. Botero) с соавторами [115] было установлено, что средний диаметр наноглобул в частицах НГУ, отобранных с вершины пламени горения гептана и толуола, больше в случае толуола (18 и 38 нм соответственно), а углеродные слои, слагающие наноглобулу, в случае толуола имеют бóльшую длину (0,91 и 0,99 нм соответственно). В работе П. Верма (P. Verma) с соавторами [116] при исследовании сажеобразования в условиях высокотемпературного ударного сжатия было найдено, что увеличение количества органических кислородсодержащих соединений в основном углеводородном топливе до определённой концентрации (от 0 до 12 мас. % кислорода) приводит к уменьшению диаметра углеродных наноглобул (с 20 до 16 нм), а также к росту кривизны графеновых слоёв и к связанному с этим фактором возрастанию расстояния между слоями (от 0,38 до 0,43 нм) в объёме наноглобулы. Хотя данные представленных работ выявляют пока только общие тенденции изменений микроструктуры объёма углеродных наноглобул при варьировании

условий их получения, эти знания могут оказаться очень полезными для понимания, каким образом эти изменения микроструктуры будут влиять на лигандные свойства поверхности наноглобул.

Как уже отмечалось выше (см. рисунок 4), при коагуляции и химическом «срастании» углеродных наноглобул формируются вторичные структуры – агрегаты, а из последних, за счёт слабых вандерваальсовых взаимодействий – агломераты, которые, как правило, и представляют собой частицы порошка НГУ. В случае практического применения при смешивании порошка НГУ с другими веществами, например, растворителями, его агломераты могут распадаться до агрегатов. Это означает, что при использовании НГУ как носителя катализаторов для суспензионных процессов необходимо принимать во внимание то обстоятельство, что частицы суспензии, будучи агрегатами углеродных наноглобул, могут обладать внутренней пористостью, и для сопоставления свойств катализаторов на основе разных марок НГУ полезно учитывать характер распределения не только первичных наноглобул по размерам, но и их агрегатов как по размерам, так и по форме. Пример использования для такой цели электронной микроскопии описан, например, в работе [117].

Таким образом, степень агрегации углеродных наноглобул и форма их агрегатов являются важными характеристиками НГУ. Они входят в показатель структурности, который определяется масляным числом M_a – объёмом жидкого масла (парафинового масла или ДБФ), абсорбированного навеской образца НГУ. К настоящему времени разработан ряд эмпирических правил регулирования этого показателя в процессе производства технического углерода [15]. Как и размер первичных углеродных наноглобул (см. таблицу 2), размер и структуру их агрегатов также можно варьировать в ходе синтеза НГУ. При этом важнейшим параметром, влияющим на процесс агрегации, является соотношение между кулоновской и кинетической энергиями взаимодействия соударяющихся частиц – так называемый коагуляционный параметр структурообразования ψ , учитывающий концентрацию, средний диаметр (среднюю массу) и средний заряд частиц перед коагуляцией. С увеличением ψ показатель структурности частиц НГУ возрастает (рисунок 8). На концентрацию и средний диаметр частиц перед коагуляцией можно влиять не только изменением температуры реактора, но и вариацией начальной концентрации углеводородного сырья в реакторе и изменением числа ароматических колец в средней молекуле сырья. Их увеличение приводит к возрастанию показателя структурности частиц НГУ. Изменение среднего заряда частиц может быть достигнуто как вариацией режимов движения частиц в потоке (электризация трением), то есть конструкцией реактора, так и введением в реактор вместе с углеводородным сырьём химических соединений (присадок), способных термически диссоциировать в пламени в условиях окислительного пиролиза с образованием заряженных

частиц. Таким свойством обладают, например, соединения щелочных металлов MX ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$), введение которых в зону генерации углеродных наноглобул приводит к захвату ими ионов M^+ , вследствие чего уменьшается скорость коагуляции наноглобул (из-за возникновения кулоновского отталкивания) и, таким образом, показатель структурности частиц НГУ снижается. Этот эффект возрастает с увеличением количества введённой присадки MX , а при одинаковом количестве MX – в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, то есть находится в антибатной зависимости от энергии ионизации атома соответствующего щелочного металла. Механизм описанного эффекта добавок соединений щелочного металла может быть объяснён результатами исследований строения и свойств аддуктов ионов K^+ с чашеобразными дипольными молекулами кораннулена [105]. Поскольку, как отмечалось выше, чашеобразные фрагменты молекул олигомеров ПАУ играют определяющую роль в формировании ядер роста, то образование ими комплексов с K^+ будет препятствовать (из-за электростатического отталкивания) агрегации как ядер роста, так и выросших из них наноглобул.

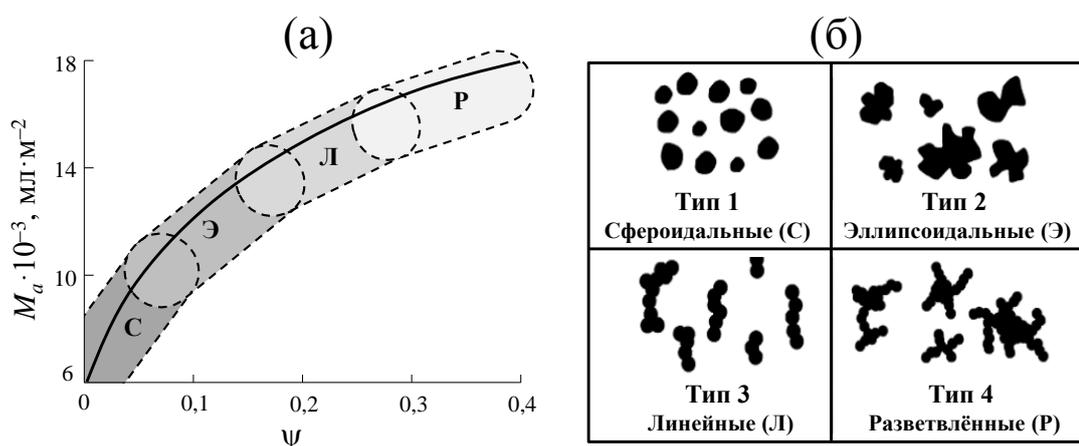


Рисунок 8 – Принципиальная зависимость приведённого масляного числа технического углерода, характеризующего структурность, от коагуляционного параметра ψ [15], где буквами С, Э, Л, Р условно обозначены области значений параметров M_a и ψ , характерных для частиц НГУ с представленными справа типами форм (а); различные типы форм агрегатов технического углерода по классификации, приведённой в работе [118] (б)

При рассмотрении вопросов о лигандных свойствах поверхности нативных углеродных наноглобул можно исходить из представления, что эти свойства будут определяться природой структурных элементов, выходящих на поверхность: выступающими базальными и боковыми гранями ГПК, фрагментами включений межкристаллитного аморфного углерода, а также разнообразными кислородсодержащими группами, возникающими на завершающих стадиях получения НГУ из-за контакта с воздухом. Все перечисленные структурные элементы и функциональные группы поверхности НГУ хорошо идентифицируются упомянутыми выше современными методами электронной микроскопии, а также с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и ЯМР [2].

Для понимания природы лигандных свойств конкретных структурных элементов целесообразно рассмотреть особенности строения поверхности углеродных материалов, которые могут выступать моделями таких элементов. Например, фуллерен, УНТ, графен и базальная грань кристаллического графита [11, 73] при «внедрении» в них дефектов могут быть моделями базального слоя ГПК (рисунок 9а). Аналогично, дефектная боковая грань кристаллического графита может быть моделью торца ГПК; в качестве такой модели может также выступать поверхность углеродного филамента с расположением графеновых слоёв по типам «рыбья кость» (рисунок 9б, 1) или «колода карт» (рисунок 9б, 2) [119–122].

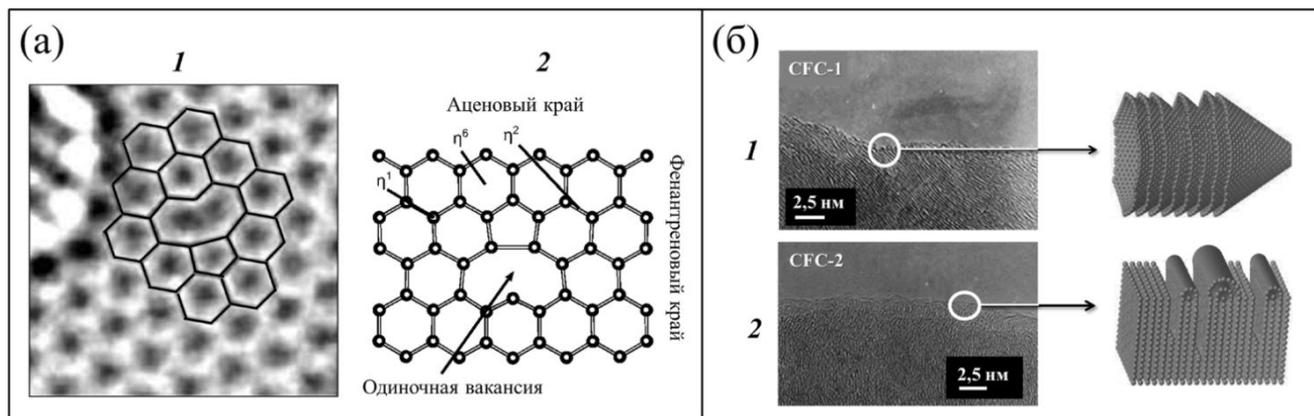


Рисунок 9 – Места локализации и химическая природа некоторых углеродных структур, выполняющих функции лигандов поверхности НГУ: (а) базальный слой ГПК, модель – графен (1 – снимок ПЭМ высокого разрешения одиночной вакансии на поверхности графена [73], 2 – модель вакансии с другими местами локализации центров адсорбции [11]); (б) торец ГПК, модель – филаментарный углерод (ПЭМ-изображения образцов CFC-1 и CFC-2 с расположением слоёв типа «рыбья кость» (1) и «колода карт» (2) соответственно [119] и идеализированные модели выделенных углеродных структур [120])

В настоящее время имеется обширная литература, в том числе обзоры [11, 73, 123], посвящённые анализу дефектных состояний различных углеродных наноструктур, на основании которого можно сделать описание мест локализации и химической природы их лигандных функций на поверхности НГУ. Так, по данным ПЭМ высокого разрешения поверхность нативного кристалла графита представлена преимущественно базальными гранями, формирующими ступеньки высотой в несколько графеновых слоёв, причём как сами базальные грани, так и их обрывы содержат дефекты, поверхностная концентрация которых сосредоточена в углах обрыва графенового слоя и в углах примыкания ступеньки к базальной грани [124]. Такая структура углов придаёт им свойство сочетать в себе как гидрофильность (кислородсодержащие группы на торцах графеновых слоёв), так и гидрофобность (графеновый слой подножия ступеньки). Это свойство проявляется, например, при адсорбции комплексов палладия, которые как из водных растворов (полиядерные гидроксокомплексы палладия(II) [125]), так и из органических растворителей (комплекс палладия(0) с дибензилиденацетоном

[126]) при низкой концентрации адсорбируются на графите исключительно в указанных выше местах, реплицируя геометрическую форму ступенек.

Как отмечалось выше, подходящей моделью для бокового слоя ГПК является поверхность углеродных филаментов (волокон), образующихся путём каталитического разложения метана. При ориентированном росте графеновых слоёв образуются структуры либо типа «колода карт», либо как вложенные конусы (так называемая «рыбья кость»), либо как аксиально вложенные цилиндры. Поскольку отношение длины филамента к его диаметру достигает десятков единиц, поверхность первых двух типов упаковок представлена в основном торцами графеновых слоёв, а последнего – базальными графеновыми слоями как у УНТ. Электронно-микроскопические исследования строения поверхности филаментов с упаковками «рыбья кость» и «колода карт» [119] показали, что торцы графеновых слоёв в большинстве случаев не являются оборванными, а замыкаются друг с другом, образуя структуры, похожие на части УНТ или углеродной нанолуковицы, между которыми могут образоваться щели шириной в толщину одного графенового слоя, то есть 0,34–0,35 нм (рисунок 9б, 2). Экспериментальное подтверждение наличия таких щелевидных пор было получено в работе В. Б. Фенелона с соавторами [127] при изучении сорбции подходящих по толщине (для адсорбции путём «вхождения в щель») бензольного кольца плоских молекул фтор-, хлор-, бром- и иодбензола. Наличие щелевых дефектов поверхности более характерно для углеродных филаментов с упаковкой типа «колода карт».

Адсорбционный потенциал ГПК зависит не только от природы дефектности его поверхности, определяемой из данных по адсорбции различных молекул-зондов, но и от степени дефектности (нарушений структуры) объёма ГПК, определяемой по данным структурных методов. Так, в работе П. А. Симонова с соавторами [128] было показано, что константа равновесия K_2 адсорбции хлоридов Pd^{II} из водных растворов $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ на центрах сильной адсорбции, преимущественно находящихся на торцах углеродного кристаллита, зависит от совокупности параметров L_a , d_{002} и g , связанных, в свою очередь, с кривизной и длиной графеновых слоёв, а также с толщиной их пакетов:

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_2^*} + \alpha \frac{gd_{002}}{L_a}, \quad (1)$$

где K_2^* – среднее значение K_2 для АУ ($g = 0$), равное 1000;

α – коэффициент пропорциональности, равный 0,035.

Существенный вклад в лигандные свойства НГУ может вносить аморфный углерод, локализующийся в основном в местах примыкания («сращивания») кристаллитов в первичной углеродной наноглобуле. По-видимому, формирование аморфного углерода неразрывно связано с процессом образования собственно ГПК. Так, согласно данным РФЭС,

ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C , структура аморфного углерода, образующегося при пиролизе лёгких углеводородов на поверхности различных неорганических матриц, сформирована атомами углерода, которые находятся в состоянии преимущественно sp^2 -гибридизации и некоторой доли sp^3 -гибридизации [129–131]. Модельные расчёты *ab initio* показали [132], что такой аморфный углерод представляет собой низкоплотный клубок беспорядочно соединённых друг с другом линейных, кольцеобразных малоядерных и чашеобразных углеродных кластеров, которые напоминают углеродные структуры, образующиеся на ранних стадиях зарождения углеродных наноглобул (см. рисунок 4а). В работе М. А. Каро (M. A. Caro) с соавторами [133] установлено, что для описания поверхности аморфного углерода, как хаотической комбинации атомов углерода в состояниях sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации, необходимо ввести ещё и некоторые «промежуточные» состояния (типа sp^{1+n} и sp^{2+m} , где n и $m < 1$), формирующие углеродные структуры с промежуточными по длине связями С–С и углами между ними. В целом, можно заключить, что поверхность аморфного углерода с точки зрения физико-химического представления носит выраженный sp^2 -характер с некоторым вкладом sp^3 -характера и незначительным вкладом sp -характера. Следует ожидать, что лигандные свойства поверхности аморфного углерода, формирующегося при синтезе НГУ пиролизом углеводородов в газовой фазе, качественно не будут отличаться от лигандных свойств дефектной поверхности графена, но количественно отличие будет состоять в большей поверхностной концентрации у аморфного углерода адсорбционных центров, которые образованы углеродными циклами, содержащими более шести атомов углерода и кратные неароматические С–С-связи.

Представление о виде адсорбционных центров, сформированных дефектами реальной поверхности углеродной наноглобулы как трёхмерного макролиганда, можно получить, используя результаты моделирования такой системы методом LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulation) (рисунок 10) [134, 135].

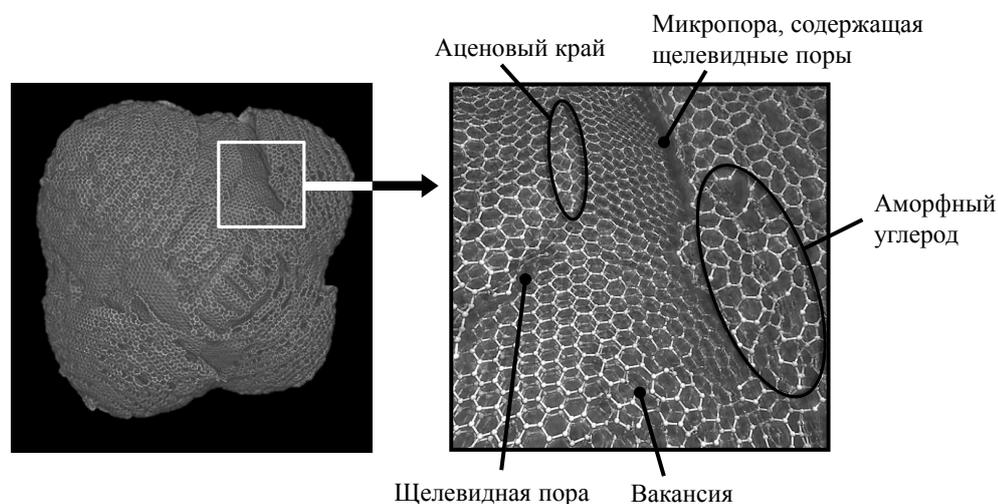


Рисунок 10 – Изображения трёхмерной модели углеродной наноглобулы, полученной методом LAMMPS, и её фрагмента [135]

Представленная трёхмерная модель углеродной наноглобулы включает 740 000 атомов углерода и имеет средний диаметр около 20 нм. На поверхности этой модели можно обнаружить все типы рассмотренных выше адсорбционных центров (лигандных функций), некоторые из которых отмечены на выделенном участке поверхности глобулы, а также фрагменты, представляющие собой аморфный углерод.

1.2.3 Функционализация поверхности наноглобулярного углерода как метод регулирования его лигандных свойств

Проведённое выше рассмотрение лигандных свойств поверхности НГУ касалось случая, когда структуры лигандных групп состоят только из атомов углерода. Однако в реальности уже в ходе синтеза НГУ в поверхность углеродных наноглобул, а в некоторых случаях и в их объём, могут включаться и другие атомы, прежде всего кислород, когда выходящие из высокотемпературной зоны синтеза частицы НГУ при их выделении из аэрозоля (фильтрации, гранулировании) контактируют с водой и воздухом. Этот процесс окисления поверхности НГУ зависит от способа его получения, и, например, в печных марках технического углерода содержание кислорода не превышает 1–2 мас. %, тогда как в канальных оно достигает 5–6 мас. % [14, 15]. Наиболее активно с кислородом взаимодействуют атомы углерода, находящиеся на торцах графеновых ступенек кристаллитов и в многочисленных дефектах аморфной фазы.

Увеличение концентрации кислородсодержащих групп на поверхности НГУ может быть достигнуто на стадии окислительной постобработки НГУ до или после его выделения из аэрозоля. В практическом, многотоннажном варианте для дополнительного введения кислорода (до 15 мас. %) гранулы НГУ при перемешивании обрабатывают либо озонсодержащим воздухом при комнатной температуре, либо воздухом, содержащим NO_2 , при 200–300 °С, либо азотной кислотой в ходе гранулирования технического углерода и последующей сушки при температурах 150–250 °С [15]. Во всех случаях длительность процесса окисления и количество введённого в НГУ кислорода существенно зависят от дисперсности (размера) первичных наноглобул, что может являться следствием влияния на процесс окисления степени трёхмерной упорядоченности g атомов углерода в частице НГУ.

Селективное введение атомов кислорода в поверхность углеродной частицы достигается путём её низкотемпературного (~0 °С) озонирования или обработки кислородом, содержащим генерируемый *in situ* синглетный молекулярный кислород $^1\text{O}_2$ [136–141]. Из химии органических соединений известно, что указанные окислители реагируют, прежде всего, с олефиновыми $\text{C}=\text{C}$ - и ароматическими $\text{C}-\text{H}$ -связями, образуя сначала кетонные и фенольные группы, а затем, при разрыве близлежащих $\text{C}-\text{C}$ -связей, оксикарбокси- и дикарбокси-

группировки [142–144]. Синглетный кислород $^1\text{O}_2$, кроме того, может присоединяться к ароматическим кольцам, например, в 1,4-положения бензола, что приводит к образованию *m*-бензохинона [145, 146]. В полиароматических соединениях аценовые края («зигзаг») довольно реакционноспособны и при окислении озоном дают кетонные группы, тогда как фенантреновые края («кресло») менее активны и окисляются с разрывом С–С-связи ароматического кольца. Например, из фенантрена образуется дифенил-2,2'-дикарбоновая кислота [143]. По данным работы [147] аценовые края углеродных кристаллитов по сравнению с фенантреновыми имеют повышенную активность в хемосорбции молекул кислорода.

Для функционализации поверхности НГУ азотсодержащими группами его обрабатывают аммиаком при повышенных температурах (~400 °С) [148, 149]. Относительно недавно в работе [150] предложен подход к введению азотсодержащих групп путём механической активации порошка технического углерода с водным раствором аммиака при комнатной температуре. Введение серо- и фосфорсодержащих функциональных групп осуществляют высокотемпературной (200–600 °С) обработкой углеродного материала соответствующими модифицирующими агентами: для введения серосодержащих групп используют элементную серу, сероводород, серную кислоту, а для введения фосфорсодержащих групп – фосфор, фосфин, фосфорную кислоту [151–154].

Состав и свойства гетероатомных функциональных групп, находящихся на поверхности углеродных наноматериалов (фуллеренов, УНТ, графена), подробно изучены в многочисленных оригинальных работах и обсуждены, например, в обзоре М. Р. Аксе (M. R. Axet) и соавторов [123]. Состав этих функциональных групп и возможные места их локализации на углеродной поверхности представлены на рисунке 11. С точки зрения проявления этими функциональными группами лигандных свойств, обеспечивающих стабилизацию ионных состояний и малоатомных кластеров палладия, то, принимая во внимание сведения о координационной и металлоорганической химии палладия [155, 156], такими группами могут являться: олефиновая –С=C–, эфирная, ангидридная, пиронная, кетонная, хинонная, диеновая последовательность –С=C–С=C– в дефектных C_7 – C_8 -циклах, краевой атом углерода (радикальный или карбеновый) (рисунок 11а); пиридиновая, аминная, иминная, нитрильная, нитрозильная, пиррольная (рисунок 11б); сульфидная, тиофенольная, дисульфидная, тиолактонная (рисунок 11г). В случае функционализации поверхности углеродных наноматериалов соединениями фосфора, наиболее интересными лигандными группировками были бы соединения фосфора в степенях окисления –3 (фосфины) или +3 (фосфиты), но они чрезвычайно реакционноспособны по отношению к кислороду и быстро превращаются в соединения фосфора в степени окисления +5 (рисунок 11в), не представляющие большого значения в реакциях комплексообразования с палладием.

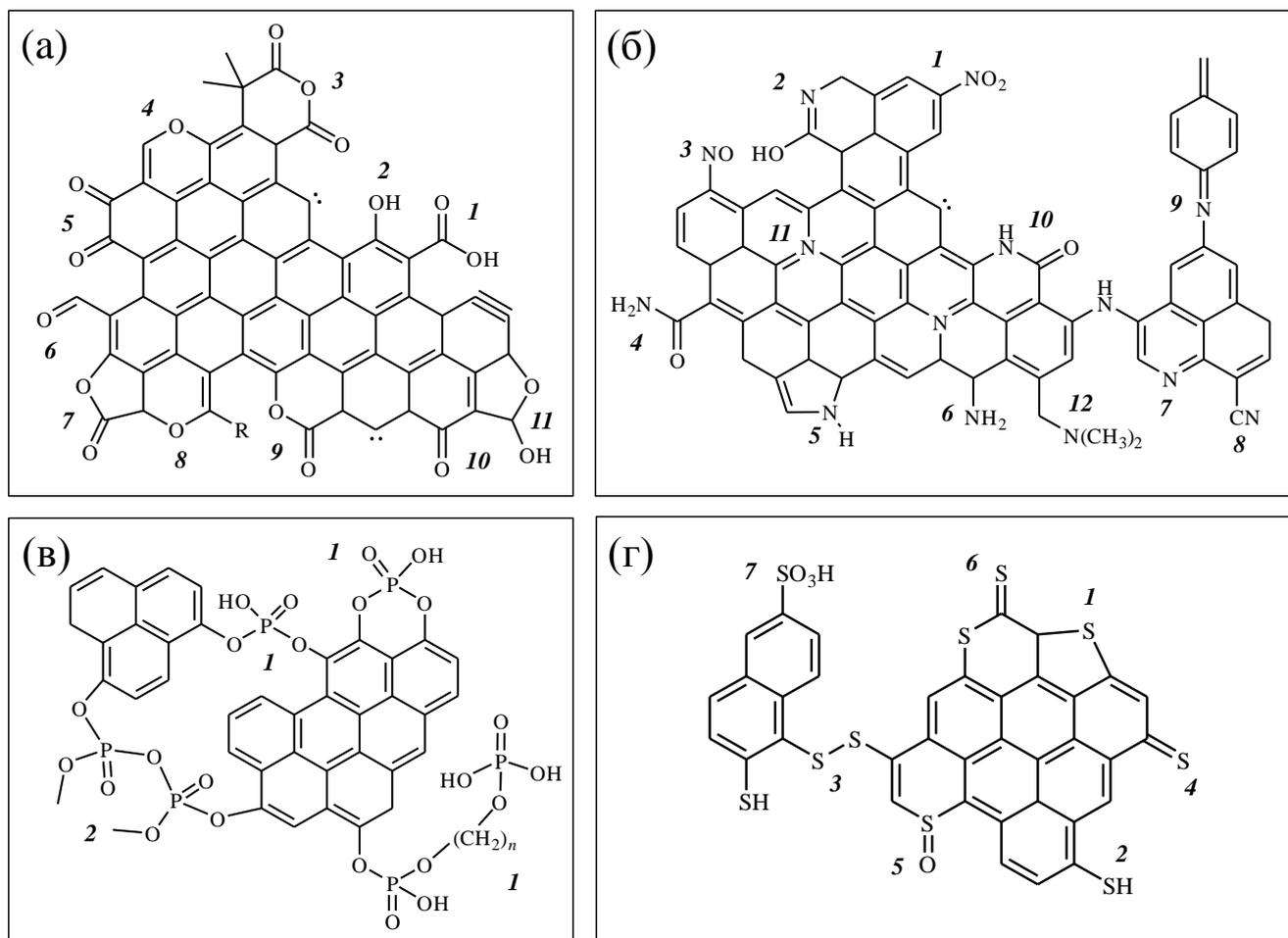


Рисунок 11 – Гетероатомные функциональные группы на поверхности углеродных наноматериалов: (а) кислородсодержащие (**1** – карбоксильные, **2** – фенольные, **3** – ангидридные, **4** – эфирные, **5** – хинонные, **6** – альдегидные, **7** – лактонные, **8** – хроменовые, **9** – пиронные, **10** – кетонные, **11** – лактольные); (б) азотсодержащие (**1** – нитрогруппы, **2** – пиридонные, **3** – нитрозогруппы, **4** – амидные, **5** – пиррольные, **6** – аминные, **7** – пиридиновые, **8** – нитрильные, **9** – иминные, **10** – лактамные, **11** – четвертичный азот, **12** – третично-аминные); (в) фосфорсодержащие (**1** – фосфатные, **2** – пиррофосфатные); (г) серосодержащие (**1** – сульфидные, **2** – тиофенольные, **3** – дисульфидные, **4** – тиохинонные, **5** – сульфоксидные, **6** – тиолактонные, **7** – сульфоновые) [123]

В последнее десятилетие для функционализации поверхности углеродных наноматериалов заметное распространение получили методы прививки, при которой лигандные группировки углеродного носителя формируются путём взаимодействия его «нативных» функциональных групп (то есть углерод- и/или кислородсодержащих фрагментов поверхности) с молекулами, имеющими как необходимую лигандную группировку, так и «якорную», связывающуюся с «нативной». Возможности таких способов прививки для вариации состава и структуры лигандных группировок и свойств соответствующих комплексов металлов на поверхности фуллеренов, УНТ, графена обсуждены в обзорах Ф. Серпа (P. Serp) [2, 11]. В этом случае не стоит ожидать, что природа углеродной поверхности будет влиять на свойства лигандной группировки. Это существенно отличается от рассмотренного выше случая

(рисунок 11), когда функционализация поверхности углеродной наночастицы приводит к образованию лигандной группировки, включающей в свой состав один или несколько атомов углерода, принадлежащих поверхности углеродного кристаллита. Благодаря наличию в кристаллите «несвязанных» электронов, изменение физико-химического состояния его объёма будет отражаться на свойствах поверхностной лигандной функции. Ещё более «плотное» взаимодействие гетероатомной группировки с атомами углерода поверхности может быть реализовано путём вовлечения ненасыщенных атомов углерода поверхности в различные полимеризационные процессы с гетероатомными мономерами и проведения последующих химических или термических обработок привитого полимера, ведущих к кросс-сшивкам и/или частичному разложению. В качестве примера реализации такого подхода можно отметить работы [157, 158], в которых на поверхности НГУ марки Vulcan[®] XC-72R были получены островки полимеров из меламина (термическая полимеризация через деаминирование) и 3,4-этилендиокситиофена (окислительная полимеризация). Модифицированные таким образом углеродные материалы продемонстрировали заметные преимущества по электропроводности и стабильности полученных на их основе катализаторов процессов электроокисления.

Контролируемое варьирование лигандных свойств поверхности кристаллитов углеродного материала путём изменения их объёмных свойств является одним из перспективных направлений в области научных основ приготовления металл-углеродных каталитических композиций. Для НГУ можно применять следующие способы такого изменения:

- 1) селективное химическое и/или энергетическое воздействие на аморфизированное ядро и периферийные графитоподобные области («кору») углеродных наноглобул;
- 2) внедрение гетероатомов в ядро углеродной наноглобулы.

Работы по первому направлению связаны либо с удалением ядра путём проведения реакций газификации НГУ с окислителями (O_2 , H_2O , CO_2 при соответствующих температурах), либо с уплотнением ядра путём проведения графитации НГУ при температурах 1500–2500 °С, либо с выполнением обеих процедур в различных последовательностях. П. Тот (P. Toth) и соавторы [159], используя метод SAC-ETEM (spherical aberration-corrected environmental transmission electron microscopy) с разрешением по точкам 0,1 нм, исследовали механизм газификации углеродных наноглобул молекулярным кислородом. На примере термической разновидности НГУ марки N990 было показано, что при температуре 600 °С и давлении O_2 1 Па взаимодействие кислорода с наружными поверхностными слоями углеродной наноглобулы начинается с торца графеновой ламеллы, что приводит к так называемой фуллеренизации поверхности – постепенному отслоению ламеллы, её изгибу и образованию фуллереноподобной структуры. Последняя, имея на поверхности определённую подвижность,

постепенно обгорает, фрагментируется, и часть фрагментов догорает, по-видимому, уже в газовой фазе. Повышение давления кислорода до 10 Па способствует увеличению скорости окисления торцов ламелл ГПК, из-за чего процесс окисления развивается также и в глубину, достигая внутренней части углеродной наноглобулы, сложенной более реакционноспособным малоупорядоченным углеродом – графеновыми структурами меньшего размера с большей кривизной (см. рисунок 4б, в). Это приводит к быстрому выгоранию и к возможному разрушению оставшейся тонкой ламеллярной оболочки. Таким образом, варьируя температуру, давление газа-окислителя и продолжительность термоокислительной обработки, можно получить различные промежуточные структуры, из которых наиболее интересными как трёхмерные лиганды являются углеродные наноглобулы с фуллеренизированным внешним слоем ламелл (рисунок 12а) [160] и тонкостенные полые углеродные сферы (рисунок 12б) [161, 162].

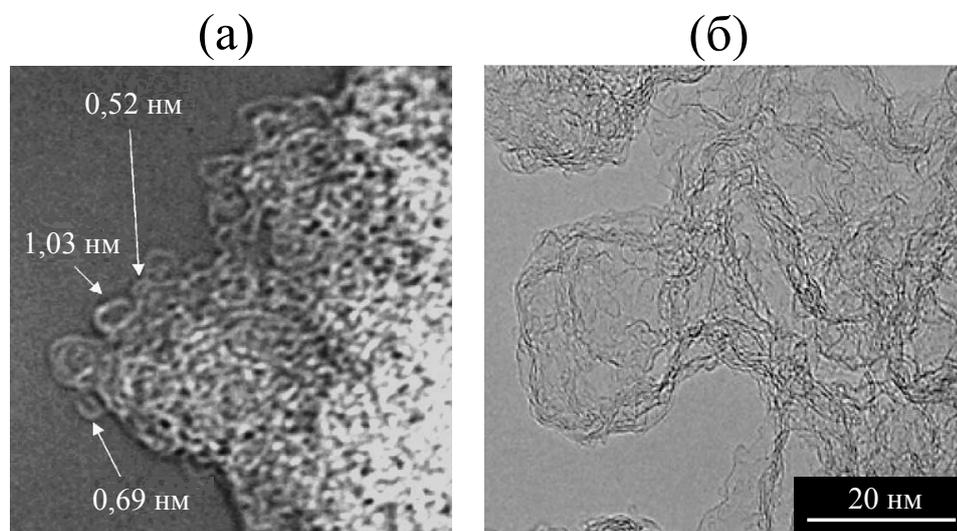


Рисунок 12 – Снимок ПЭМ фуллеренизированной поверхности сажи, полученной при горении бензола в кислород-аргоновой смеси (цифры указывают на диаметры отмеченных стрелками фуллереновых структур) [160] (а), и снимок ПЭМ тонкостенных полых углеродных наноглобул (смятых ламелл), полученных при термоокислительной обработке НГУ печной марки П145 водяным паром при температуре 900 °С [162] (б)

В работе А. Насери (А. Naseri) и соавторов [163] на примере НГУ марки N990 (исходного и прогретого для графитации в потоке аргона) с использованием для газификации смеси O_2 и O , генерируемой *in situ* в камере электронного микроскопа, было установлено, что при температуре 800 °С и давлении 1 Па молекулярный кислород прежде всего взаимодействует с атомами углерода разупорядоченного ядра, диффундируя через поры «коры» наноглобулы (что, в принципе, согласуется с данными рассмотренной выше работы [159]), тогда как атомарный кислород из-за своей чрезвычайно высокой реакционной способности быстро взаимодействует с атомами углерода «коры» и поэтому не успевает диффундировать к ядру. Последнее обстоятельство может приводить даже к упорядочиванию кристаллитов «коры» вследствие «очистки» (обгара) их периферии от неупорядоченного углерода. Таким

образом, выбирая оптимальные условия графитации и газификации, с помощью селективного выжигания аморфного углерода, находящегося как в ядре, так и в межкристаллитном пространстве «коры», можно получить перфорированные полые углеродные сферы, внутренняя полость которых соединена с межглобулярным пространством проходящими через «кору» порами [164].

По сравнению с кислородом такие газифицирующие агенты как H_2O и CO_2 менее реакционноспособны и имеют более высокую избирательность к взаимодействию с аморфизированным ядром углеродных наноглобул и участками малоупорядоченного углерода. Благодаря этому могут быть получены полые наноглобулы с толщиной «коры» в несколько графеновых слоёв, и это приводит к резкому увеличению удельной площади поверхности с одновременным возрастанием электропроводности [165]. Это обстоятельство важно, например, для использования полученных таким образом пористых тонкостенных наноглобул в создании материалов для суперконденсаторов и электрохимических композиций [164]. С точки зрения применения таких наноглобул как носителей для палладиевых катализаторов интересным является наблюдаемое в результате термоокислительной модификации НГУ изменение параметров D- и G-полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР) [162, 166, 167]. При увеличении степени такой модификации, определяемой потерей массы образца, происходит сужение этих полос и уменьшение отношения их амплитудных интенсивностей от 1,6 до 1,4. Это свидетельствует об увеличении степени совершенства графеновых слоёв и, как следствие, о влиянии такой модификации НГУ на его лигандные функции – уменьшении вклада адсорбционных центров, связанных с аморфными структурами, и увеличении вклада адсорбционных центров, находящихся на торцах графеновой ламеллы (см. рисунок 10).

Толщина «коры» углеродных наноглобул может быть увеличена либо изнутри путём предварительной графитации прилегающей к «коре» части ядра, либо путём предварительного осаждения на «кору» углерода, более упорядоченного, чем в ядре, например, пироуглерода. В принципе, последовательность стадий науглероживания и газификации частиц технического углерода составляет основу технологии получения углеродного материала Сибунит™, структура которого сложена сроссёнными полыми углеродными наноглобулами, стенки которых имеют многочисленные «прогары» [18], благодаря чему этот материал сочетает высокую прочность и химическую инертность (чем напоминает пироуглерод) с большой удельной площадью поверхности при отсутствии микропор (чем напоминает высокодисперсный технический углерод). Применение этого углеродного материала в качестве носителя палладиевых частиц хорошо описано в литературе [19, 20]. По-видимому, Сибунит™ является первым и пока единственным примером использования технологии объёмного модифицирования технического углерода в прикладном катализе.

Высокоэнергетическое воздействие на углеродные материалы заключается в обработке их пучками электронов, ионов, фотонов и других частиц, из-за торможения которых в объёме материалов происходит разогрев до очень высоких температур (~4000–6000 °С), что приводит к структурным изменениям. В случае НГУ такие изменения связаны, прежде всего, с его графитацией, которой подвергаются не только аморфизированное ядро, но и более структурно упорядоченная «кора» [35, 112, 161, 168]. Важным эффектом, обнаруженным при выполнении исследований в этой области [169], является влияние диаметра углеродных наноглобул на процесс их графитации под действием высокоэнергетических пучков: при малых размерах наноглобул происходит образование полых сфер с луковичеобразной оболочкой из нескольких графеновых слоёв, но при увеличении диаметра и достижении им некоторой критической величины вместо полых сфер образуются графитовые пакеты, сложенные из десятка упорядоченных слоёв (рисунок 13). Этот результат можно объяснить тем, что при малом диаметре внешняя оболочка углеродной наноглобулы способна выдержать давление возникающего внутри глобулы «углеродного бульона», тогда как при большом диаметре эта оболочка такое давление не выдерживает и разрушается, что приводит к образованию пакетов графеновых слоёв, имеющих вид вытянутых брусков (рисунок 13б, в).

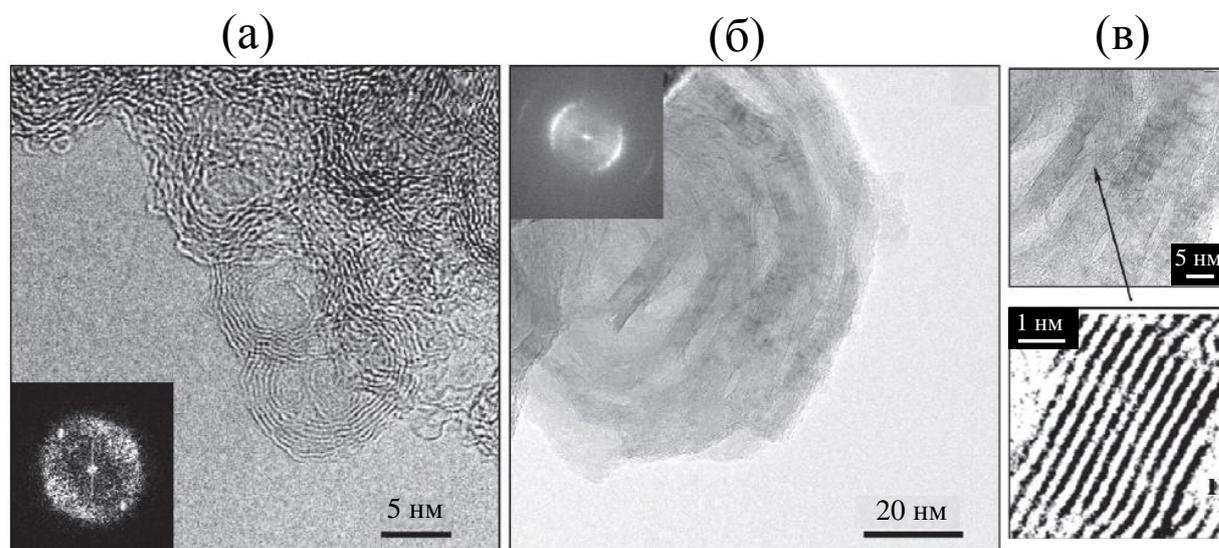


Рисунок 13 – Изображения ПЭМ, демонстрирующие изменения структуры НГУ под действием импульсного лазерного излучения (лазер Nd:YAG с длиной волны излучения 1064 нм и длительностью импульса 16 нс) в зависимости от диаметра углеродных наноглобул: (а) высокодисперсный НГУ с диаметром наноглобул 10–30 нм; (б) и (в) низкодисперсный НГУ с диаметром наноглобул 100–300 нм [169]

Интересным также является наблюдение, что полые углеродные наноглобулы с графитированной оболочкой можно получить и при действии лазерного излучения на суспензию частиц НГУ в жидкой фазе. Более того, оказалось, что если в жидкой фазе кроме частиц НГУ находятся также растворимые соединения платины, например, $H_2[PtCl_6]$, то такое

облучение приводит к образованию полых наноглобул, в структуру которых внедрены наночастицы металлической платины [170].

Исследовательские работы по другому из вышеупомянутых направлений функционализации НГУ – внедрению гетероатомов в ядро углеродной наноглобулы – начаты относительно недавно и направлены, главным образом, на получение углеродных материалов для использования их в суперконденсаторах или электрокаталитических устройствах. Так как прочность связей углерода с атомами азота и серы меньше, чем прочность связей С–С, попытки получения «гетероатомного НГУ» путём термического газофазного разложения соответствующих гетероатомных ароматических соединений, например, пиридина или тиофена вместо бензола, к успеху не приводят: разрушение связей С–N и С–S с образованием соответственно NH_3 (N_2/H_2) и H_2S (S/H_2) происходит при температурах гораздо более низких, чем требуются для разрыва связей С–С и С–Н в ароматическом цикле и протекания цепной олигомеризации ароматического цикла до ПАУ – ключевых предшественников углеродных наноглобул. Поэтому для получения объёмно-модифицированных углеродных частиц сравнительно недавно был предложен метод «растворной *in-situ* плазмы» (англ. *solution plasma process*), основанный на проведении плазменного разряда через жидкую фазу органического соединения [171, 172]. В частности, из гетероатомных *N*-метил-2-пирролидона [173] и тиоанизола [174] образуются соответствующие *N*- и *S*-объёмно-допированные углеродные наноструктуры, демонстрирующие повышенную электропроводность и термическую стабильность нанесённых на эти структуры дисперсных частиц платины. В работе [175] продемонстрированы возможности данного метода для синтеза катализаторов, содержащих платину. Пропуская плазменный разряд через этанольный раствор, содержащий фенол и гетероатомные органические соединения в качестве предшественников углеродных наноглобул и их поверхностных гидрофильных/гидрофобных функциональных групп, соответственно, с использованием платиновых электродов (как источник Pt), авторы получили композиции типа Pt/НГУ, проявившие себя как очень эффективные (по сравнению с традиционными Pt/C) электрокатализаторы для топливных элементов.

1.3 Формирование нанесённых палладий-углеродных катализаторов

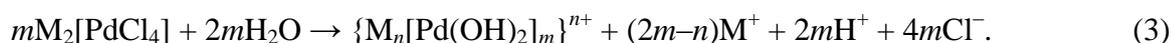
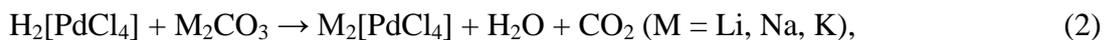
1.3.1 Методы приготовления катализаторов Pd/C

В настоящее время для приготовления нанесённых катализаторов Pd/C разработано множество методов, обзор которых можно найти, например, в работах [10, 176]. Наиболее широкое распространение получили методы пропитки (англ. *impregnation*), нанесения

осаждением (англ. *deposition-precipitation*) и нанесения восстановлением (англ. *deposition-reduction*). Среди них метод пропитки, традиционно используемый в приготовлении катализаторов Pd/C, признан как наиболее простой и доступный. Он заключается в смешении частиц или гранул углеродного носителя с раствором соединения палладия (предшественника), причём в зависимости от соотношения объёма пропиточного раствора и объёма пор носителя применяют как пропитку по влагоёмкости (сухая пропитка), так и пропитку с избытком пропиточного раствора (влажная пропитка) [10, 176–179]. В качестве предшественников палладия предложено использовать кислоту $H_2[PdCl_4]$ и её соли, $Pd(NO_3)_2$, аммиачные комплексы палладия(II), $Pd(OAc)_2$, ацетилацетонат палладия(II) и другие соединения палладия [3, 9, 10, 41, 176, 177, 180–186]. В практике приготовления катализаторов Pd/C наиболее распространена пропитка углеродных носителей водными растворами кислоты $H_2[PdCl_4]$ или её солей, но иногда палладий наносят и из неводных растворов в виде его координационных соединений с органическими лигандами [10, 176, 181, 183–186]. После нанесения соединения палладия подвергают восстановлению, в результате чего на поверхности углеродного носителя формируются дисперсные частицы металлического палладия. Восстановительную обработку проводят либо с помощью растворов различных соединений-восстановителей, таких как HCO_2Na , $NaBH_4$, N_2H_4 , формальдегид, этиленгликоль, либо пропуская газообразный водород при повышенных температурах через предварительно высушенный катализатор [10, 176, 180, 183, 187]. Следует отметить, что хлоридные комплексы палладия, контактируя с поверхностью углеродного носителя, могут самопроизвольно восстанавливаться до металлического палладия с участием «слабосвязанных» электронов ГПК. Восстановительная обработка может совсем не требоваться, если предшественник палладия неустойчив и разлагается при контакте с углеродной поверхностью, образуя металлический палладий.

Метод нанесения осаждением заключается в превращении растворённого молекулярного предшественника в высокодисперсное малорастворимое соединение, формирование осадка из которого в растворе протекает крайне медленно, но которое быстро осаждается на развитую поверхность носителя [10, 176, 177, 179, 181–183, 187]. Обычно это достигается изменением pH раствора предшественника при медленном добавлении к нему необходимого соединения-осадителя. Далее с помощью тех же приёмов, которые используются при получении пропиточных катализаторов, осуществляют перевод нанесённых соединений палладия в металлический палладий. Примером метода нанесения осаждением в практике приготовления нанесённых катализаторов Pd/C может служить подход, разработанный П. А. Симоновым и С. Ю. Троицким с соавторами [182, 188]. Согласно этому подходу растворённую

в воде кислоту $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ подвергают гидролизу (например, карбонатом щелочного металла) в узком диапазоне pH от 4 до 6:



В результате происходит формирование частиц полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) палладия, $\{\text{M}_n[\text{Pd}(\text{OH})_2]_m\}^{n+}$, которые в растворе, благодаря наличию заряда, сохраняют своё коллоидное состояние продолжительное время, но при введении углеродного носителя теряют связанные в их структуру катионы M^+ и быстро осаждаются на углеродную поверхность. Варьирование pH и природы катиона M^+ в составе соединения-осадителя позволяет регулировать размер ПГК и формирующихся из них в дальнейшем частиц Pd [189]. Как правило, размер частиц ПГК палладия (преимущественно 3,5 нм по данным малоуглового рентгеновского рассеяния) превышает диаметр микропор носителя (<2 нм), что предотвращает формирование частиц металлического палладия в микропорах и увеличивает доступность поверхности частиц палладия для молекул адсорбата. Другим преимуществом данного подхода является свойство ПГК палладия восстанавливаться водородом при более низких температурах по сравнению с его хлоридными комплексами, благодаря чему укрупнение (спекание) формируемых частиц палладия может быть минимизировано, если это необходимо.

В методе нанесения восстановлением раствор соединения-восстановителя (HCO_2Na , NaBH_4 , N_2H_4 , CH_2O) добавляют к суспензии углеродного носителя в растворе соединения палладия [10, 176, 178, 181]. В результате восстановления этого соединения в растворе образуются кластеры и наночастицы палладия, которые закрепляются на углеродной поверхности. При использовании такого подхода локализация наночастиц палладия в узких порах носителя исключается, поскольку процессы восстановления и формирования наночастиц в объёме раствора происходят гораздо быстрее, чем диффузия реагентов в микропоры. Недостатком метода является риск загрязнения готового катализатора при его недостаточно тщательной отмывке от адсорбированных компонентов соединений-восстановителей и продуктов их превращений.

Для приготовления нанесённых катализаторов Pd/C применяют также металло-коллоидный метод, который получил широкое распространение особенно в последнее время (хотя известен уже более 100 лет [190]). В применении к композициям Pd/C суть этого метода заключается в иммобилизации на углеродном носителе коллоидных частиц металлического палладия, предварительно сформированных и стабилизированных в растворе, для чего применяют различные комплексообразующие добавки, экстракцию в органический растворитель и другие подходы [10, 178, 179, 181, 191–194]. Привлекательность металло-

коллоидного метода заключается в том, что он позволяет получать катализаторы, характеризующиеся наличием однородно распределённых на носителе наночастиц металла с заданными размерами и геометрической формой.

Все перечисленные методы применяются и для приготовления палладиевых катализаторов на основе НГУ [10]. Однако при получении катализаторов для практического использования в большинстве случаев предпочтение отдают методически простому, хорошо отработанному и потому наиболее распространённому методу пропитки носителя водными растворами хлоридных предшественников палладия – кислоты $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ или её солей. По этой причине основное внимание при дальнейшем изложении в рамках раздела 1.3 будет уделяться именно этому случаю. Сведения о процессах формирования катализаторов Pd/C (в том числе на основе НГУ) при использовании для нанесения других предшественников палладия, таких как $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, аммиачные комплексы палладия(II), ПКК палладия(II), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, π -аллильные комплексы палладия(II), $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, можно найти, например, в работах [176, 177, 181–186].

1.3.2 Процессы взаимодействия хлоридных предшественников палладия с поверхностью углеродного носителя и формирование наночастиц палладия

Поскольку при нанесении палладийхлористоводородной кислоты из водных растворов на углеродный носитель оба компонента ($\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и частицы углерода) взаимодействуют между собой, находясь в водной фазе, то целесообразно кратко рассмотреть современные представления о взаимодействиях этих компонентов с водой, то есть вопросы образования внутри- и внешнесферных аква- и гидроксокомплексов Pd^{II} и природы границы раздела вода/углеродная поверхность, с целью оценить влияние этой природы на распределение адсорбированных соединений палладия по поверхности углеродной частицы и на характер возможных изменений этого распределения при удалении воды на стадии сушки.

1.3.2.1 Состояние хлоридного предшественника палладия в водных растворах

Термодинамические и кинетические закономерности процессов комплексообразования в системе $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{OH}^-/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ к настоящему времени очень хорошо изучены, а их качественные и количественные характеристики (строение комплексов, константы комплексообразования, константы скоростей замещения лигандов) представлены и обсуждены в справочной литературе [195], работах обзорного характера [196–198], а также оригинальных статьях [199, 200]. Во всех внутрисферных хлораквагидроксокомплексах палладий имеет квадратное

лигандное окружение, соответствующее его электронной конфигурации d^8 в dsp^2 -гибридизации. Замещение лигандов внутренней сферы этих комплексов протекает преимущественно по механизму S_N2 через переходное состояние с dsp^3 -гибридизацией (треугольная бипирамида), а из-за малых отличий в величинах *транс*-влияния Cl, OH и H₂O как лигандов, ярко выраженные позиции (*цис* или *транс*) при замещении ими друг друга не проявляются. Координационная сфера Pd^{II} очень лабильна, и при изменении в растворе концентраций ионов Cl⁻ и OH⁻ (или H⁺) новое равновесие устанавливается очень быстро, в течение нескольких минут. В кислой среде при pH < 4 основными лигандами, конкурирующими за внутреннюю координационную сферу Pd^{II}, являются Cl и H₂O, а при pH > 4 – Cl и OH. По данным работы [200] логарифмы констант образования β_n или β_{pq} таких комплексов имеют следующие значения (при 25 °C): для $[PdCl_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$ $\lg\beta_1 = 4,47$; $\lg\beta_2 = 7,80$; $\lg\beta_3 = 10,18$ и $\lg\beta_4 = 11,53$; для $[PdCl_p(OH)_q]^{2-p-q}$ $\lg\beta_{31} = 16,48$; $\lg\beta_{22} = 20,63$; $\lg\beta_{13} = 24,02$ и $\lg\beta_{04} = 26,23$. Поскольку равновесия образования данных комплексов устанавливаются очень быстро, знание этих констант позволяет судить о составе комплексов, находящихся в адсорбционном равновесии с раствором, и отдельно изучать закономерности протекания последующих процессов превращения адсорбированного предшественника. Соотношение количеств Cl и H₂O в координационной сфере Pd^{II} влияет также на значение окислительно-восстановительного потенциала перехода $Pd^{II} + 2e^- \rightarrow Pd^0$, который возрастает по мере увеличения количества внутрисферных молекул воды от +0,591 В для $[PdCl_4]^{2-}$ до +0,951 В для $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, но резко снижается при переходе в область pH > 7 и увеличении количества внутрисферных OH-лигандов (до +0,10 В для $[Pd(OH)_4]^{2-}$) [201, 202]. Поскольку углеродный носитель является потенциальным восстановителем, возможность направленного регулирования электродвижущей силы (ЭДС) пары Pd^{II}/C чрезвычайно важна для изучения механизмов формирования и природы мест закрепления палладиевых центров на поверхности углеродного материала.

В ходе приготовления пропиточных катализаторов неизбежным является наличие стадии сушки, причём часто при повышенной температуре. Поэтому важными также являются данные о термической стабильности хлораквакомплексов Pd^{II} в водных растворах. В работе [203] показано, что водные растворы этих комплексов при автоклавировании до температуры 125 °C гомогенны, но при 200 °C образуются нерастворимые продукты гидролиза. В соответствии со значениями констант комплексообразования с ростом температуры в интервале 5–125 °C термодинамическая стабильность растворённых в воде хлораквакомплексов возрастает, а тетрахлоридного уменьшается. Аквакомплекс $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ даже в очень кислых растворах гидролизует (хотя и очень медленно) с образованием на ранних стадиях гидролиза олигомерных оксигидроксикомплексов, например, кластера $[Pd_{10}O_4(OH)_8(H_2O)_{12}]^{4+}$, структура которого была предложена на основании результатов исследования таких растворов методами

спектроскопии EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) и малоуглового рентгеновского рассеяния [204]. Учитывая, что объём этого кластера составляет всего 1 нм^3 , он представляет несомненный интерес как предшественник частиц палладия чрезвычайно высокой дисперсности.

Изучение состава и строения внешних сферных аквакомплексов Pd^{II} с привлечением современных физических методов и модельных расчётов началось сравнительно недавно [205–207]. В целом установлено, что во внешней сфере комплексного аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ находится восемь молекул воды, структурно упорядоченных в виде квадратной призмы с расстоянием $\text{O}\cdots\text{O}$ в основании призмы $0,332 \text{ нм}$ и плотностью упаковки молекул воды, на 75 % превышающей таковую для жидкой воды при нормальных условиях. Такая повышенная связанность молекул воды, формирующих внешнюю сферу комплексного аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, может приводить к тому, что во время сушки даже при температурах выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$ адсорбированные на поверхности носителя хлоридные комплексы палладия будут находиться в гидратированном состоянии, которое способствует дальнейшим превращениям (гидролизу, перераспределению по центрам адсорбции). В случае аквакомплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с конфигурацией квадрата в результате координации к нему выше и ниже плоскости квадрата ещё двух молекул воды образуется комплексный катион $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{транс-}\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ в форме квадратной бипирамиды, имеющий дополнительно такую же как у $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ внешнюю координационную сферу из восьми молекул H_2O [208]. Можно ожидать, что для разрушения этого аквакомплекса $\{[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_8\}^{2+}$, включая удаление внутрисферных молекул воды, потребуется ещё более высокая температура сушки, при которой могут произойти глубокие изменения состава адсорбированных комплексов – предшественников палладиевых центров. Поскольку такие термические изменения адсорбированных предшественников трудно контролируемы, развитие методов их восстановления до металлического палладия без предварительной сушки, то есть с применением растворённых восстановителей, приобретает большое значение для получения каталитических композиций Pd/C с необходимыми и воспроизводимыми свойствами.

1.3.2.2 Взаимодействия на границе раздела вода/углеродная поверхность

Процессы взаимодействия жидкой воды с поверхностью углеродных частиц изучаются довольно давно главным образом в связи с разработкой эффективных систем для извлечения из воды ценных органических соединений, например, флотореагентов. В последнее время наблюдается интенсификация исследований в этом направлении, стимулированная прежде всего ростом интереса к применению ряда углеродных наноматериалов (графена, УНТ и НГУ) в

электрокаталитических технологиях окисления и восстановления органических соединений в водной среде и в системах запасания энергии (суперконденсаторах) [209]. Однако для области, затрагиваемой настоящей работой и где важно понимать природу взаимодействий, возникающих на границе раздела водного раствора HCl и углеродной частицы, и влияние этих взаимодействий на формирование палладий-углеродных композиций, не удалось найти публикаций, непосредственно связанных с этими вопросами. В обзоре К. Бурикаса (К. Bourikas) и соавторов [210], посвящённом анализу роли взаимодействий на границе раздела жидкости и поверхности твёрдого носителя в генезисе нанесённых катализаторов, отмечено, что «на данный момент отсутствует фундаментальный подход к описанию взаимодействий на границе раздела углерод/раствор электролита применительно к приготовлению катализаторов». Тем не менее рассмотрение важного вопроса о взаимодействиях в системе H₂O/HCl/НГУ всё же можно выполнить путём проведения аналогий с закономерностями, полученными для ряда модельных или подобных систем: H₂O/НГУ [211, 212], H₂O/АУ [213], H₂O/мезопористый углерод [214], HCl/дефектный графен [215], а также при анализе обзорных работ [216, 217].

Как отмечалось выше, поверхность углеродных наноглобул содержит разнообразные углеродные и углерод-кислородные фрагменты, обладающие соответственно гидрофобными и гидрофильными свойствами. Так как кислородсодержащие функциональные группы сосредоточены в основном на периферии (обрывах) пакетов графеновых слоёв (ГПК), эти участки проявляют гидрофильные свойства и именно на них происходит адсорбционное связывание молекул воды в кластеры с дальнейшим образованием из них островков, которые сливаясь в моно- и полислои, заполняют межкристаллитное пространство [218].

На бездефектной базальной грани кристалла графита адсорбционное связывание воды имеет крайне низкую энергию и проявляется только при температурах ниже точки замерзания воды. Однако при наличии на этой грани дефектов такая адсорбция возможна, причём близкое к периферии слоя расположение дефектов облегчает адсорбцию из-за возможности стабилизации адсорбированного состояния за счёт образования водородных связей между молекулами воды и кислородсодержащими группами на боковой и базальной гранях ГПК. Поэтому повышение разупорядоченности углеродных кристаллитов за счёт уменьшения их размеров (параметр L_a) и количества в них слоёв (параметр L_c), а также увеличение концентрации кислородсодержащих групп будут способствовать большей и более равномерной смачиваемости углеродной поверхности, что позволит адсорбировать гидрофильный палладиевый предшественник на большее количество центров и получить в дальнейшем катализатор с частицами палладия меньших размеров и большей однородностью. Принимая во внимание значительную разупорядоченность атомов углерода в аморфизированных участках (см. рисунок 10) и повышенную концентрацию в них кислородсодержащих групп, можно

заклучить, что при введении воды эти участки поверхности углеродных наноглобул будут смачиваться в первую очередь.

Добавление в водную фазу хлороводорода существенно влияет на процессы взаимодействия на границе раздела вода/углеродная поверхность. С увеличением концентрации HCl всё большее количество фрагментов углеродной поверхности, обладающих лигандными функциями, подвергается протонированию, начиная с кислородсодержащих групп основного характера (хромоновые, пиронные, кетонные, хинонные) [219, 220] и переходя к фрагментам, содержащим олефиновые группировки и ароматические кольца. Фрагменты, содержащие карбоксильные группы, не протонируются даже в сильнокислых водных растворах [220]. В результате протонирования поверхность углеродной наноглобулы в кислой среде приобретает положительный заряд, существенная часть которого сосредоточена на боковых гранях ГПК и только незначительная – на базальных, в местах расположения структурных дефектов. Присоединение HCl к дефекту базальной грани увеличивает её смачиваемость из-за агрегации молекул воды вокруг атома хлора [215]. Распределение по поверхности положительного заряда в определённой степени повторяют (реплицируют) анионы Cl^- , создавая тем самым двойной электрический слой (ДЭС), ёмкость которого у боковой грани ГПК оказывается многократно больше, чем у базальной грани. О разнице этих значений ёмкости можно судить из данных работы [221], в которой показано, что в фосфатном буфере, содержащем хлорид калия, электрическая ёмкость ДЭС, сформированного на торце одного графенового листа, более чем на 4 порядка превышает ёмкость ДЭС для базальной плоскости графенового листа ($1,0 \cdot 10^5$ и $4 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно), что обусловлено наличием на торце графенового листа большого количества структурных дефектов и атомов углерода с оборванными связями.

Формирование ДЭС играет определяющую роль в последующих адсорбционных взаимодействиях и превращениях комплексов палладия на поверхности углеродного носителя. Во-первых, отрицательно заряженные хлоридные комплексы палладия $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PdCl_3(H_2O)]^-$, принимая участие в формировании ДЭС, ориентационно будут сосредоточены у наиболее положительно заряженных участков поверхности ГПК, то есть преимущественно у протонированных кетонных и хинонных групп основного характера. Во-вторых, у прилегающего к поверхности слоя воды значение диэлектрической проницаемости ϵ резко уменьшается из-за ориентационного структурирования диполей H_2O вокруг заряженного поверхностного центра (от $\epsilon \approx 80$ для фазы жидкой воды до $\epsilon \approx 5$ для воды во внутреннем слое Гельмгольца ДЭС). Поэтому кулоновское взаимодействие анионов с протонированными центрами поверхности будет возрастать по мере уменьшения расстояния между ними, и это возрастание в большей степени будет происходить для двухзарядного аниона $[PdCl_4]^{2-}$. В-третьих, из-за одинакового заряда торцов графеновых слоёв, низкого значения диэлектрической

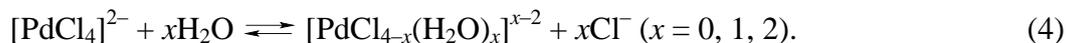
проницаемости и наличия в графеновых слоях дефектов, искривляющих слой (например, вакансий, C₅–C₇-циклов), углеродный кристаллит будет подвергаться межслоевому расклиниванию с частичным внедрением адсорбирующегося соединения в межслоевое пространство по периферии кристаллита. В-четвёртых, разница в степени протонирования боковой и базальной граней углеродного кристаллита создаёт внутри его объёма электрическое поле, способствующее перераспределению слабосвязанных электронов (электронов проводимости) ближе к тем участкам, положительный заряд которых выше, и тем самым определяются места возможных окислительно-восстановительных превращений адсорбированных соединений палладия. Таким образом, целенаправленно изменяя структуру ДЭС, можно существенно влиять на процесс адсорбционного взаимодействия комплексов палладия с поверхностью углеродного материала. Наиболее действенными способами изменения структуры ДЭС являются варьирование рН и ионной силы раствора, его температуры (особенно при переходе в область более 100 °С), а также создание и варьирование электрического потенциала на углеродном носителе [177, 182].

Проведённый анализ отражает концептуальные основы учёта эффектов влияния водной фазы на физико-химическое состояние участников адсорбционных взаимодействий, детали которых будут обсуждаться далее по мере рассмотрения тех или иных стадий формирования палладий-углеродной каталитической композиции. Важно отметить, что объект исследования – углеродная наноглобула – очень сложен, по крайней мере, уже тем, что боковые грани (ступени) кристаллитов очень невелики в высоту (1–3 слоя; см. рисунок 10) и, по-видимому, не являются торцами оборванных графеновых слоёв, поскольку эти слои, частично замыкаясь, могут образовывать малоупорядоченные участки со значительной кривизной и с фрагментами C=O, C–ОН и C=C, способными к протонированию и формированию ДЭС.

1.3.2.3 Закрепление хлоридного предшественника палладия на углеродной поверхности

Углеродные носители, в отличие, например, от оксидных, характеризуются гораздо более «богатой» химией поверхности, на которой имеются как гидрофильные, так и гидрофобные участки, дефектные структуры, олефиновые фрагменты, а также различные кислородсодержащие функциональные группы, концентрацию которых можно варьировать в широком диапазоне [123]. Кроме того, углеродная поверхность может содержать азот- и серосодержащие группировки, формируемые при функционализации углеродного носителя соответствующими гетероатомными соединениями (см. рисунок 11). Современные представления о физико-химических процессах, происходящих при контакте водных растворов H₂[PdCl₄] с графитоподобными углеродными материалами [176, 183, 187, 222–225], по большей

части основаны на пионерских работах П. А. Симонова с соавторами [177, 182, 226–229]. Как было указано выше, комплексный анион $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в водном растворе уже при комнатной температуре быстро гидролизует с образованием смешанных хлораквакомплексов палладия:



Поэтому при дальнейшем обсуждении адсорбции кислоты $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ из водных растворов и её превращений на поверхности углеродного носителя будет подразумеваться участие не только тетрахлорпалладат-иона, но и его равновесных лабильных акваформ, присутствующих в пропиточном растворе.

Согласно результатам исследований [177, 182, 226–229], процесс связывания палладия из водных растворов $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ углеродным носителем протекает по двум конкурентным маршрутам: окислительно-восстановительному механизму и координационному механизму.

При реализации окислительно-восстановительного механизма Pd^{II} восстанавливается «электронным газом» ГПК с формированием частиц металлического палладия:



где $\text{C}_{(\text{s})}^+$ – положительно заряженный адсорбционный центр, который появляется в результате перехода электронов, находящихся в кристаллитах углеродного носителя, на Pd^{II} (индекс «s» указывает на то, что атомы углерода принадлежат поверхности ГПК). Возможность реализации такого процесса обусловлена, как уже отмечалось выше, формированием на поверхности углеродного кристаллита ДЭС, который создаёт внутри кристаллита электрическое поле, способствующее перераспределению слабосвязанных электронов (электронов проводимости) ближе к тем участкам поверхности, положительный заряд которых выше. Ёмкость ДЭС, формирующегося на боковой грани ГПК, на несколько порядков превышает ёмкость ДЭС для базальной грани. Таким образом, эффект спонтанного восстановления наносимых на углеродный материал соединений палладия может быть очень существенным для углеродных носителей, сочетающих высокую удельную площадь поверхности с большим вкладом в поверхность боковых граней кристаллитов.

Ширина запрещённой зоны E_g , разделяющей валентную зону локализованных $2p_z$ -электронов (π -зона) и зону проводимости (π^* -зона), в которой электроны могут передвигаться через объём ГПК к поверхности и принимать участие в реакциях восстановления, зависит от того, насколько ГПК подобен кристаллу графита. Для графита валентная зона и зона проводимости практически соединяются ($E_g \approx 0$), но по мере уменьшения трёхмерной упорядоченности (ОКР) кристаллита ширина запрещённой зоны возрастает, достигая величины около 0,2–0,5 эВ для графитоподобных материалов с ОКР ~ 2 нм [230]. Учитывая, что для

графитированного НГУ, как представителя высокоупорядоченных графитоподобных материалов, экспериментальное значение работы выхода электрона составляет $\sim 4,5$ эВ [229], а по данным работы [231] расчётное значение абсолютного потенциала стандартного водородного электрода равно 4,43 В (то есть разница значений этих величин всего $\sim 0,1$ эВ), можно считать, что ширина запрещённой зоны в основном и будет определять восстановительный потенциал π -электронов ГПК в электрохимических процессах. Таким образом, даже в случае $E_g = 0,5$ эВ эти электроны ГПК термодинамически способны восстановить комплекс $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ до Pd^0 (стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0$ в кислой среде составляет 0,591 В [201]), и при переносе двух электронов с углерода на Pd^{II} выигрыш в свободной энергии Гиббса составит около 0,2 эВ.

Процесс (5), схожий с процессом электрохимического осаждения металлов на катоде, протекает намного быстрее, чем диффузия комплексных анионов в поры. Поэтому если углеродный носитель представляет собой гранулы, в которых электрон-проводящие углеродные наночастицы могут плотно контактировать друг с другом, то восстановление Pd^{II} будет происходить преимущественно на внешней поверхности гранул и приводить к появлению очень крупных частиц металлического палладия с размером от 10 нм до нескольких микрометров. При дроблении гранулы в адсорбционной системе число частиц увеличивается и количество участков, где может происходить восстановление Pd^{II} , возрастает. Это способствует, с одной стороны, уменьшению размера формирующихся палладиевых кристаллитов, а с другой – увеличению их числа. Высокодисперсные наночастицы палладия со средним размером < 3 нм могут формироваться при восстановлении $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ углеродным носителем и в том случае, если углеродная поверхность была предварительно обогащена кислородсодержащими группами [232, 233]. Этот эффект можно объяснить предположением, что местами восстановления палладия(II) (далее центры A_R) являются островки углерода, находящиеся на ступеньках графеновых слоёв и разделённые друг от друга группировками C–OH и C=O. Такое предположение о роли поверхностного кислорода подтверждается результатами работы [234], в которой было установлено, что кислородсодержащие группы, особенно основного характера (пиронные, кетонные, хинонные), способствуют реализации на углеродном катоде двухэлектронного электрохимического восстановления бензилбромида до толуола. Маршрут слитного двухэлектронного восстановления Pd^{II} до Pd^0 кинетически более выгоден, чем маршрут через две одноэлектронные стадии. По крайней мере, попытки обнаружить соединения Pd^{I} при электрохимическом восстановлении хлоридного комплекса Pd^{II} на углеродном катоде не увенчались успехом [235]. Принимая во внимание данные ряда работ [236–243], можно предположить, что такой слитный процесс переноса двух электронов

протекает через формирование аддукта Pd^{II} с пирокатехиновыми группами фенантренового края графенового слоя (рисунок 14).

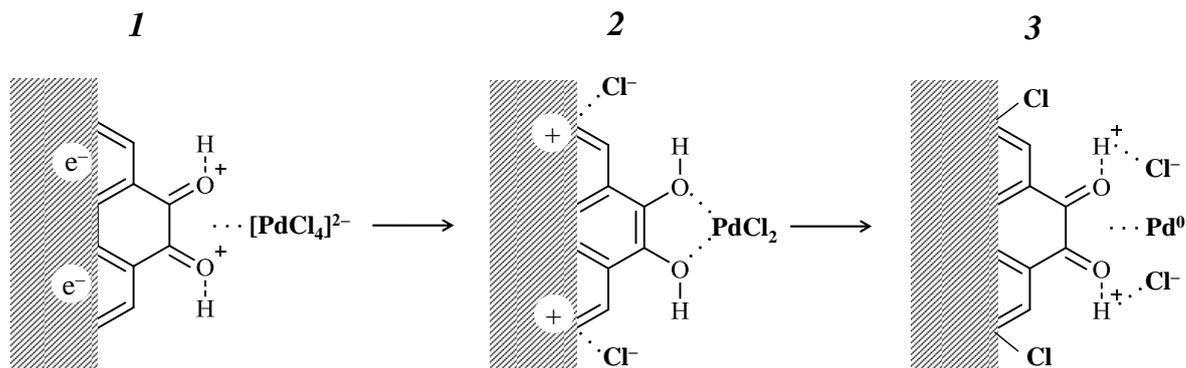


Рисунок 14 – Предполагаемые стадии двухэлектронного восстановления хлоридного комплекса палладия(II), протекающего на центре A_R углеродного кристаллита в кислых водных растворах: **1** – аддукт аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с протонированными *o*-хинонными группами фенантренового края графенового слоя (e^- – электроны проводимости); **2** – аддукт PdCl_2 с пирокатехиновыми группами, возникшими при восстановлении *o*-хинонных групп электронами проводимости; **3** – аддукт Pd^0 с *o*-хинонными группами как продукт окисления палладием(II) пирокатехиновых групп

О природе центров спонтанного восстановления палладия(II) на углеродной поверхности можно судить по данным работ А. М. Зиятдинова [244, 245], согласно которым места локализации носителей тока связаны с дефектами седлообразного торца графенового слоя. Эти дефекты при контакте с H_2O и O_2 могут формировать группы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{OH}$, необходимые для реализации двухэлектронного восстановления Pd^{II} носителями тока. Принимая во внимание данные работ [246–249], можно предположить, что для углеродной наноглобулы центры A_R располагаются на выступающих боковых гранях ГПК и имеют размер около 1,5–2 нм. Такой размер соответствует ступеньке высотой около 4–6 графеновых слоёв (поскольку для большинства НГУ значения параметра d_{002} составляют 0,35–0,37 нм), что выше обычных ступенек в 1–3 слоя. Если допустить, что все π -электроны, сконцентрированные вблизи уровня Ферми, будут участвовать в восстановлении Pd^{II} до Pd^0 , то для ГПК размером 2×2 нм количество восстановленного палладия составит около 4 мас. %.

Учитывая данные работы [250], можно предположить, что образующиеся на центрах A_R атомы Pd при заполнении дефектов этих центров формируют островки аморфного металлического палладия, которые близки по размеру A_R . Данные островки палладия выступают затем в роли палладиевого катода, на котором далее в результате электрохимического восстановления Pd^{II} электронами кристаллита могут вырасти более крупные частицы металлического палладия.

Анионы Cl^- , которые образуются в количествах, эквивалентных числу затраченных на восстановление Pd^{II} в Pd^0 электронов, сначала адсорбируются на местах возникшего дефицита

электронов, формируя ионные пары $\text{Cl}^-/\text{C}_{(s)}^+$. Часть из этих пар посредством переноса заряда быстро превращается в ковалентно-связанные $\text{Cl}-\text{C}_{(s)}$, то есть происходит хлорирование участков поверхности углеродного кристаллита, где располагаются дефекты, в том числе и рядом с частицами Pd^0 (см. рисунок 14, стадия 3). Однако некоторая доля адсорбированных ионов Cl^- может замещаться ионами $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (ионный обмен). Последние, находясь в равновесии



могут принять участие в координационном связывании палладия.

При реализации координационного механизма происходит образование π -комплексов PdCl_2 с фрагментами поверхности ГПК, содержащими связи $\text{C}=\text{C}$:



Реакции (7) и (8) протекают на неокисленных участках углеродной поверхности при участии так называемых C_π -, или A_π -центров (центров координационного связывания Pd^{II}), которые могут быть дифференцированы в зависимости от прочности их взаимодействия с хлоридом палладия, оцениваемой по действию различных элюентов. По этому признаку П. А. Симонов и соавторы [177, 182, 251] выделяют три типа центров: центры слабой (A_1), сильной (A_2) и необратимой (A_3) адсорбции (далее – модель Симонова). Предполагается, что центр типа A_1 представляет собой гексагон на базальной грани ГПК, центр типа A_2 является совокупностью фрагментов $\text{C}=\text{C}$, которые принадлежат как базальной, так и боковой граням, образующим поверхностную ступеньку, а центр типа A_3 локализуется в микропорах, сформированных дефектами упаковки, например, в щелевых порах (рисунок 15).

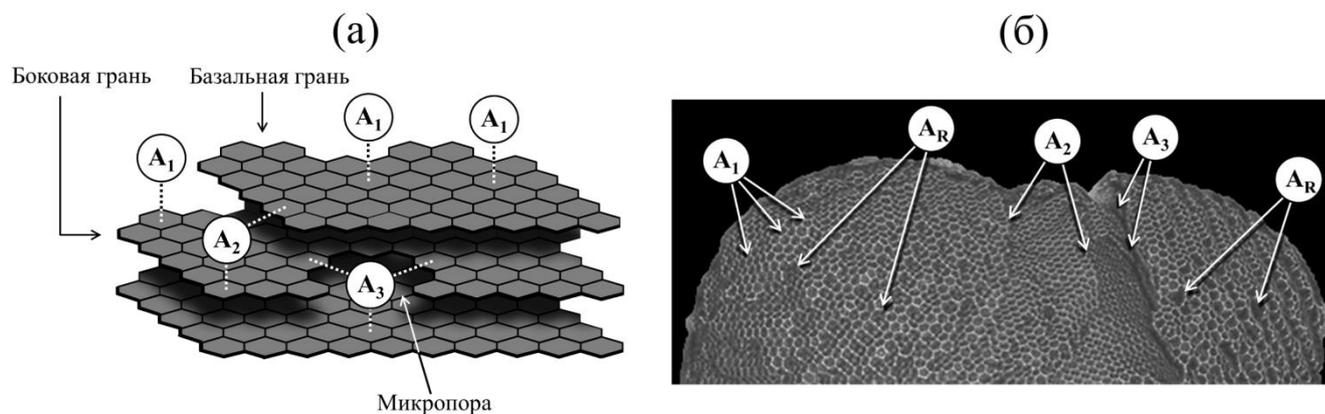


Рисунок 15 – Концептуальная модель мест локализации A_π -центров слабой (A_1), сильной (A_2) и необратимой (A_3) адсорбции $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ на поверхности углеродных носителей и характер химического связывания Pd^{II} этими центрами [182, 229, 251] (а); пример мест расположения этих же центров, а также центров A_R (центров восстановления Pd^{II}) на поверхности трёхмерной модели углеродной наноглобулы, полученной методом LAMMPS [135] (б)

Определение концентрации этих центров состоит в следующем: после насыщения поверхности углеродного носителя хлоридом палладия комплексы PdCl_2 с центрами A_1 , находящиеся в равновесии с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, десорбируются водой или ацетоном, комплексы с центрами A_2 – раствором HCl (1–5 моль·л⁻¹), а комплексы с центрами A_3 не десорбируются указанными элюентами. Было установлено, что соотношение A_π -центров зависит от природы и условий получения углеродного материала. Так, для печных разновидностей НГУ, АУ, Сибунита™, то есть материалов, получаемых в условиях контакта с окислителем (кислородом воздуха, диоксидом углерода), концентрация центров слабой адсорбции A_1 примерно равна сумме концентраций центров A_2 и A_3 [251, 252], тогда как для углеродных материалов, получаемых в неокислительных условиях, например, термических разновидностей НГУ и углеродных нанотрубок, центры A_1 преобладают, причём их концентрация примерно в 3 раза больше концентрации центров A_2 [252]. Кроме того, П. А. Симоновым на многих примерах показано [182, 252], что концентрация центров A_1 и A_2 (в мкмоль·г⁻¹) в углеродных материалах (полученных в окислительных условиях) прямо пропорциональна удельной площади поверхности $S_{\text{уд}}$ (в м²·г⁻¹), величина которой может быть измерена различными методами (например, по адсорбции азота методом Брунауэра – Эммета – Теллера, БЭТ):

$$C(A_i) = a_i S_{\text{уд}}, \quad (9)$$

где $i = 1, 2$; $a_1 = 1,27$ мкмоль·м⁻² и $a_2 = 1,06$ мкмоль·м⁻². Содержание центров A_3 (в мкмоль·г⁻¹) возрастает с увеличением удельного объёма микропор V_μ (в см³·г⁻¹):

$$C(A_3) = 0,23 V_\mu. \quad (10)$$

Приведённые соотношения могут быть использованы для оценки содержания A_π -центров в углеродных материалах по результатам изучения их пористой структуры.

Согласно данным работ [177, 182, 229], молекулы PdCl_2 , закреплённые на A_1 и A_2 -центрах по реакциям (7) и (8), при десорбции воды (сушке) могут взаимодействовать друг с другом, формируя, благодаря эпитаксиальному взаимодействию со ступенями боковой грани ГПК, трёхмерные кластеры $(\text{PdCl}_2)_n$ со структурой, близкой к структуре орторомбического α - PdCl_2 . Эпитаксия оказывается возможной вследствие близости величин межатомных расстояний в структурах углеродного носителя и α - PdCl_2 . Установлено также, что высокодисперсное состояние нанесённого хлорида палладия (включая кластеры) поддерживается главным образом центрами A_2 , и центры этого типа играют основную роль в ходе приготовления катализаторов Pd/C с содержанием палладия 0,5–5 мас. %, поскольку поверхностная концентрация A_2 обычно на порядок превосходит поверхностную концентрацию центров типа A_3 [177]. «Лигандная сила» центров A_2 , которая характеризуется константой

равновесия K_2 , определяемой из изотермы адсорбции $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ углеродным материалом, связана по уравнению (1) с такими его структурными характеристиками, как d_{002} , L_a (в совокупности определяют ОКР) и g .

Из-за низких значений констант адсорбции хлоридных комплексов палладия на центрах A_1 и по причине низкого содержания на поверхности центров A_3 природа адсорбированных на этих центрах соединений палладия экспериментально практически не исследована. Однако принимая во внимание достижения в области синтеза, изучения формирования и структуры комплексов палладия с ареновыми лигандами [253–255], можно сделать некоторые обоснованные предположения о природе этих адсорбированных соединений. Так, формы хлорида палладия, связанные с центрами A_1 , могут представлять собой одиночные или ассоциированные молекулы $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$, образующиеся при сушке и стабилизированные на участках базальной грани ГПК с дефектами в виде искривлений. Моделями соединений палладия, адсорбированных на центрах A_3 (которые связаны с наличием микропор), служат комплексы сэндвичевой структуры, поскольку именно они могут образоваться в микропорах вследствие наличия в последних близко расположенных друг к другу графеновых слоёв (щелей размером 0,4–0,5 нм) и оборванных C–C-связей, то есть атомов углерода с восстановительными свойствами, необходимыми для частичного восстановления сорбирующихся из раствора хлоридных комплексов Pd^{II} .

Согласно модели Симонова, кислородсодержащие группы поверхности углеродных носителей непосредственно не участвуют в химическом связывании хлоридных комплексов палладия(II) из кислых водных растворов, что было экспериментально установлено при изучении структуры нанесённого хлоридного предшественника палладия методами РФЭС [177, 227, 229] и EXAFS [222]. В этом состоит принципиальное отличие от процессов связывания хлоридных комплексов палладия с поверхностью оксидных носителей, при котором функциональные группы (ОН-группы) играют ключевую роль, вступая с комплексами палладия в прямое химическое взаимодействие – лигандный обмен [176, 183, 187]. Вместе с тем, как отмечалось выше, кислородсодержащие группы углеродной поверхности могут участвовать в формировании ДЭС и тем самым влиять на восстановительный потенциал носителя. Кроме того, кислородсодержащие группы, будучи молекулярными структурами торцов ГПК, могут влиять также и на свойство фрагментов C=C углеродной поверхности координировать ионы $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, что определяет устойчивость π -комплексов $\text{C}_\pi \cdots \text{PdCl}_2$. Принимая во внимание данные работ [256–258], можно полагать, что наличие рядом с A_π -центрами кислородсодержащих функциональных групп будет увеличивать устойчивость π -комплексов, и таким путём эти группы косвенно принимают участие в процессе закрепления хлоридного предшественника

палладия на поверхности углеродного носителя, тем самым оказывая влияние на дисперсность формируемых в дальнейшем частиц нанесённого палладия.

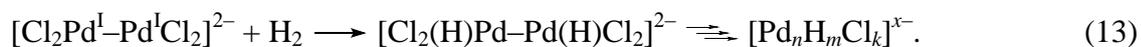
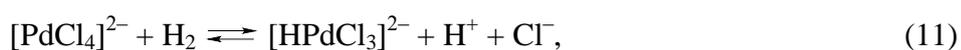
Таким образом, при связывании $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ с поверхностью углеродного носителя из кислых водных растворов возникает несколько форм нанесённого палладия: 1) частицы металлического палладия, формирующиеся в результате самопроизвольного восстановления хлоридного предшественника «электронным газом» ГПК на центрах A_R ; 2) разнообразные формы комплексов палладия(II), образующиеся при комплексообразовании хлоридов палладия с A_{π} -центрами, в качестве которых выступают гексагоны базальных граней, C=C-фрагменты боковых граней и дефектные структуры поверхности ГПК. Преобладание того или иного маршрута закрепления хлоридных комплексов палладия на углеродной поверхности и, следовательно, количественное соотношение различных форм нанесённого палладия зависят как от физико-химического состояния углеродного носителя, определяемого условиями получения и постобработок материала, так и от способа и условий осуществления процедуры адсорбции на нём $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Нежелательное восстановление адсорбированного предшественника углеродным носителем, ведущее к образованию достаточно крупных частиц металлического палладия, будет затруднено при снижении окислительного потенциала пары $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ (например, путём уменьшения pH пропиточного раствора и увеличения в нём мольного отношения $n_{\text{Cl}}:n_{\text{Pd}}$) и при введении в раствор окислителя (например, H_2O_2 или O_2), выступающего как конкурент палладию(II) за «электронный газ» углеродного носителя. Другой подход для предотвращения восстановления Pd^{II} заключается в такой обработке углеродного носителя, которая позволяет уменьшить поверхностную концентрацию центров A_R , связанных с «шероховатостью» или наличием относительно высоких (в 5–6 графеновых слоёв) поверхностных ступенек.

1.3.2.4 Восстановление хлоридных соединений палладия, закреплённых на углеродной поверхности, и состояние формируемых кластеров и наночастиц палладия

В работах [177, 182, 227, 229] подробно обсуждаются процессы формирования наночастиц металлического палладия на поверхности углеродного носителя при восстановлении нанесённых соединений палладия водородом. Необходимо отметить, что сосредоточенные на периферии углеродных гранул грубодисперсные частицы палладия (первичный Pd^0), сформировавшиеся на стадии химического взаимодействия хлоридных комплексов палладия с углеродом (то есть при восстановлении Pd^{II} в Pd^0 «электронным газом», рисунок 14) сами по себе не изменяются под действием водорода. В то же время эти частицы первичного Pd^0 могут расти за счёт восстановления расположенных вокруг них

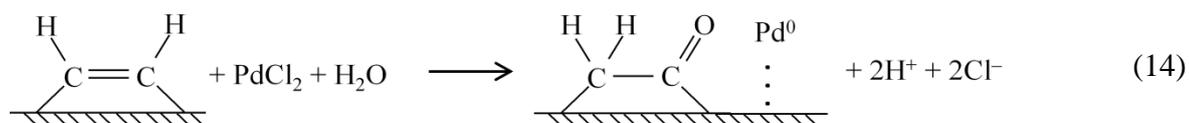
адсорбированных на «дырках» анионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, которые даже в отсутствие фазы жидкой воды (то есть после сушки при температурах до 120–150 °С) находятся в гидратированном состоянии [259], предположительно, в виде ассоциатов (кластеров) внешнесферных аквакомплексов $\{m[\text{PdCl}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}^{m(x-2)}$, где $0 < x < 2$ и $m < n$. Особенности строения гидратированных хлоридных комплексных анионов платиновых металлов по данным теоретических методов рассмотрены в работах [205–207]. О величине n можно судить из публикации [206], в которой показано, что во внешней координационной сфере (или гидратной оболочке) аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ находится восемь молекул воды, занимающих вершины квадратной призмы. В таких аквакластерах внешнесферные молекулы воды, объединяясь посредством водородных связей, могут создавать на гидрофильных участках поверхности углеродного носителя микрожидкую среду, в которой комплексы $[\text{PdCl}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-2}$ переносятся к частице первичного Pd^0 и затем восстанавливаются адсорбированным на этой частице водородом. Образовавшиеся при этом атомы палладия или их кластеры, связываясь с фазой металла на границе её контакта с углеродом, далее могут слиться с первичным Pd^0 в единую более крупную частицу. Возможный механизм такого низкотемпературного слияния (коалесценции) описан в работе [260].

Частицы вторичного Pd^0 образуются только при восстановлении π -комплексов $\text{C}_\pi \cdots \text{PdCl}_2$ и эпитаксиальных кластеров $\text{C}_\pi \cdots (\text{PdCl}_2)_n$. Из химии комплексных соединений палладия известно [261–263], что образование коллоидных частиц палладиевой черни при обработке растворов $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ водородом протекает через индукционный период, во время которого происходит гетеролитическая активация водорода с образованием нестабильного и находящегося в равновесии гидридного комплекса палладия(II), который затем превращается в малоядерные ионные кластеры палладия:



При появлении кластеров типа $[\text{Pd}_n\text{H}_m\text{Cl}_k]^{x-}$ индукционный период завершается, и восстановление оставшегося комплекса палладия(II) протекает быстро по механизму, подобному механизму наращивания. Образование гидридных форм палладия протекает значительно быстрее, если во внутренней координационной сфере палладия находится гидроксильная группа, связывающая ионы H^+ , в результате чего равновесия (11) и (12) смещаются вправо. Формирование хлоргидроксикомплексов палладия(II) может происходить на стадии сушки системы $\{\text{H}_2[\text{PdCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}/\text{C}$ за счёт вхождения внешнесферных молекул воды во внутреннюю координационную сферу Pd^{II} и их последующего внутрисферного депротонирования, причём повышение температуры способствует этому процессу [203].

Известно, что этилен, пропилен и другие алкены в протонных растворителях (вода, спирты, уксусная кислота) быстро восстанавливают хлоридные комплексы Pd^{II} до металлического палладия, и этот процесс протекает через образование промежуточных внутрисферных π -олефиновых комплексов состава $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})\text{OH}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Alk}$), которые затем распадаются до Pd^0 , HCl и соответствующего альдегида или кетона [256]. Поэтому можно предположить, что восстановление водородом хлорида палладия, адсорбированного на углеродном носителе из водного раствора, начинается с образования кластеров палладия в местах π -связывания PdCl_2 с неароматическими $\text{C}=\text{C}$ -структурами (дефектами боковых граней ГПК, включениями аморфного углерода), то есть с реакции типа:



Однако не исключено, что такими местами для начала процесса восстановления могут быть включения звеньев $-\text{Pd}-(\text{OH})-\text{Pd}-$. По-видимому, палладий-хлор-гидроксильные фрагменты являются наиболее реакционноспособными к взаимодействию с водородом. Известно, что свежесаждённый гидроксид палладия под действием водорода уже при комнатной температуре быстро превращается в палладиевую чернь [264, 265]. Продукт гидролиза PdCl_2 кипящей водой образует палладиевую чернь даже при обработке его циклогексаном, который при этом дегидрируется в бензол [155]. Можно полагать, что при получении палладий-углеродных композиций через ПГК палладия процесс их восстановления водородом протекает довольно быстро, и распределение формируемых наночастиц палладия по размерам будет задаваться соответствующим распределением нанесённых частиц ПГК, тогда как при использовании хлоридных предшественников их более медленное восстановление определяет вид распределения наночастиц палладия по размерам, влияя на его ширину и модальность.

Таким образом, сосуществование двух основных путей взаимодействия хлоридного предшественника палладия с углеродной поверхностью приводит при последующей восстановительной обработке водородом к широкому (иногда бимодальному) распределению формируемых наночастиц палладия по размерам, а также к неоднородному распределению активного компонента по грануле углеродного носителя [177, 182, 227, 229]. Основной причиной пониженной дисперсности палладия в катализаторах Pd/C является образование частиц первичного Pd^0 и ионных форм $[\text{PdCl}_4]^{2-}/2\text{C}_{(\text{s})}^+$. Адсорбированные соединения палладия в виде мооядерных π -комплексов $\text{C}_\pi \cdots \text{PdCl}_2$ и эпитаксиальных кластеров $\text{C}_\pi \cdots (\text{PdCl}_2)_n$ являются предшественниками высокодисперсных наночастиц вторичного Pd^0 . Если условия адсорбции позволяют формировать на поверхности углеродного носителя только эти формы палладия, то

дисперсность наночастиц палладия (определяемая методом хемосорбции зондовых молекул) не будет зависеть от его содержания в катализаторе Pd/C в интервале, когда оно меньше необходимого для образования на поверхности кристаллита углерода монослоя из атомов палладия. Так, в работе [229] показано, что полученные при нанесении хлоридных комплексов Pd^{II} на углеродный материал Сибунит™ палладиевые катализаторы с варьируемым в широком диапазоне содержанием палладия (0,1–1,4 мкмоль·м⁻²) характеризуются близкими и довольно высокими значениями дисперсности 0,6–0,7, соответствующими размеру наночастиц 1,6–1,9 нм.

Выше указывалось, что восстановление нанесённого предшественника палладия можно осуществлять либо газообразным водородом, обрабатывая им при повышенной температуре высушенный образец, либо помещая образец в растворы различных соединений-восстановителей, таких как HCO₂Na, NaBH₄, CH₂O, N₂H₄ [10, 176, 180–183, 187]. Как показано в ряде работ, способ и условия восстановления закреплённого хлоридного предшественника палладия существенно влияют на дисперсность формируемых из него наночастиц Pd [10, 176, 179, 266–268]. Так, в работе Дж. Нери (G. Neri) и соавторов [266] при изучении катализаторов 1 % Pd/АУ было установлено, что восстановление нанесённых хлоридных предшественников путём введения раствора формиата натрия в водную суспензию композиции PdCl₂/C приводит к образованию наночастиц Pd, средний размер которых (~3 нм по данным хемосорбции СО и ПЭМ) более чем в 2 раза меньше, чем в образцах, полученных при обработке этой композиции газообразным водородом при температуре 200 °С. В последнем случае при увеличении температуры восстановительной обработки с 200 до 600 °С средний размер частиц палладия возрастает более чем в 7 раз. М. Гуррат (M. Gurrath) и соавторы [267] выявили экстремальную зависимость дисперсности палладия в катализаторах Pd/АУ от температуры, при которой проводится восстановительная обработка водородом.

В качестве восстановителей при жидкофазном восстановлении нанесённых предшественников палладия могут выступать и спирты. В этом плане следует отметить работу Ф. Ван (F. Wang) и соавторов [269], в которой для этой цели были использованы этанол, этиленгликоль и глицерин. Результатом данного исследования явилось обнаружение эффекта влияния природы спирта не только на стадии восстановления адсорбированного предшественника, но и на стадиях его формирования из хлоридного комплекса палладия и последующей адсорбции. Было показано, что увеличение атомности спирта в ряду этанол < этиленгликоль < глицерин приводит к возрастанию дисперсности образующихся наночастиц металлического палладия и, как следствие, к росту активности катализатора Pd/C в окислении бензилового спирта до бензальдегида.

В целом, восстановление нанесённых хлоридных комплексов палладия в жидкой фазе позволяет получать наночастицы металлического палладия меньшего размера, чем из того же

предшественника путём его восстановления водородом в отсутствие растворителя. Более того, в ряде работ было установлено, что попытки «довосстановить» водородом катализаторы, уже подвергнутые восстановительной обработке в жидкой фазе, приводят к снижению дисперсности палладиевых частиц [268]. Одним из возможных объяснений этого феномена может быть предположение о наличии в наночастицах палладия, полученных восстановлением в жидкой фазе, повышенной доли заряженных форм $\text{Pd}^{\delta+}$, связывающих частицу Pd_n с дефектными структурами поверхности углеродного кристаллита и тем самым снижающих возможность агломерации.

Согласно современным представлениям [11, 270–272], кластеры и наночастицы металлического палладия, формируемые при восстановлении нанесённого на углеродный носитель предшественника, образуют с различными центрами углеродной поверхности связи Pd–C. Модельные расчёты методами теории функционала плотности (ТФП) показали, что в системе палладий/углерод возможно два типа связей между атомами Pd и C: 1) связи донорно-акцепторного характера, обусловленные переносом электронов с $2p_z$ -орбиталей углерода на вакантные $5s$ -орбитали палладия, а также в обратном направлении с $4d$ -орбиталей палладия на $2s$ -орбитали углерода; 2) ковалентные σ -связи Pd–C, формируемые без участия π -электронной системы углеродного носителя [270, 271]. Длина и прочность связей Pd–C зависят от размера кластера или наночастицы палладия, а также от природы связывающего их поверхностного центра. Согласно данным работ [11, 272–274], при переходе от одиночного атома к наночастице палладия расстояние Pd–C возрастает и взаимодействие с носителем ослабляется. Например, ТФП-расчёты показали, что для кластеров Pd_4 , связанных с «гладкой» поверхностью УНТ, длина связей Pd–C находится в диапазоне 0,194–0,211 нм [273], тогда как в системе $\text{Pd}_9/\text{УНТ}$ данный параметр несколько выше и может достигать значения 0,244 нм [274]. Кривизна поверхности графенового слоя, на котором происходит формирование кластеров палладия, также оказывает влияние на прочность связей Pd–C: на искривлённой поверхности (как, например, в случае УНТ) связывание кластеров палладия оказывается более прочным, чем на плоской (графитоподобной) поверхности [274]. Однако наибольшее влияние на прочность взаимодействия в системе палладий/углерод оказывает микроструктура углеродной поверхности (а именно степень её неоднородности, возникающей, например, из-за различий в конфигурации краёв графеновых слоёв и в строении дефектов базальной грани ГПК) и её физико-химическое состояние (например, степень окисленности ГПК, природа кислородсодержащих функциональных групп). Поверхностные дефекты углеродного носителя, в качестве которых выступают различного типа углеродные вакансии в графеновых слоях и гетероатомы, способствуют более прочному связыванию с ним палладия. Это предотвращает агрегирование кластеров палладия и обеспечивает нанесённому металлу высокую дисперсность

[11, 126, 270, 273, 275]. Например, по данным ТФП-расчётов [273] при взаимодействии кластеров палладия Pd₄ с кислородсодержащими группами поверхности УНТ образуются связи Pd–O, что способствует упрочнению взаимодействия в системе палладий/углерод.

Экспериментальному изучению взаимодействий металл–носитель в композициях Pd/C посвящено очень много работ [11, 176, 183, 229, 276–278]. В целом, было установлено, что между наночастицами палладия, формируемыми в ходе восстановления предшественника, и углеродной поверхностью возможно несколько типов взаимодействия, которые определяются природой углеродного носителя (в частности, микроструктурой и физико-химическим состоянием его поверхности) и условиями приготовления катализатора, включая условия восстановительной обработки. Взаимодействия в системе палладий/углерод приводят к сопровождаемым переносом заряда изменениям в структуре, геометрии и размере наночастиц палладия. При определённых условиях (например, в результате проникновения наночастиц в микропоры) может происходить полное или частичное капсулирование наночастиц в носитель. В этом случае наночастицы палладия покрываются слоем углерода, причём не исключено проникновение углерода внутрь наночастиц и, как результат химического взаимодействия, образование включений карбидных структур. Ещё более глубокое взаимодействие обнаружено авторами работы [276] при изучении низкопроцентных палладиевых катализаторов, полученных нанесением хлоридных комплексов палладия на УНВ с упаковкой графеновых слоёв по типу «колода карт» (см. рисунок 9б, 2) с последующей восстановительной обработкой водородом при температуре 250 °С. С помощью методов ПЭМ, EXAFS и модельных ТФП-расчётов было установлено, что при концентрациях менее 0,2 мас. % нанесённый палладий находится в катализаторе преимущественно в виде отдельных атомов (в атомарно-дисперсном состоянии), которые проникают в пространство между графеновыми слоями носителя, локализуясь вблизи поверхности (рисунок 16).

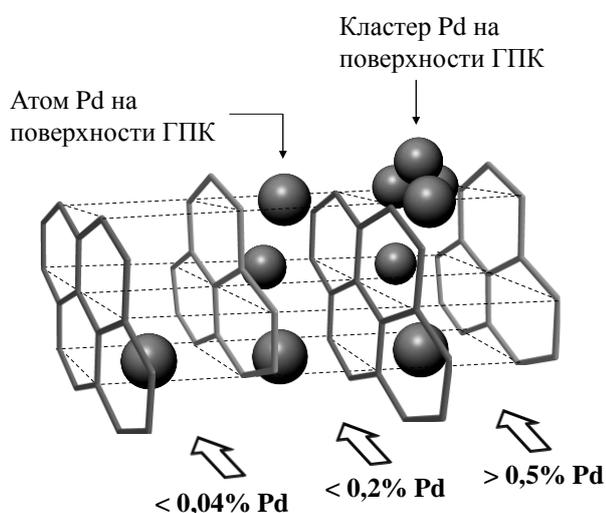


Рисунок 16 – Возможные места локализации атомов и кластеров палладия в катализаторах Pd/УНВ в зависимости от содержания палладия [276]

Возможно, что местами для внедрения атомов палладия в структуру углеродного кристаллита выступают щелевые поры, обнаруживаемые при изучении адсорбции-десорбции хлоридных комплексов палладия и относимые к центрам типа A_3 . Из-за такого внедрения (интеркалирования) атомов палладия в межслоевое пространство углеродного кристаллита расстояние между графеновыми слоями в нём возрастает от 0,335 до 0,375 нм (в местах локализации палладия).

Указанные эффекты взаимодействия в системе палладий/углерод приводят к частичной или полной блокировке кластеров и наночастиц палладия, в результате чего они могут стать недоступными для молекул реагирующих веществ в ходе каталитической реакции (так называемый «мёртвый» палладий – термин, впервые использованный в таком контексте в недавней работе [279]). По этой же причине для катализаторов Pd/C часто наблюдается расхождение в значениях среднего размера частиц Pd, определяемого с одной стороны методом хемосорбции зондовых молекул (например, монооксида углерода) и с другой стороны методами ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии [277]. Для сведения к минимуму блокировки частиц палладия и, таким образом, обеспечения им доступности для молекул реагентов могут быть использованы различные приёмы, одним из которых является перевод предшественника в форму небольших и легко восстанавливаемых агрегатов. Для этого в работах [182, 229] авторами предложен довольно удобный метод, в котором хлоридные комплексы палладия предварительно подвергают гидролизу в строго контролируемых условиях, обеспечивающих формирование коллоидных частиц ПГК (см. реакции (2) и (3)).

1.3.3 Роль структурной организации наноглобулярного углерода в процессах формирования активных центров палладиевых катализаторов на его основе

В результате многочисленных исследований [280–289] было установлено, что поверхность углеродных наноглобул, составляющих НГУ, является гетерогенной, то есть характеризуется структурной и энергетической неоднородностью, что обусловлено наличием на ней, как обсуждалось выше, адсорбционных центров разной структуры. Для некоторых центров различия в структуре незначительны, и для них можно ожидать небольшие различия в величинах энергии адсорбционных взаимодействий (несколько кДж·моль⁻¹), для других центров такие различия могут достигать десятков кДж·моль⁻¹. Так, А. Шрёдер (A. Schröder) и соавторы [281–284] изучали адсорбционную способность образцов НГУ, различающихся способом получения и морфологией, по отношению к таким газам, как этан и этилен. Полученные данные позволили авторам предложить модель (далее – модель Шрёдера), согласно которой элементы поверхности углеродной наноглобулы, выступая как

адсорбционные центры, могут быть сгруппированы по крайней мере в четыре типа, для которых прочность связывания (энергия адсорбционного взаимодействия) с молекулами адсорбата (этилена) различается на 4–5 кДж·моль⁻¹, возрастаая в ряду: I < II < III < IV (рисунок 17). Центры типа I представляют собой базальные грани ГПК, центры типа II – области аморфного углерода (построены из *sp*²- и *sp*³-гибридизованных атомов) как переходные структуры между соседними кристаллитами, центры типа III – боковые грани (края) кристаллитов, центры типа IV – щелевидные полости между соседними кристаллитами.

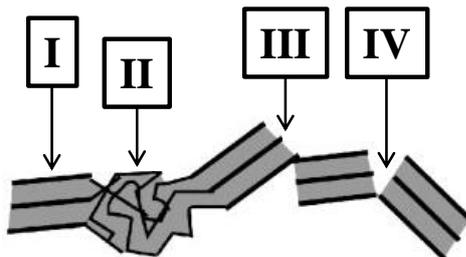


Рисунок 17 – Модель структуры и мест локализации адсорбционных центров на участке поверхности углеродной наноглобулы по А. Шрёдеру с соавторами [281–284]

Соотношение перечисленных типов центров зависит от способа получения и структурной организации НГУ (таблица 3). Для разновидностей НГУ, получаемых термическим способом и состоящих из довольно крупных одиночных углеродных наноглобул (150–500 нм), характерно почти полное преобладание центров типа I (96 % для N990), а доля центров сильной адсорбции очень низка. Углеродные наноглобулы в составе печных разновидностей НГУ сильно агрегированы между собой, а из-за значительно меньшего диаметра (10–80 нм) их поверхность характеризуется довольно большой кривизной и, как следствие, повышенной дефектностью. Поэтому для них доля центров сильной адсорбции может превышать 30 %.

Таблица 3 – Доля различных адсорбционных центров поверхности для некоторых марок НГУ [284]

Марка НГУ	Способ получения	Доля поверхностных центров, различающихся по энергии адсорбции этилена (Q , кДж·моль ⁻¹), %			
		Тип I ($Q \approx 16$)	Тип II ($Q \approx 20$)	Тип III ($Q \approx 25$)	Тип IV ($Q \approx 30$)
N115	печной	69	13	15	3
N220	печной	84	7	7	2
N220g	графитация N220	99	0	<1	<1
N550	печной	93	6	1	<1
N990	термический	96	0	3	1

Большое влияние на микроструктуру углеродных наноглобул и, таким образом, на соотношение поверхностных адсорбционных центров различного типа оказывает высокотемпературная обработка (графитация) НГУ при 2500–3000 °С, которая приводит к тому, что первоначально хаотично расположенные ГПК увеличиваются по направлениям L_a и L_c (за счёт отжига атомных вакансий в графеновых слоях) и приобретают упорядоченную ориентацию без изменения размера наноглобулы [2, 41, 251]. Согласно данным работ [281–284], в результате графитации печной разновидности НГУ (N220) при температуре 2500 °С в потоке азота поверхность углеродных наноглобул становится очень однородной: 99 % всех адсорбционных центров приходится на базальные грани углеродных кристаллитов (центры типа I); центры типа II при графитации исчезают, а центры типов III и IV остаются лишь в следовых количествах (таблица 3). Аналогичный результат был получен в работе [280] при сравнительном исследовании микроструктуры поверхности образцов исходного и графитированного НГУ печной марки (Corax[®] 3) методами ПЭМ высокого разрешения и спектроскопии ЯМР ^{129}Xe .

Представленные выше данные свидетельствуют о том, что структурная и энергетическая неоднородность поверхности углеродных наноглобул, с одной стороны, может играть важную роль в процессах закрепления хлоридных комплексов палладия, определяя в конечном итоге состояние формируемых палладиевых частиц, а с другой стороны в существенной степени зависит от способа, условий получения и предобработки НГУ. В целом, всё это создаёт научно-технологическую основу для вариации свойств и расширения областей применения каталитических композиций Pd/НГУ.

При изучении процессов взаимодействия $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ с поверхностью углеродных наноглобул и формирования композиций Pd/НГУ применяют уже рассмотренную выше модель Симонова [176, 177, 228], хотя в некоторых работах [290–292] предпочтение отдают модели строения адсорбционных центров НГУ, предложенной А. Шрёдером с соавторами [281–284]. Из сопоставления этих двух моделей (ср. рисунки 15 и 17) можно полагать, что при закреплении $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ на НГУ адсорбционные центры типа I поверхности углеродных наноглобул выступают как центры слабой адсорбции A_1 , центры типов II и III – как центры сильной адсорбции A_2 , а центры типа IV являются центрами необратимой адсорбции A_3 . Следует, однако, иметь в виду, что приведённое соответствие довольно условно, поскольку для определения концентраций адсорбционных центров в этих моделях использованы различные методы и, главное, разные по химической природе адсорбаты (этилен в случае модели Шрёдера и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в случае модели Симонова). По данным работы [251] для многих разновидностей НГУ (кроме термических) концентрация адсорбционных центров A_1 , как правило, примерно равна сумме концентраций центров A_2 и A_3 (таблица 4), тогда как согласно результатам

исследований А. Шрёдера с соавторами [281–284] содержание слабых центров типа I на поверхности углеродных наноглобул существенно превосходит суммарное содержание на ней центров сильной адсорбции типов II, III и IV (таблица 3). Это различие может быть связано с тем, что центры типа II (A_2) более избирательны к адсорбции хлоридных комплексов Pd^{II} , чем центры типа I (A_1).

Таблица 4 – Величина удельной площади поверхности ($S_{БЭТ}$) и относительное содержание A_{π} -центров адсорбции хлоридных комплексов палладия(II) на поверхности некоторых марок НГУ [251]

Марка НГУ	$S_{БЭТ}, м^2 \cdot г^{-1}$	Доля A_{π} -центров, %		
		A_1	A_2	A_3
Elftex [®] 285	36	47	53	0
П245	105	49	49	2
Vulcan [®] XC-72	210	50	48	2
Ketjenblack [®] DJ-600	1284	52	46	2
Black Pearls [®] 2000	1505	53	44	3

Изучение взаимодействия $H_2[PdCl_4]$ с НГУ и состояния нанесённого предшественника палладия было проведено в работах [177, 228]. Авторами было установлено, что закрепление хлоридного предшественника палладия на поверхности НГУ протекает по координационному механизму согласно реакциям (7) и (8). При этом в тех условиях нанесения, которые были использованы авторами, не происходит восстановления хлоридного предшественника углеродом, которое бы сопровождалось образованием частиц металлического палладия. В связи с этим следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев приготовления катализаторов Pd/НГУ применяемые условия нанесения $H_2[PdCl_4]$ на НГУ (низкая температура, избыток HCl, присутствие кислорода атмосферы) и физико-химическое состояние носителя (малый размер зерна, относительно небольшая удельная площадь поверхности, наличие кислородсодержащих функциональных групп) способствуют закреплению хлоридного предшественника палладия на поверхности углеродных наноглобул преимущественно или исключительно в форме хлорида палладия. Используя рентгенографический метод радиального распределения электронной плотности, авторы [177, 228] показали, что после нанесения $H_2[PdCl_4]$ на НГУ (технический углерод марки ПМЭ-800) и сушки на поверхности носителя формируются небольшие кластеры $(PdCl_2)_n$ со средним размером 1,8 нм и структурой, близкой к структуре орторомбического α -PdCl₂. В виде этих кластеров находится в среднем около 60 мас. % от всего количества нанесённого PdCl₂; остальная часть PdCl₂ остаётся в молекулярно-дисперсном состоянии, например, в виде молекул Pd₆Cl₁₂. При этом главную роль в

поддержании высокодисперсного состояния нанесённого на НГУ хлорида палладия, включая кластеры $(PdCl_2)_n$, играют фрагменты $C=C$ ступенек боковых граней ГПК поверхности углеродных наноглобул, то есть адсорбционные центры A_2 . Принимая во внимание небольшую высоту ступенек графеновых пакетов (1–3 слоя) и небольшую пространственную протяжённость их граней (1–3 нм) (см. рисунки 10 и 15б), можно полагать, что дальнейшее восстановление сформированных на них кластеров хлорида палладия приведёт к образованию наночастиц палладия, связанных с комбинированным центром $\{A_2 + A_1\}$.

Сравнительно недавно в работах [290, 291] при изучении образца промышленного катализатора 5 % Pd/НГУ (Evonik Industries) было показано, что боковые грани ГПК поверхности углеродных наноглобул (центры типа III, входящие в центры A_2) играют ключевую роль в процессах образования, роста и агрегирования наночастиц палладия. При этом согласно данным ПЭМ (рисунок 18) высокодисперсные наночастицы палладия (средний диаметр 2,1 нм) распределяются по поверхности углеродных наноглобул не беспорядочно (как в случае с катализаторами на основе АУ), а формируют линейные цепочки – агрегаты – в соответствии с расположением центров типа III.

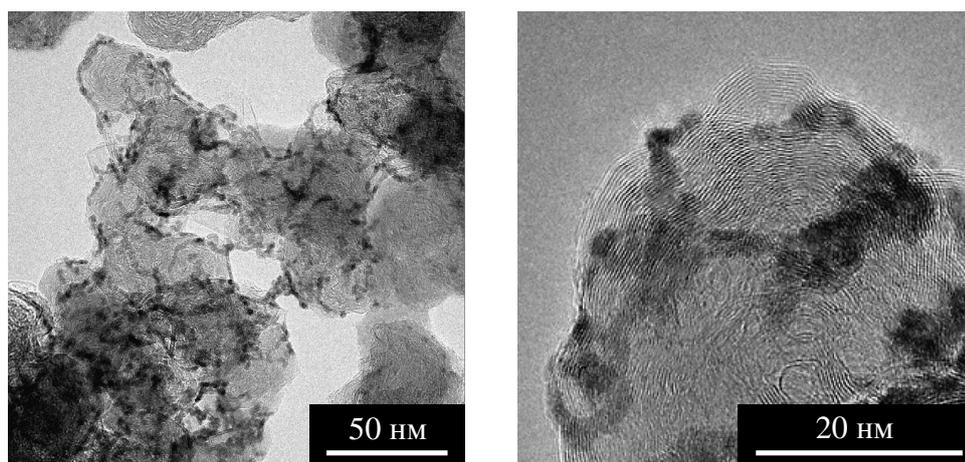


Рисунок 18 – Снимки ПЭМ промышленного катализатора 5 % Pd/НГУ (Evonik Industries), на которых видна локализация наночастиц палладия и их агрегатов на поверхности углеродных наноглобул [290]

Иными словами, поверхность углеродных наноглобул играет роль темплата и задаёт определённую организацию (взаимное расположение) на ней наночастиц палладия. Авторами [290] было установлено, что в изученном ими катализаторе 5 % Pd/НГУ в виде «организованных агрегатов» находится около 90 % от всего количества палладия, нанесённого на НГУ, а остальной палладий представлен изолированными наночастицами.

1.4 Селективное гидрирование органических соединений в присутствии палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода¹⁾

Хотя первые эксперименты по жидкофазному гидрированию органических соединений в присутствии палладия (в форме палладиевой черни) были осуществлены ещё в 1871 г. [293], палладий-углеродные композиции стали применяться как катализаторы гидрирования гораздо позже. В 1908 г. Е. И. Орлов использовал никель-палладиевый катализатор на основе кокса для получения этилена из СО и Н₂ [294]. Через несколько лет Дж. Верона-Ринати (G. Verona-Rinati) применил нанесённый на кокс палладиевый катализатор для гидрирования растительных масел [295]. Независимо от него Э. Тиле (E. Thiele) и К. Манних (C. Mannich) предложили наносить палладий на углеродный носитель с целью получения катализатора для гидрирования органических соединений [296–298]. В своих работах они применяли катализатор 2 % Pd на животном угле для селективного гидрирования 2-аминоацетофенона и его производных до соответствующих аминспиртов, а также для получения гидрогенизированных жиров из растительных масел. Авторы продемонстрировали преимущества в активности и селективности предложенной ими композиции перед массивными (ненанесёнными) палладиевыми катализаторами, которые применялись ранее.

В настоящее время нанесённые катализаторы Pd/C являются важнейшим типом гетерогенных катализаторов, используемых в процессах гидрирования органических соединений, причём носителями в них обычно выступают специальные разновидности АУ. Применение НГУ (прежде всего, промышленных его разновидностей) в этом качестве до сих пор мало распространено, несмотря на то, что, как будет показано далее, результаты ряда экспериментальных работ свидетельствуют о высокой эффективности катализаторов Pd/НГУ в реакциях жидкофазного гидрирования.

Роль носителя в формировании структуры и свойств нанесённых кластеров и частиц металла в настоящее время является предметом интенсивных исследований в области катализа, и, как обсуждалось выше, морфология и дисперсность нанесённых частиц палладия, а также тип и прочность их взаимодействия с углеродным носителем во многом определяются

¹⁾ Традиционно гидрированием (гидрогенизацией) называют реакции присоединения молекулярного водорода к кратным связям органических соединений. Однако во многих случаях присоединению водорода сопутствуют реакции гидрогенолиза, изомеризации, конденсации, взаимодействия с растворителем (в условиях жидкофазного гидрирования), и зачастую эти «побочные» реакции в действительности являются неотъемлемыми стадиями всего процесса. Например, гидрирование нитросоединений в амины представляет собой многостадийный процесс, который сопровождается гидрогенолизом связей N–O, отщеплением воды и насыщением интермедиатов водородом. Поэтому в настоящей работе термин «гидрирование» употребляется в отношении не только реакций присоединения водорода, но также и более широкого круга процессов взаимодействия органических соединений с водородом, которые завершаются полным или частичным насыщением (восстановлением) органических молекул. Такое определение реакций гидрирования, впервые сформулированное К. Эллисом (C. Ellis) [292], вполне оправдано и в свете современных публикаций.

микроструктурой и физико-химическими свойствами его поверхности. В случае если каталитическая реакция, которая протекает в присутствии того или иного катализатора Pd/C, является структурно-чувствительной [299, 300], тогда размер и структура нанесённых частиц палладия в этом катализаторе оказывают решающее влияние на его активность и селективность. Всё это в полной мере относится и к системам Pd/НГУ. Однако в отличие от других более распространённых катализаторов Pd/C (получаемых традиционно с использованием АУ, а в последнее время также на основе УНТ и УНВ), системы Pd/НГУ остаются всё ещё малоизученными с точки зрения взаимосвязи между структурными и физико-химическими характеристиками носителя, определяемыми условиями его получения, хранения и постобработки, и каталитическими свойствами формируемых на его поверхности палладийсодержащих активных центров. Кроме того, большое значение в процессах адсорбции реагирующих молекул и их последующих превращений на поверхности катализатора имеет электронная структура нанесённых кластеров и частиц активного металла. Вместе с тем для катализаторов Pd/НГУ данные о взаимосвязи между их функциональными свойствами и электронным состоянием нанесённого палладия, определяемым в том числе химическим составом поверхности НГУ, очень скудны.

Помимо эффекта носителя, присутствие в нанесённых композициях других металлов может оказывать ещё более выраженное влияние на геометрию и электронную структуру активных центров. Би- и полиметаллические катализаторы вследствие взаимодействия нанесённых металлов между собой часто проявляют синергический эффект, который выражается в многократном увеличении каталитических показателей по сравнению с соответствующими монометаллическими катализаторами [301–305]. Этим обстоятельством можно объяснить повышенный интерес к изучению би- и полиметаллических композиций, который в последнее время наметился и в отношении катализаторов на основе Pd/НГУ.

В настоящем разделе литературного обзора анализируются возможности использования систем Pd/НГУ в практически важных реакциях жидкофазного гидрирования органических соединений различных классов.

1.4.1 Гидрирование алкенов

Присоединение водорода по связи C=C органических соединений в присутствии нанесённых палладиевых катализаторов является хорошо изученной и, по-видимому, наиболее распространённой реакцией гидрирования, проводимой как в практике лабораторных исследований, так и в промышленности [1, 9, 306–309]. Из промышленно важных процессов присоединения водорода к C=C-связям в углеводородах, для осуществления которых

разработаны катализаторы типа Pd/C, можно назвать селективное гидрирование различных циклодиенов и циклотриенов до соответствующих циклоалкенов [310–314]. Кроме того, в настоящее время интерес вызывает разработка катализаторов Pd/C для крупнотоннажного процесса гидрирования растительных масел при получении продуктов пищевого назначения, поскольку традиционно применяемые для этого никелевые катализаторы являются источником загрязнения получаемого саломаса токсичным никелем [315–318]. В тонком органическом синтезе при гидрировании полифункциональных органических соединений часто требуется достижение высокой селективности по направлению гидрирования связей C=C при наличии в молекуле субстрата других функциональных групп, которые могут взаимодействовать с водородом. Этому требованию удовлетворяют катализаторы Pd/C, которые используются, например, на стадиях селективного гидрирования непредельных карбонильных соединений в процессах синтеза витаминов E и B₇ [306, 319, 320].

В работах [321–325] продемонстрированы возможности применения нанесённых палладиевых катализаторов на основе НГУ в реакциях гидрирования алкенов, причём показано, что они могут не уступать и даже превосходить по своим функциональным свойствам катализаторы, полученные с использованием других носителей (оксидных и углеродных). Так, в работе [321] показаны преимущества катализатора 0,73 % Pd/НГУ, полученного методом магнетронного напыления наночастиц палладия на НГУ (разновидность и марка не указаны, $S_{\text{БЭТ}} = 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), перед коммерческим катализатором 5 % Pd/АУ (марка E101 NO/WTM, Degussa) в реакции гидрирования циклогексена: в одинаковых условиях реакции (без растворителя в периодическом режиме, при 75 °C и 0,4 МПа Н₂) образец на основе НГУ обладал почти в 2,5 раза более высокой атомной каталитической активностью, или частотой оборотов (TOF), по сравнению с образцом на основе АУ (35,1 и 13,4 с⁻¹ соответственно). Как отмечают авторы, по величине TOF в гидрировании циклогексена полученный ими катализатор 0,73 % Pd/НГУ более чем в 10 раз превосходил палладийсодержащие композиции на основе оксидных носителей. Кроме того, как следует из данных этой же работы, в гидрировании циклогекса-1,3-диена катализатор 0,73 % Pd/НГУ демонстрировал высокую селективность образования циклогексена (81 % при степени превращения субстрата >99 %), величина которой сохранялась при многократном использовании образца. Простой и экспрессный (0,5–12 мин) метод магнетронного напыления позволил авторам варьировать содержание палладия в катализаторе Pd/НГУ при изменении времени напыления, причём всегда достигалась высокая однородность по форме и размеру нанесённых на НГУ наночастиц Pd: по данным ПЭМ они имели сферическую форму и диаметр 3,7–3,9 нм независимо от времени напыления.

В работе В. Дюбуа (V. Dubois) с соавторами [322] показано, что нанесённый палладиевый катализатор, приготовленный при использовании в качестве носителя печной

разновидности НГУ марки Vulcan[®] XC-72 (Cabot Corporation), является более эффективным в гидрировании циклогексена по сравнению с палладиевыми катализаторами на основе различных марок АУ (DARCO[®] G60 и Norit[®] SX Plus). Все катализаторы были приготовлены методом пропитки при использовании $H_2[PdCl_4]$ в качестве предшественника палладия и с последующей высокотемпературной восстановительной обработкой водородом. Для предотвращения агломерации (спекания) нанесённых наночастиц Pd при высоких температурах (до 800 °С) катализаторы были покрыты слоем SiO_2 путём закрепления кремнийорганических соединений с их последующим гидролизом. Полученные авторами результаты ясно продемонстрировали преимущество катализатора 2,1 % Pd/Vulcan[®] XC-72 в гидрировании циклогексена: в одинаковых условиях реакции (периодический режим, в среде метанола, при 21 °С и 0,2 МПа H_2) данный образец обладал почти в 50 раз более высокой каталитической активностью ($1,062 \text{ моль} \cdot \Gamma_{Pd}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) по сравнению с образцами на основе АУ (не более $0,021 \text{ моль} \cdot \Gamma_{Pd}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$). Как отметили авторы, в катализаторах, полученных с использованием АУ, происходила блокировка наночастиц палладия в микропорах носителя, причём нанесение SiO_2 усилило этот эффект, уменьшив тем самым доступность палладия для молекул реагентов и, таким образом, активность катализаторов. В то же время использованная в работе разновидность НГУ характеризуется отсутствием выраженной системы микропор, поэтому наночастицы палладия, закреплённые преимущественно на внешней поверхности углеродных наноглобул, были доступными для молекул реагирующих соединений. Нанесённый оксид кремния в образце Pd/Vulcan[®] XC-72, не блокируя наночастицы палладия (как в образцах на основе АУ), формировал на поверхности углеродных наноглобул «стенки», которые механически препятствовали агломерации наночастиц.

Как показано в работах Ч. С. Ким (J. S. Kim) с соавторами [323, 324], каталитические свойства композиций Pd/НГУ в гидрировании С=C-связи можно регулировать в широких пределах в зависимости от условий предобработки носителя, а также условий приготовления катализатора. В их работе [324] изучено влияние предварительной окислительной обработки печного НГУ марки Black Pearls[®] 2000 (Cabot Corporation) водными растворами смеси $HNO_3 - H_2SO_4$ (1:1) с различной концентрацией кислот (2, 4 и 8 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) на дисперсность частиц палладия в полученных катализаторах Pd/BP2000 и их активность в жидкофазном гидрировании циклогексена (периодический режим, при 40 °С и 0,5 МПа H_2). Авторами было показано (см. также их другие работы [323, 325]), что в результате окислительной обработки микроструктура НГУ становится более разупорядоченной (возрастает отношение интенсивностей D- и G-полос в КР-спектрах), его поверхность обогащается кислородсодержащими группами (преимущественно карбоксильными по данным ИК-спектроскопии) и, кроме того, заметно уменьшается доля микропор. При изучении восстановленных катализаторов Pd/BP2000,

которые получены методом нанесения осаждением из раствора $H_2[PdCl_4]$ с использованием цитрата и гидроксида натрия и с последующей восстановительной обработкой раствором $NaBH_4$, было установлено, что в результате окислительной предобработки носителя дисперсность нанесённых частиц палладия и степень превращения циклогексена возрастают, достигая наибольших значений при концентрации кислот $4 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (рисунок 19). Принимая во внимание вышеизложенные представления о взаимодействиях в системе палладий/углерод, можно полагать, что кислородсодержащие группы поверхности НГУ, концентрация которых возрастала при окислительной обработке, стабилизируют частицы палладия в высокодисперсном состоянии, предотвращая их агломерацию, а уменьшение доли микропор в результате предобработки снижало долю заблокированных в них частиц палладия. Однако при дальнейшем увеличении концентрации кислот ($8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) происходило существенное уменьшение как дисперсности нанесённых частиц палладия, так и степени превращения циклогексена (рисунок 19), что могло быть связано с разрушением дефектных структур поверхностного слоя углеродных наноглобул как центров формирования высокодисперсных частиц палладия.

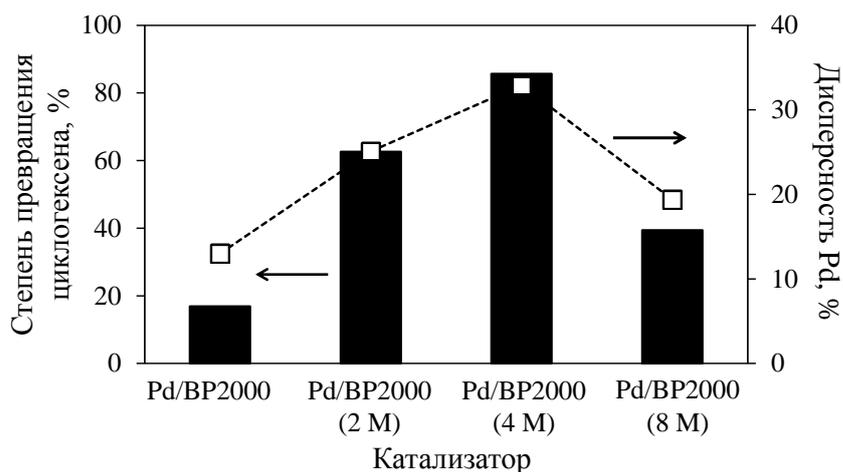


Рисунок 19 – Сопоставление палладиевых катализаторов на основе исходного и обработанных образцов НГУ марки Black Pearls[®] 2000 (BP2000) по дисперсности нанесённых частиц палладия (данные хемосорбции CO) и степени превращения циклогексена в ходе его гидрирования (периодический режим, при 40 °С, 0,5 МПа) [324]; значения молярной концентрации растворов смеси кислот $HNO_3 - H_2SO_4$, использованных для окислительной предобработки носителя, указаны в скобках под обозначениями катализаторов

В другой работе тех же авторов [323] изучено влияние условий приготовления катализаторов Pd/НГУ на дисперсное состояние палладия и их активность в гидрировании циклогексена. Для приготовления катализаторов авторами использованы следующие подходы: 1) нанесение осаждением из раствора $H_2[PdCl_4]$ карбонатом натрия (при температуре 30 °С и рН 6) с последующей восстановительной обработкой раствором формальдегида при температуре 60 °С; 2) нанесение осаждением из раствора $H_2[PdCl_4]$ при использовании цитрата и гидроксида натрия (при температуре 5 °С и рН 7) с последующей восстановительной

обработкой раствором NaBH_4 ; 3) нанесение восстановлением с использованием раствора $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ в качестве предшественника палладия и этиленгликоля как восстановителя (так называемый полиольный метод). Во всех случаях в качестве носителя была использована одна и та же печная разновидность НГУ марки Black Pearls[®] 2000 (Cabot Corporation). Согласно полученным результатам, дисперсность наночастиц палладия в катализаторах Pd/VP2000 и их активность в гидрировании циклогексена (оценивалась по степени превращения субстрата) в существенной степени зависели от способа приготовления. При использовании обоих подходов нанесения осаждением были получены катализаторы, содержащие высокодисперсные наночастицы палладия (размер 2–5 нм по данным ПЭМ) и обладающие высокой активностью в гидрировании циклогексена (периодический режим, в среде метанола, при 40 °С, 0,5 МПа H_2 , 0,5 ч), причём в присутствии наиболее активного катализатора, полученного при использовании цитрата и гидроксида натрия с последующей восстановительной обработкой раствором NaBH_4 , достигалось полное превращение циклогексена. Образец катализатора, полученный полиольным методом, содержал довольно крупные наночастицы палладия (около 20 нм по данным ПЭМ), и степень превращения циклогексена в присутствии данного образца при той же продолжительности реакции составила лишь 26 %.

1.4.2 Гидрирование ароматических альдегидов

Гидрирование альдегидов молекулярным водородом в присутствии гетерогенных катализаторов представляет собой один из наиболее широко используемых в практике органического синтеза методов получения соответствующих спиртов [9, 326, 327]. Из большого разнообразия катализаторов, предложенных для селективного гидрирования альдегидов до спиртов, предпочтение, как правило, отдают нанесённым композициям, содержащим наночастицы благородных металлов (особенно Pd, Pt, Rh и Ru). Причём среди них нанесённые палладиевые катализаторы являются наиболее подходящими для жидкофазного гидрирования ароматических альдегидов, поскольку при своей высокой активности в мягких условиях реакции (при температуре 5–100 °С и давлении водорода 0,1–1 МПа) они обеспечивают высокий выход целевого спирта, тогда как, например, рутениевые катализаторы оказываются менее активными в тех же условиях, а в присутствии платиновых и родиевых катализаторов может происходить побочное гидрирование ароматического цикла.

Из ароматических альдегидов, каталитическое гидрирование которых имеет большое практическое значение, следует отметить коричный альдегид (3-фенил-2-пропеналь) и фурфурол (фуран-2-карбальдегид). Коричный альдегид – один из важнейших представителей α,β -ненасыщенных альдегидов, содержащих ароматический

заместитель. Каталитическое гидрирование коричного альдегида может происходить как в направлении присоединения водорода по C=C-связи, так и в направлении гидрирования альдегидной группы (схема 1). Поэтому, несмотря на различную реакционную способность связей C=C и C=O к присоединению водорода, достижение высокой х е м о с е л е к т и в н о с т и при гидрировании коричного альдегида, то есть получение преимущественно одного из возможных продуктов (либо 3-фенилпропаналя, либо коричного спирта, либо 3-фенилпропан-1-ола), представляет собой непростую задачу. В последние годы опубликовано большое число экспериментальных и обзорных работ, посвящённых различным аспектам селективного гидрирования коричного альдегида и особенно синтезу и изучению новых высокоселективных катализаторов для данного процесса [328–333]. Повышенный интерес к этим вопросам связан с большой практической значимостью гидрирования коричного альдегида, которое применяется для производства коричного спирта, 3-фенилпропаналя и 3-фенилпропан-1-ола, используемых в парфюмерии [1, 334]. Кроме того, коричный альдегид является репрезентативным модельным субстратом, на примере гидрирования которого изучают влияние структуры нанесённого металлического катализатора на его функциональные свойства.

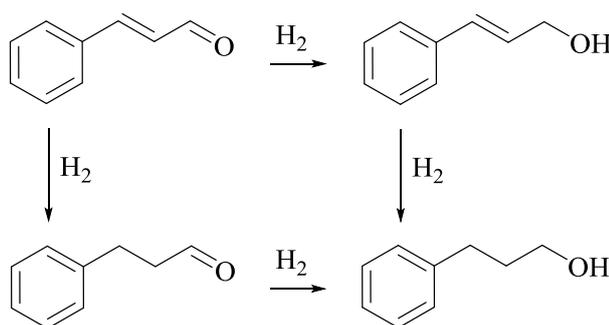


Схема 1 – Превращения, протекающие в ходе гидрирования коричного альдегида

При каталитическом гидрировании фурфурола задача достижения высокой селективности оказывается ещё более сложной [333, 335–340]. Во-первых, присоединение водорода может происходить не только к альдегидной группе, в результате чего образуется фурфуриловый спирт, но и к связям C=C фуранового цикла с образованием тетрагидрофурфуrolа и тетрагидрофурфурилового спирта (схема 2). Во-вторых, при каталитическом гидрировании фурфурола возможен гидрогенолиз связей C–O, в том числе реакции раскрытия фуранового цикла, протекающие особенно интенсивно при повышенных температурах с участием растворителя. Так, в ходе гидрирования фурфурола в водной среде при гидротермальных условиях вода вовлекается в реакции гидролитического раскрытия фуранового цикла и перегруппировки, что приводит к образованию большого набора разнообразных химических соединений, многие из которых представляют особый интерес [337–340].

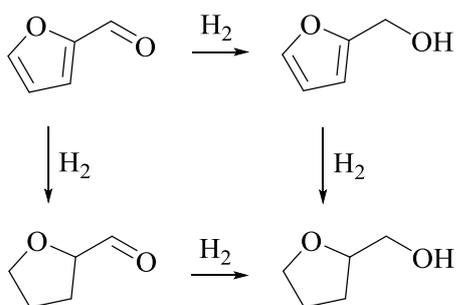


Схема 2 – Превращения, протекающие в ходе гидрирования фурфурола

Из анализа современных публикаций следует, что моно- и биметаллические палладийсодержащие композиции на основе углеродных материалов можно рассматривать как очень перспективные для их применения в селективном гидрировании ароматических альдегидов. В частности, согласно данным работ [341–347] катализаторы Pd/НГУ в зависимости от условий их приготовления, а также структуры и физико-химических свойств НГУ могут проявлять высокие показатели в жидкофазном гидрировании коричневого альдегида и фурфурола.

1.4.2.1 Гидрирование коричневого альдегида

В работе Т. Харада (Т. Harada) с соавторами [341] проведено сравнительное изучение катализаторов 5 % Pd/C, различающихся природой углеродного носителя и условиями нанесения предшественника палладия, в селективном гидрировании коричневого альдегида. В качестве носителей катализаторов авторы использовали АУ ($S_{\text{БЭТ}} = 1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и НГУ (разновидность и марка не указаны, $S_{\text{БЭТ}} = 80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) производства фирмы Wako Pure Chemical, а также мезопористый углеродный материал СМК-3, который получали при карбонизации сахарозы, применяя в качестве темплата мезопористый диоксид кремния (SBA-15). Каждый катализатор был приготовлен добавлением водного раствора $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ к суспензии углеродного носителя в растворе NaOH с последующей восстановительной обработкой раствором KBH_4 . При этом авторы варьировали мольное отношение $\gamma = n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2[\text{PdCl}_4])$ в диапазоне от 0 до 20, что позволило регулировать размер наночастиц палладия и однородность их распределения в готовых катализаторах. Используя методы рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ, авторы показали, что при нанесении предшественника палладия на углеродный носитель без добавления NaOH ($\gamma = 0$) после восстановительной обработки формируются довольно крупные наночастицы палладия (рисунок 20а), очень неоднородные по размеру. Добавление NaOH ($\gamma = 2\text{--}10$) приводило к гидролизу хлоридного предшественника до гидроксокомплексов палладия, которые восстанавливались с образованием дисперсных и однородных по размеру наночастиц Pd (средний диаметр менее 5 нм). Однако при слишком большом избытке NaOH ($\gamma = 20$)

образовывались коллоидные частицы $\text{Pd}(\text{OH})_2$, при последующем восстановлении которых формировались крупные агрегаты частиц палладия. Важно отметить, что данная тенденция была ярко выражена при использовании в качестве носителей АУ и СМК-3, тогда как в случае НГУ во всём широком диапазоне величины γ средний размер наночастиц палладия в готовых катализаторах изменялся в небольшом интервале и не превышал 8 нм (рисунок 20а). Это могло быть обусловлено структурными особенностями поверхности углеродных наноглобул, предотвращающих укрупнение наночастиц палладия, в частности наличием дефектов, которые, выступая как макролиганды, стабилизировали палладий в высокодисперсном состоянии.

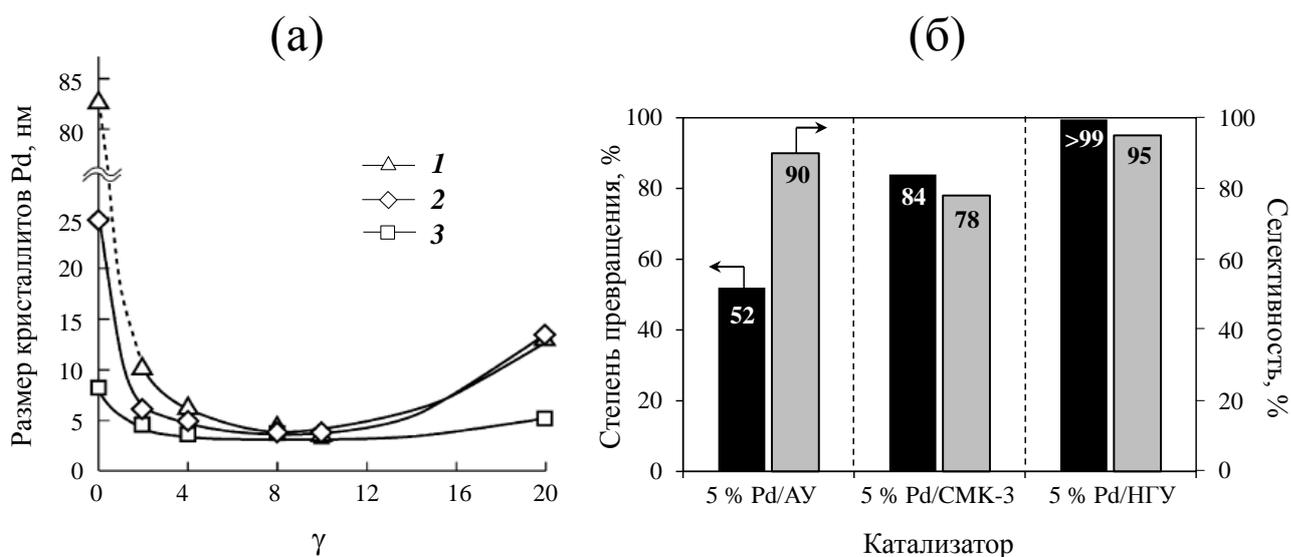


Рисунок 20 – Зависимость размера кристаллитов частиц палладия (по данным рентгеновской дифрактометрии), нанесённых на АУ (1), СМК-3 (2) и НГУ (3), от величины γ , варьируемой на стадии нанесения палладия (а); степень превращения коричневого альдегида и селективность образования 3-фенилпропаналя в результате гидрирования на катализаторах 5 % Pd/С, приготовленных при $\gamma = 4$ (б) [341]

Авторами работы [341] установлено, что катализатор на основе НГУ, приготовленный при $\gamma = 4$, наиболее эффективен в реакции гидрирования коричневого альдегида (в среде 1,4-диоксана, при 30 °С, 0,1 МПа H_2 , 3 ч), поскольку обеспечивает высокую селективность в образовании 3-фенилпропаналя (см. схему 1) на уровне 95 % при почти полном превращении субстрата (рисунок 20б). В тех же условиях реакции в присутствии катализаторов Pd/СМК-3 и Pd/АУ, также приготовленных при $\gamma = 4$, гидрирование коричневого альдегида протекало не полностью и с меньшей селективностью по 3-фенилпропаналю, который превращался в 3-фенилпропан-1-ол. Авторы показали, что варьирование величины γ в большей степени влияет на активность катализаторов, чем на их селективность. Так, в присутствии катализаторов Pd/НГУ, полученных без использования NaOH ($\gamma = 0$) или при его большом избытке ($\gamma = 20$), то есть содержащих крупные частицы палладия, полного превращения коричневого альдегида не достигалось, однако селективность по 3-фенилпропаналю в обоих случаях была довольно высокой – не менее 85 %.

С точки зрения достижения высокой селективности в гидрировании коричневого альдегида синтез и изучение нанесённых биметаллических катализаторов в последнее время вызывает у исследователей огромный интерес [328–333]. В связи с этим следует отметить работу М. Ху (M. Hu) с соавторами [343], в которой для селективного гидрирования коричневого альдегида до 3-фенилпропанола были предложены очень эффективные палладий-кобальтовые катализаторы на основе канальной разновидности НГУ марки Printex[®] U (Orion Engineered Carbons), предварительно допированной азотом при прокаливании с мочевиной. Катализаторы с содержанием 1,1 мас. % Pd и мольным отношением $n_{\text{Pd}}:n_{\text{Co}} = 1,7$ были приготовлены при совместной пропитке носителя водными растворами $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с последующими сушкой и восстановительной обработкой водородом при различной температуре, причём было показано, что увеличение температуры восстановительной обработки приводит к возрастанию размера нанесённых наночастиц в готовых катализаторах. Согласно данным электронной микроскопии один из полученных таким образом катализаторов (восстановительная обработка при температуре 200 °C) содержал довольно однородные по размеру сферические наночастицы PdCo сплава, средний диаметр которых составлял 1,3 нм (рисунок 21а). При этом наночастицы диаметром более 2 нм состояли из палладиевого ядра, окружённого оболочкой из обогащённого кобальтом сплава (рисунок 21б), а биметаллические наночастицы меньшего размера имели неупорядоченную структуру. Авторы подчёркивают важную роль атомов азота на поверхности допированного НГУ в стабилизации биметаллических наночастиц в высокодисперсном состоянии. Для подтверждения этого авторы изучили образец, полученный с использованием в качестве носителя исходного, не допированного азотом, образца НГУ, и показали, что в этом случае на углеродной поверхности формируются крупные частицы Pd, Co и сплава PdCo.

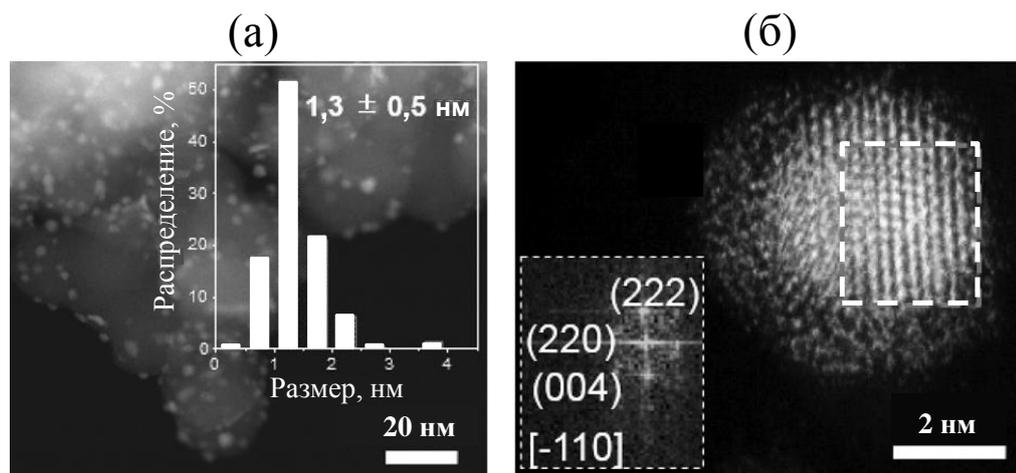


Рисунок 21 – Высокоугловое тёмнопольное изображение просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с гистограммой распределения биметаллических наночастиц по размерам для образца PdCo/N-Printex[®] U (а) и изображение ПРЭМ с коррекцией aberrаций, демонстрирующее структуру типа «ядро-оболочка» для одной из нанесённых PdCo наночастиц диаметром более 2 нм (б) [343]

Согласно полученным в работе [343] данным, катализаторы PdCo/N-Printex[®] U, различающиеся средним размером биметаллических наночастиц, показали высокую эффективность в жидкофазном гидрировании коричневого альдегида (в среде циклогексана, при 50 °С, 0,3 МПа Н₂, 5 ч), существенно превосходя по величине каталитической активности, степени превращения субстрата и селективности в образовании 3-фенилпропаналя коммерческий катализатор 5 % Pd/C (Ventron Alfa Products). Активность биметаллических катализаторов при одинаковом содержании в них нанесённых металлов возрастала почти в 2 раза (от 0,24 до 0,5 моль·г_{Pd}⁻¹·мин⁻¹) с уменьшением среднего размера наночастиц от 2,3 до 1,3 нм, что в целом согласуется с данными других работ [342, 348] и указывает на структурную чувствительность данной реакции. В присутствии наиболее активного катализатора PdCo/N-Printex[®] U селективность образования 3-фенилпропаналя достигала почти 90 % при степени превращения коричневого альдегида 95 %. Кроме того, данный катализатор демонстрировал стабильность в изученной реакции, сохраняя высокие уровни степени превращения субстрата и селективности при многократном использовании.

1.4.2.2 Гидрирование фурфурола

В работе Р. Косыдара (R. Kosydar) с соавторами [345] было показано, что каталитические свойства композиций Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании фурфурола существенно зависят от состава и концентрации функциональных групп на поверхности носителя. Для приготовления катализаторов авторы использовали печную разновидность НГУ марки Vulcan[®] XC-72 (Cabot Corporation) в качестве носителя. Для модифицирования носитель сначала подвергали окислительной обработке 30 %-ным раствором Н₂О₂ или 60 %-ным раствором ННО₃ при комнатной температуре, а затем обрабатывали дымящей серной кислотой (тоже при комнатной температуре) с целью функционализации поверхности окисленных образцов сульфогруппами. При сравнительном изучении образцов носителей было установлено, что модифицирование не оказывает существенного влияния на структуру и морфологию НГУ, но позволяет заметно увеличить концентрацию функциональных групп различного состава. Так, по данным ИК-спектроскопии модифицированные образцы НГУ характеризовались повышенной по сравнению с исходным носителем концентрацией гидроксильных и карбоксильных групп, причём наиболее высокая их концентрация была достигнута при окислительной обработке азотной кислотой. Поскольку азотная кислота является более сильным окислителем по сравнению с Н₂О₂, то при её использовании происходило более интенсивное окисление и образование поверхностных дефектов, вследствие чего при последующем сульфировании поверхность окисленного азотной кислотой образца обогащалась SO₃H-группами в значительно большей степени по сравнению с образцом, обработанным Н₂О₂ (согласно результатам РФЭС).

Палладиевые катализаторы на основе немодифицированного и модифицированных образцов НГУ с содержанием 2 мас. % Pd были приготовлены с помощью металло-коллоидного метода при использовании $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ в качестве предшественника палладия, водного раствора N_2H_4 (восстанавливающий агент) и раствора диоктилсульфосукцината натрия (ПАВ) в изооктане. Авторы установили, что модифицирование носителя мало влияет на средний размер наночастиц палладия, величина которого составляла 5–6 нм (по данным рентгеновской дифрактометрии) для всех приготовленных катализаторов. В то же время, согласно данным РФЭС, окисление и сульфирование поверхности НГУ привело к существенному увеличению в катализаторах доли электронодефицитных форм палладия с энергиями связи электронов $\text{Pd}3d_{5/2}$ 338,4 и 339,1 эВ, что особенно было выражено для образца на основе носителя, обработанного азотной кислотой и обогащённого сульфогруппами.

Изучение полученных катализаторов $\text{Pd}/\text{Vulcan}^{\text{®}}$ XC-72 в жидкофазном гидрировании фурфурола в мягких условиях (в среде изопропилового спирта, при 35 °С и 0,6 МПа H_2) продемонстрировало существенное влияние модифицирования носителя, в частности, на направления каталитических превращений (таблица 5; см. схему 2). При одинаковой степени превращения фурфурола катализатор на основе немодифицированного НГУ проявил заметно более высокую селективность в образовании фурфурилового спирта по сравнению с катализаторами, приготовленными с использованием модифицированных образцов носителей. В присутствии катализатора с повышенной долей электронодефицитных форм палладия (на основе носителя, предварительно обработанного азотной кислотой и обогащённого сульфогруппами) была достигнута почти в 2 раза более высокая селективность образования тетрагидрофурфурилового спирта по сравнению с катализаторами на основе немодифицированного носителя и модифицированного обработкой H_2O_2 .

Таблица 5 – Влияние предварительного окисления и модифицирования НГУ марки $\text{Vulcan}^{\text{®}}$ XC-72 на каталитические свойства полученных на его основе палладиевых катализаторов (с содержанием 2 мас. % Pd) в жидкофазном гидрировании фурфурола (*i*-PrOH, 35 °С, 0,6 МПа H_2) [345]

Предварительная обработка носителя	X, мол. % ¹⁾	S, мол. % ²⁾		
		ФС	ТГФС	ИМФ
Без обработки	60	49,2	5,8	12,0
Окисление H_2O_2 и обработка H_2SO_4	60	34,5	5,3	15,0
Окисление HNO_3 и обработка H_2SO_4	60	34,0	10,8	10,5

¹⁾ Степень превращения фурфурола по данным газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).
²⁾ Селективность образования продуктов превращений фурфурола по данным ГЖХ; ФС – фурфуриловый спирт, ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт, ИМФ – 2-(изопропоксиметил)фуран.

Среди продуктов гидрирования фурфурола в среде изопропилового спирта авторы обнаружили также 2-(изопропоксиметил)фуран и 2-(диизопропоксиметил)фуран, образование которых происходило при взаимодействии фурфурола с растворителем при участии кислотных центров катализатора. В присутствии модифицированных катализаторов, в которых носитель был обогащён функциональными группами кислотного характера, была достигнута наибольшая селективность в образовании 2-(диизопропоксиметил)фурана (до 80 мол. % при степени превращения фурфурола 30 мол. %), тогда как при использовании катализатора, в котором носитель не был модифицирован, селективность по данному продукту была почти в 2 раза меньше при одинаковой степени превращения фурфурола.

Как уже неоднократно отмечалось, одним из подходов к достижению высоких каталитических показателей в гидрировании органических соединений является введение в палладийсодержащий катализатор других металлов, то есть использование би- и полиметаллических нанесённых композиций. В этом плане следует отметить работу Л. Жуань (L. Ruan) с соавторами [346], в которой для селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в мягких условиях был предложен очень эффективный биметаллический палладий-никелевый катализатор на основе печной разновидности НГУ марки Black Pearls[®] 2000 (Cabot Corporation). Данный катализатор, содержащий 3,0 мас. % Pd и 2,1 мас. % Ni, был приготовлен при замещении палладием части никеля в образце Ni/VP2000 (получен при нанесении на выбранный носитель заданного количества Ni(OH)₂ с последующей восстановительной обработкой гидратом гидразина) путём добавления к его водной суспензии раствора (NH₄)₂[PdCl₄]. При изучении структуры образца комплексом спектральных и микроскопических методов было установлено, что дисперсные наночастицы Pd распределяются на поверхности нанесённых на НГУ композитных частиц Ni/Ni(OH)₂ (со средним размером 7,83 нм по данным ПЭМ), причём никель находится на поверхности этих частиц преимущественно в формах NiO, NiO(OH), Ni(OH)₂ и не образует с палладием сплава. Согласно данным РФЭС, в биметаллическом катализаторе за счёт взаимодействия палладия с композитными никельсодержащими частицами относительное содержание электронодефицитных форм палладия Pd^{δ+} (энергия связи электронов Pd3d_{5/2} 337,5 эВ) оказывается гораздо более высоким по сравнению с монометаллическим образцом Pd/VP2000, в котором преобладает металлический палладий Pd⁰ (энергия связи электронов Pd3d_{5/2} 335,6 эВ).

Согласно полученным в работе [346] результатам, биметаллический катализатор PdNi/VP2000 превосходил по своим показателям в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта монометаллические катализаторы Pd/VP2000 и Ni/VP2000 (таблица б). Было также показано, что в присутствии биметаллического образца активность и селективность в образовании фурфурилового спирта зависят от условий реакции. Так, с

понижением температуры от 25 до 10 °С при одинаковой продолжительности реакции (1 ч) происходило уменьшение TOF и степени превращения фурфурола, но вместе с тем селективность по фурфуриловому спирту возрастала более чем в 2 раза. Проведение реакции в присутствии биметаллического катализатора при низкой температуре (10 °С) в течение 2 часов обеспечило полное превращение фурфурола и высокую (около 91 мол. %) селективность в образовании фурфурилового спирта. Кроме того, данный катализатор демонстрировал стабильность в изученной реакции, сохраняя при многократном использовании высокие уровни активности и селективности.

Таблица 6 – Каталитические свойства образцов 6,7 % Ni/VP2000, 3,0 % Pd/VP2000 и 3,0 % Pd – 2,1 % Ni/VP2000 в жидкофазном гидрировании фурфурола (EtOH, 5,0 МПа) [346]

Катализатор	Время реакции, ч	Температура, °С	TOF, ч ⁻¹ 1)	X, мол. % 2)	S, мол. % 3)		
					ФС	ТГФС	Другие
Ni/VP2000	1	100	0	0	–	–	–
Pd/VP2000	1	100	1788	97,6	0	10,8	89,2
PdNi/VP2000	1	100	1830	100	10,0	34,1	55,9
PdNi/VP2000	1	25	1830	100	40,6	22,3	37,1
PdNi/VP2000	1	10	1494	81,5	92,4	2,4	5,2
PdNi/VP2000	2	10	936	100	90,7	1,9	7,4

1) Значения TOF получены при отнесении скорости превращения фурфурола к количеству палладия и дисперсности его частиц из данных ПЭМ.
2) Степень превращения фурфурола по данным ГЖХ.
3) Селективность образования продуктов гидрирования фурфурола по данным ГЖХ; ФС – фурфуриловый спирт, ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт.

Основываясь на собственных результатах и данных литературы, авторы предположили, что в ходе гидрирования фурфурола в присутствии биметаллического катализатора PdNi/VP2000 на высокодисперсных наночастицах палладия водород адсорбируется диссоциативно, тогда как на поверхности частиц Ni(OH)₂ происходит электрофильная активация молекул фурфурола с участием связей С=О. Адсорбированный водород вследствие эффекта спилловера мигрирует на поверхность Ni(OH)₂ и присоединяется к активированной связи С=О в адсорбированном фурфуроле, благодаря чему обеспечивается высокая селективность в образовании фурфурилового спирта. Кроме того, можно полагать, что в биметаллическом катализаторе частицы Ni(OH)₂ прочно связывают наночастицы Pd, предотвращая их смывание в ходе каталитической реакции и тем самым обеспечивая катализатору повышенную стабильность.

1.4.3 Гидрогенолиз связей C–O и C–Cl в органических соединениях

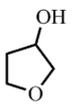
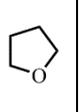
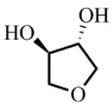
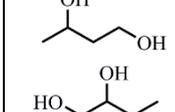
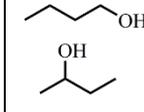
Селективное гидрирование органических соединений в присутствии палладиевых катализаторов даже в мягких условиях может сопровождаться гидрогенолизом, то есть разрывом связей в органической молекуле с присоединением водорода к образующимся из неё фрагментам. Во многих случаях реакции гидрогенолиза органических гетероатомных соединений, будучи целевыми, находят весьма широкое применение в органическом синтезе [9]. Так, гидрогенолиз сложных эфиров жирных кислот (например, метиловых эфиров кислот кокосового и пальмового масел) – известный промышленный процесс получения насыщенных одноатомных спиртов с числом атомов углерода от 6 до 22 (высших жирных спиртов), из которых производят, например, анионные и неионогенные ПАВ, пластификаторы, смазочные материалы [349–352]. Реакции гидрогенолиза связей C–O в кислородсодержащих субстратах растительного происхождения вызывают особенно в последние 10 лет повышенный интерес в связи с возможностью получения из возобновляемого сырья ценных химических продуктов и компонентов экологически чистых моторных топлив [353–362]. Причём катализаторы типа Pd/C часто проявляют высокие показатели, например, в процессах гидродеоксигенации смолы пиролиза растительной биомассы (так называемой бионефти) [357, 360, 362], различных индивидуальных ароматических соединений, компонентов бионефти [357, 358, 361], а также фурановых соединений, получаемых при гидролизе целлюлозы [357].

Другой реакцией гидрогенолиза, имеющей большое практическое значение, является гидродехлорирование, то есть разрыв связей C–Cl в хлорорганических соединениях под действием водорода, сопровождаемый образованием связей C–H и элиминированием молекул HCl (замещение атомов Cl на атомы H). Каталитическое гидродехлорирование рассматривается как наиболее перспективный метод переработки и обезвреживания токсичных хлорорганических отходов, в связи с чем изучению реакций гидродехлорирования и разработке для них эффективных катализаторов (в том числе Pd/C) уделяется довольно большое внимание [363–366].

К. Томисиге (К. Tomishige) и соавторы [367, 368] показали, что композиция Pd-WO_x/НГУ обладает высокой эффективностью в гидрировании *цис*-1,4-ангидроэритрита (продукта дегидратации эритрита, получаемого при ферментации глюкозы) до тетрагидрофуран-3-ола. Данный катализатор с содержанием 1,4 мас. % Pd и 9,9 мас. % W (мольное отношение $n_{Pd}:n_W = 0,25$) был приготовлен при пропитке печной разновидности НГУ марки Vulcan[®] XC-72 (Cabot Corporation) сначала водным раствором (NH₄)₆[H₂W₁₂O₄₀]·nH₂O, а затем водным раствором Pd(NO₃)₂. После каждой стадии нанесения образец сушили и прокаливали на воздухе при температуре 500 °С. Было установлено, что в жидкофазном гидрировании *цис*-1,4-

ангидроэритрита (в среде 1,4-диоксана, при 180 °С, 8 МПа H₂, 16 ч) полученный катализатор Pd-WO_x/Vulcan[®] XC-72 не только превосходит по каталитической активности и степени превращения субстрата аналогичные образцы, приготовленные на основе оксидных носителей, но и обеспечивает высокую селективность (69 мол. %) в гидронолизе только одной связи С–О в молекуле *цис*-1,4-ангидроэритрита с образованием тетрагидрофуран-3-ола (таблица 7, схема 3). Кроме того, при более высокой температуре (220 °С) катализатор Pd-WO_x/Vulcan[®] XC-72 обеспечил полное превращение *цис*-1,4-ангидроэритрита, а селективность в образовании тетрагидрофуран-3-ола при этом не уменьшилась (72 мол. %).

Таблица 7 – Каталитические свойства системы Pd-WO_x ($n_{Pd}:n_W = 0,25$) на основе различных носителей в жидкофазном гидрировании *цис*-1,4-ангидроэритрита (1,4-диоксан, 180 °С, 8 МПа H₂, 16 ч) [367]

Катализатор	A, ммоль × ×Γ _{кат} ⁻¹ · ч ⁻¹ 1)	X, мол. % 2)	S, мол. % 3)				
							
Pd-WO _x /ZrO ₂	0,3	7	71	3	5	<1	<1
Pd-WO _x /SiO ₂	1,4	36	69	2	<1	5	<1
Pd-WO _x /Al ₂ O ₃	0,9	22	65	8	8	5	1
Pd-WO _x /TiO ₂	1,2	30	51	19	3	<1	1
Pd-WO _x /CeO ₂	1,0	25	47	9	30	2	<1
Pd-WO _x /MgO	0,1	3	45	3	31	<1	<1
Pd-WO _x / Vulcan [®] XC-72	1,8	44	69	8	1	7	<1

1) Каталитическая активность.
2) Степень превращения *цис*-1,4-ангидроэритрита по данным ГЖХ.
3) Селективность образования продуктов гидрирования по данным ГЖХ.

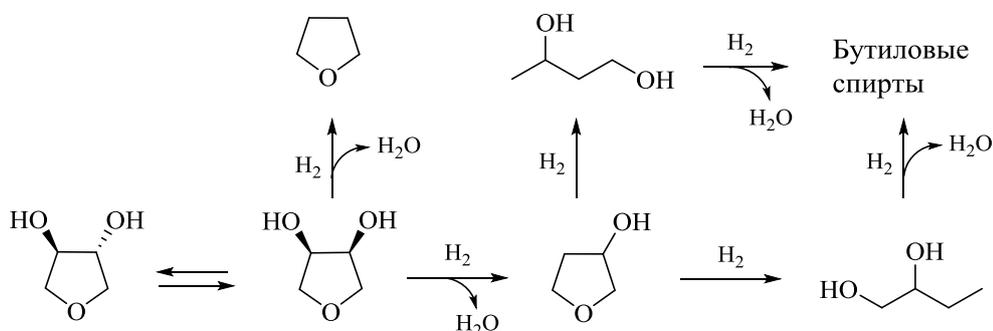


Схема 3 – Превращения, протекающие в ходе гидрирования *цис*-1,4-ангидроэритрита

При сравнительном изучении структуры катализаторов комплексом физических методов было установлено, что в образце Pd-WO_x/Vulcan[®] XC-72 наночастицы палладия равномерно

распределены на поверхности нанесённых на НГУ дисперсных частиц WO_3 (по данным рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ). Во время реакции под действием водорода, активированного на палладиевых центрах, WO_3 частично восстанавливается до оксидных форм вольфрама(IV). Активация молекул субстрата и гидрогенолиз связей C–O происходят на этих оксидных формах, которые при этом окисляются до исходного оксида вольфрама(VI). Повышенная активность катализатора Pd- $\text{WO}_x/\text{Vulcan}^{\text{®}}$ XC-72 в изученной реакции может быть связана, по мнению авторов, с развитой пористой структурой НГУ ($S_{\text{БЭТ}} = 254 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с оксидными носителями ($S_{\text{БЭТ}}$ менее $133 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ кроме SiO_2), а также с тем, что WO_3 находится на поверхности НГУ в дисперсном или аморфном виде и в условиях реакции довольно активен, то есть может частично восстанавливаться при температурах ниже $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Фаза неактивного WO_3 формируется, например, на поверхности SiO_2 , однако катализатор на основе данного носителя по своей активности близок образцу Pd- $\text{WO}_x/\text{Vulcan}^{\text{®}}$ XC-72 (таблица 7), по-видимому, благодаря развитой пористой структуре SiO_2 ($S_{\text{БЭТ}} = 535 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Х. А. Баэса (J. A. Baeza) и соавторы в своей работе [369] изучили влияние условий приготовления катализаторов 0,5 % Pd/НГУ на их активность и селективность в реакции гидродеchlorирования 4-хлорфенола. Для приготовления катализаторов в качестве носителя авторы использовали один и тот же ацетиленовый НГУ (фирмы Alfa Aesar, марка не указана; $S_{\text{БЭТ}} = 76 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и три способа нанесения палладия: 1) смешение НГУ с водными растворами $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ (предшественник), метанола (восстанавливающий агент), поливинилпирролидона (ПВП, стабилизирующий агент) и кипячение полученной смеси с обратным холодильником в течение 3 часов, в результате чего происходило формирование наночастиц палладия в присутствии носителя (серия образцов **A**); 2) восстановление $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ метанолом в растворе с последующей стабилизацией полученных наночастиц палладия с помощью ПВП и закреплением Pd-ПВП на НГУ (серия образцов **B**); 3) пропитка НГУ раствором $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ с последующим прокаливанием при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и восстановительной обработкой в потоке H_2 при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (образец **C**). В ходе приготовления катализаторов металло-коллоидными способами (серии образцов **A** и **B**) авторы варьировали мольное отношение $n_{\text{ПВП}}:n_{\text{Pd}}$ в диапазоне от 5 до 35. Было показано, что способ и условия приготовления катализаторов Pd/НГУ существенно влияют на размер и морфологию (форму) наночастиц палладия (по данным ПЭМ). При использовании традиционного метода пропитки с последующей восстановительной обработкой водородом (катализатор **C**) на поверхности НГУ формировались дисперсные наночастицы палладия со средним размером 3 нм, тогда как применение металло-коллоидных методов (катализаторы серий **A** и **B**), как правило, приводило к образованию значительно более крупных наночастиц палладия с широким их распределением по размерам. Причём средний размер наночастиц сильно зависел от мольного отношения $n_{\text{ПВП}}:n_{\text{Pd}}$. Так, при

использовании способа, при котором предшественник палладия восстанавливали метанолом в присутствии носителя (серия образцов **A**), средний размер наночастиц палладия, имеющих форму искажённых полиэдров, возрастал от 12 до 42 нм с увеличением мольного отношения $n_{\text{ПВП}}:n_{\text{Pd}}$ от 5 до 35 (рисунок 22).

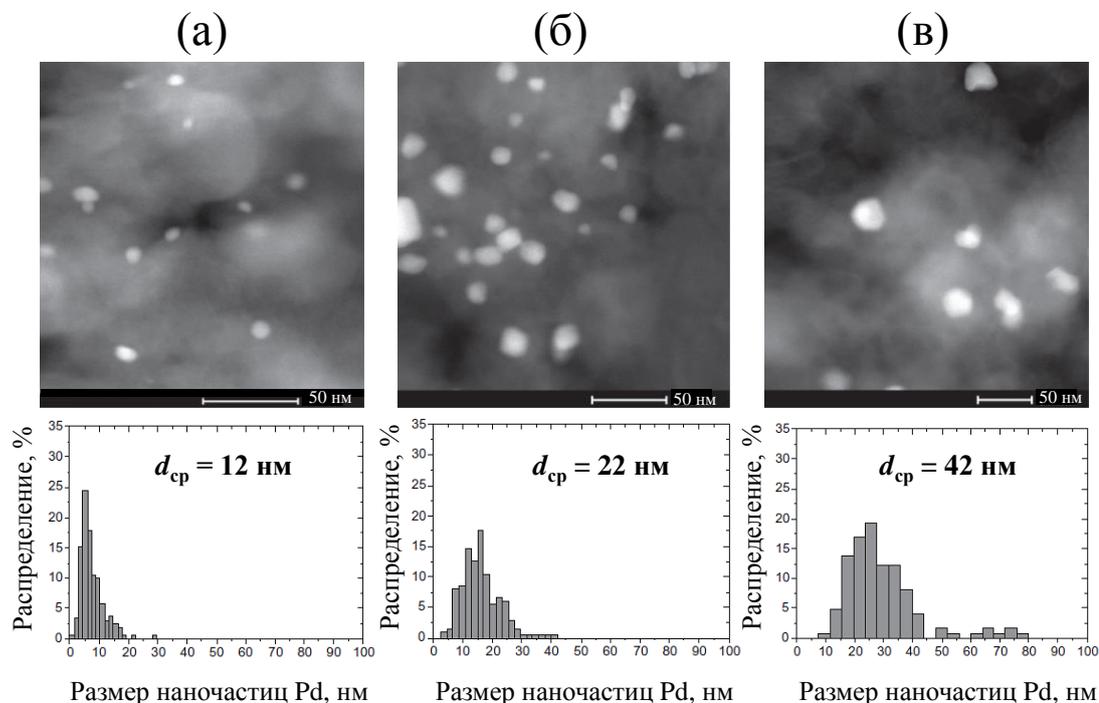


Рисунок 22 – Изображения ПРЭМ с гистограммами распределения наночастиц Pd по размерам для образцов 0,5 % Pd/НГУ, полученных способом **A** (см. текст): (а) **A**-5, (б) **A**-20, (в) **A**-35; цифра в обозначениях катализаторов означает мольное отношение $n_{\text{ПВП}}:n_{\text{Pd}}$, d_{cp} – средний размер наночастиц палладия [369]

Все полученные авторами [369] катализаторы 0,5 % Pd/НГУ обеспечили полное превращение 4-хлорфенола в мягких условиях реакции (в водном растворе, при 30 °С, 0,1 МПа H_2 , 4 ч), однако существенно различались по активности и селективности. Так, катализатор, полученный традиционным методом пропитки (образец **C**) демонстрировал высокую активность в гидродеchlorировании 4-хлорфенола до фенола (рисунок 23), и в присутствии данного образца последующие реакции гидрирования не происходили. В то же время катализаторы серии **A**, полученные одним из металло-коллоидных способов, проявили в тех же условиях меньшую активность, причём селективность по фенолу была пониженной вследствие его последующего гидрирования до циклогексанона и циклогексанола. Поскольку реакция гидродеchlorирования 4-хлорфенола на палладии является структурно-чувствительной [370], авторы объяснили различия в каталитических свойствах образцов 0,5 % Pd/НГУ разницей в размерах нанесённых наночастиц палладия. Кроме того, использование стабилизирующего агента (ПВП) в синтезе катализаторов металло-коллоидными методами также оказывало существенное влияние на каталитические свойства образцов: увеличение мольного отношения

$n_{\text{ПВП}}:n_{\text{Pd}}$ (в рамках одного способа синтеза) приводило к снижению каталитической активности (рисунок 23). По мнению авторов, ПВП затруднял доступ реагентов к активным центрам катализатора, и с увеличением количества ПВП при одинаковом содержании палладия доступность активных центров уменьшалась.

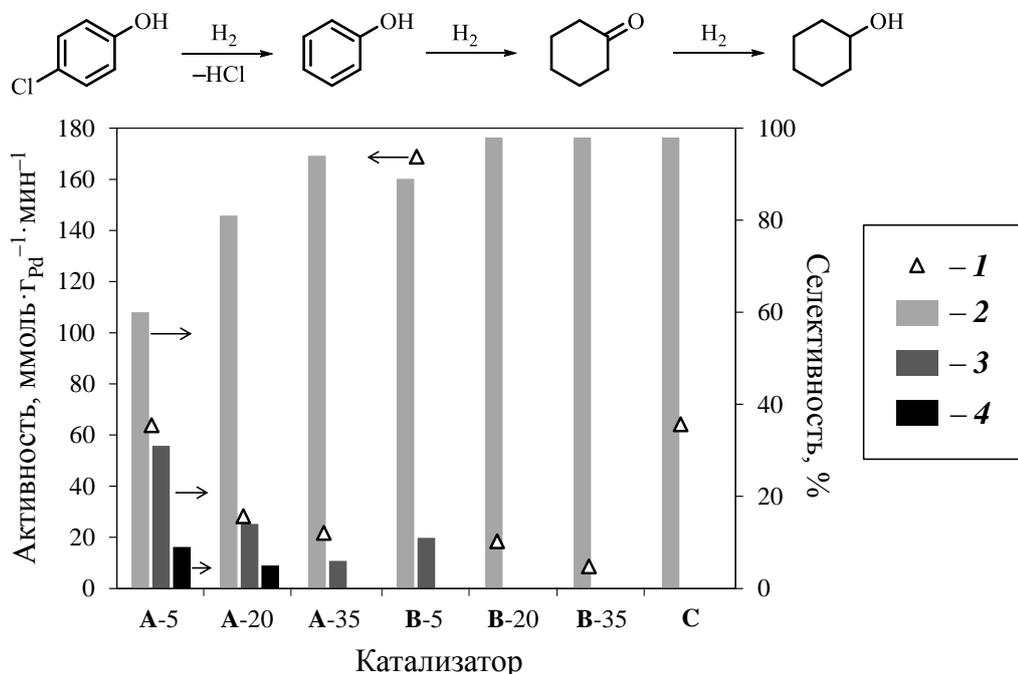


Рисунок 23 – Активность катализаторов 0,5 % Pd/НГУ в гидрировании 4-хлорфенола (1) и селективности образования фенола (2), циклогексанона (3) и циклогексанола (4) при полном превращении 4-хлорфенола (H₂O, 30 °С, 0,1 МПа H₂, 4 ч); в обозначениях катализаторов буква означает способ приготовления (см. текст), а цифра – мольное отношение $n_{\text{ПВП}}:n_{\text{Pd}}$ [369]

В другой работе Х. А. Баэса с соавторами [371] представлены результаты изучения влияния предварительной графитации НГУ на электронное и дисперсное состояние нанесённых наночастиц палладия, а также на каталитические свойства композиции Pd/НГУ в гидродеchlorировании 4-хлорфенола. Для приготовления катализаторов авторы использовали тот же ацетиленовый НГУ, что и в своей предыдущей работе [369]. Графитацию НГУ проводили при температуре 2800 °С в потоке гелия в течение 30 минут. Катализаторы, содержащие 1 мас. % Pd, были приготовлены при пропитке исходного или графитированного НГУ (гНГУ) водным раствором H₂[PdCl₄] с последующим прокаливанием при температуре 200 °С и восстановительной обработкой в потоке водорода при 100 °С. Согласно результатам сравнительного изучения полученных катализаторов комплексом физических методов (таблица 8), средний размер наночастиц палладия (по данным ПРЭМ) в обоих образцах был одинаковым, однако существенная разница наблюдалась в электронном состоянии наночастиц (по данным РФЭС): в катализаторе, полученном при использовании неграфитированного НГУ, доля электронодефицитных форм палладия была повышенной ($\text{Pd}^{\delta+}:\text{Pd}^0 = 2,0$), тогда как в

образце на основе гНГУ атомное отношение электронодефицитных и металлической форм было близко 1. Меньшую долю заряженных форм Pd в образце, полученном при использовании в качестве носителя гНГУ, авторы объяснили тем, что в результате графитации, при которой происходило упорядочение структуры и отжиг дефектов, в НГУ возросла подвижность электронов, вследствие чего в дальнейшем облегчалось восстановление нанесённых соединений палладия водородом на завершающей стадии приготовления катализатора.

Таблица 8 – Результаты изучения палладиевых катализаторов на основе исходного и графитированного НГУ (гНГУ) методами ПРЭМ и РФЭС, а также их функциональные свойства в жидкофазном гидрировании 4-хлорфенола (H_2O , 30 °С, 0,1 МПа H_2 , 4 ч) [371]

Катализатор	$d_{\text{ср}}$, нм ¹⁾	$\text{Pd}^{\delta+}:\text{Pd}^0$ ²⁾	A , ммоль·г _{Pd} ⁻¹ ·мин ⁻¹ ³⁾	S , % ⁴⁾	
				Фенол	Циклогексанон
1 % Pd/НГУ	3	2,0	63,7	92	8
1 % Pd/гНГУ	3	0,9	173,5	86	~14

¹⁾ Средний размер наночастиц палладия по данным ПРЭМ.
²⁾ Атомное отношение электронодефицитных и металлической форм палладия по данным РФЭС.
³⁾ Каталитическая активность.
⁴⁾ Селективность образования продуктов гидрирования 4-хлорфенола при его полном превращении.

Оба катализатора обеспечили полное превращение 4-хлорфенола в мягких условиях реакции (H_2O , 30 °С, 0,1 МПа H_2 , 4 ч), однако существенно различались по активности и селективности (таблица 8). Величина каталитической активности образца на основе гНГУ была более чем в 2,5 раза выше по сравнению с активностью катализатора, полученного при использовании неграфитированного НГУ. Кроме того, образец Pd/гНГУ проявил бóльшую активность в последующем гидрировании фенола, в результате чего селективность в образовании циклогексанона была повышенной (около 14 %). Поскольку катализаторы не отличались между собой по размеру наночастиц палладия, авторы объяснили различия в активности катализаторов разницей в электронном состоянии нанесённого палладия: в катализаторе, полученном на основе гНГУ, палладий находился в оптимальном электронном состоянии («сбалансированное» соотношение $\text{Pd}^{\delta+}$ и Pd^0), которое и обеспечило высокую каталитическую активность в изученной реакции.

1.4.4 Гидрирование нитросоединений

Гидрирование нитросоединений молекулярным водородом в присутствии металлических катализаторов является хорошо известным и широко используемым способом получения аминов [9, 372–380]. Анализ публикаций последних лет [376–380] показал, что изучение

катализаторов и химизма гидрирования нитросоединений до сих пор привлекает внимание исследователей. Это может быть обусловлено как большой практической значимостью данного процесса, поскольку получаемые амины являются ключевыми полупродуктами в органическом синтезе [372, 373, 381, 382], так и тем, что традиционно применяемые некаталитические методы восстановления нитросоединений с помощью металлических железа, цинка или олова в кислых средах, сульфидов или неорганических гидридов (например, NaBH_4) имеют существенные недостатки [372, 374, 375, 378, 382]. Каталитическое гидрирование газообразным водородом обеспечивает получение целевых продуктов с высоким выходом и, будучи атом-экономичным и экологически безопасным методом восстановления органических соединений, является более предпочтительным по сравнению с химическими методами восстановления.

Согласно схеме, предложенной Ф. Габером (F. Haber) [383], гидрирование ароматических нитросоединений (нитробензола и его производных) до соответствующих анилинов протекает через ряд последовательных превращений и может сопровождаться конденсацией с образованием азокси-, азо- и гидразосоединений (схема 4). К настоящему времени разработаны синтетические подходы, позволяющие селективно получать из замещённых нитробензолов не только анилины, но и продукты парциального гидрирования [9, 379]. Если условия гидрирования способствуют превращению бензольного кольца в циклогексановое, то могут быть получены и оксими. Например, описан способ синтеза оксима циклогексанона с выходом до 97 % при жидкофазном гидрировании нитробензола в присутствии гидросиламина и катализаторов Pd/C [384–386].

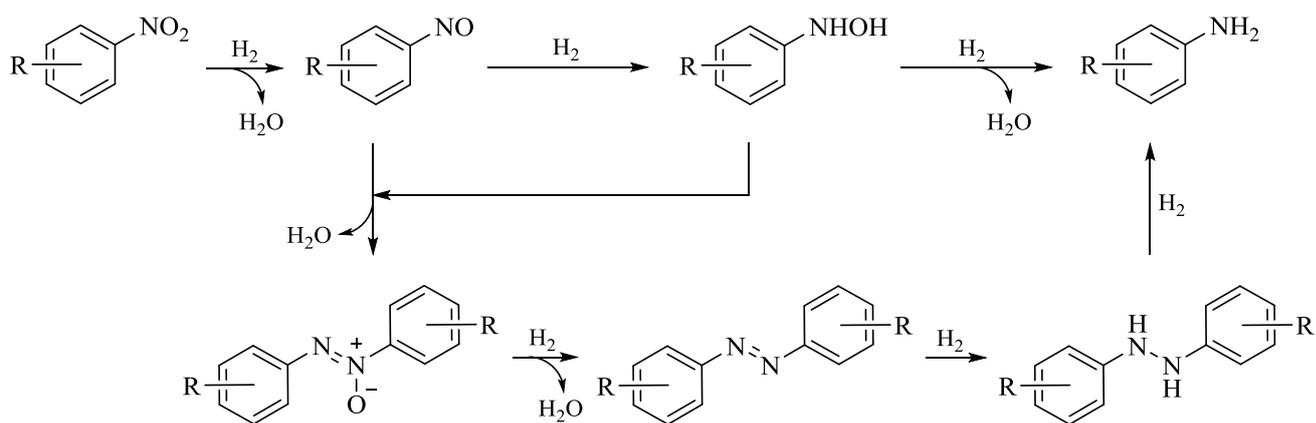


Схема 4 – Превращения, протекающие в ходе гидрирования ароматических нитросоединений

Алифатические нитросоединения (в первую очередь, нитроалканы и нитроциклоалканы) обладают меньшей реакционной способностью в отношении каталитического гидрирования по сравнению с ароматическими нитросоединениями [9]. Превращения алифатических нитросоединений в условиях гидрирования (схема 5) протекают через промежуточные нитрозосоединения, гидросиламины и оксими и завершаются

образованием соответствующих аминов [387, 388]. При определённых условиях может быть достигнута высокая селективность по указанным выше продуктам парциального гидрирования, что используется в практике органического синтеза [9, 379].

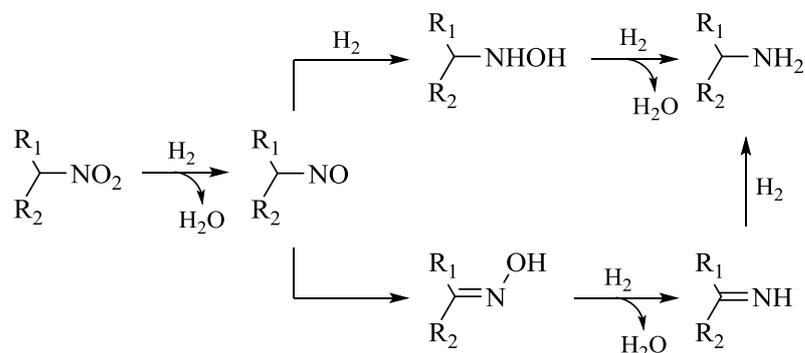


Схема 5 – Превращения, протекающие в ходе гидрирования алифатических нитросоединений

Для гидрирования нитросоединений предложено огромное количество различных нанесённых катализаторов, содержащих Pt, Pd, Ru, Rh, Ni, Cu, Ag, Au [9, 374–380]. Среди них композиции типа Pd/C являются одними из наиболее востребованных, в том числе для синтеза аминов в промышленном масштабе. Так, в одном из промышленных жидкофазных процессов гидрирования нитробензола в анилин применяются палладий-углеродные катализаторы, модифицированные платиной и железом (процесс DuPont [389, 390]). Сотрудниками компании Bayer разработан промышленный процесс получения анилина при газофазном гидрировании нитробензола в присутствии катализаторов Pd/C, модифицированных свинцом [389, 391].

Некоторые из разработанных би- и полиметаллических палладийсодержащих катализаторов на основе НГУ внедрены в промышленные процессы гидрирования нитросоединений, как, например, PdFe- и PdPb-катализаторы на основе ацетиленового НГУ (Shawinigan Black[®]) для жидкофазного гидрирования нитроциклогексана [24, 392]. Для их приготовления используют метод нанесения осаждением: углеродный носитель пропитывают раствором соли палладия (например, Na₂[PdCl₄]), из которой при последующем добавлении щелочного агента осаждается гидроксид палладия. Для модифицирования в катализаторы вводят соли железа или свинца. При гидрировании нитроциклогексана данные биметаллические катализаторы, особенно состава 5 % Pd – 4 % Pb/НГУ, обеспечивают высокую селективность в направлении образования оксима циклогексанона (более 90 % [392]) и поэтому в своё время они были внедрены в крупнотоннажное производство ε-капролактама (процесс Nixan, разработанный химической компанией DuPont de Nemours).

Многочисленные нанесённые би- и полиметаллические палладийсодержащие катализаторы на основе НГУ были разработаны для промышленных процессов селективного гидрирования нитробензола [393, 394], 2-нитротолуола [395–397], 3-нитротолуола [398], 2,4-

динитротолуола [393, 394, 399–402] и динитробензола [403] до соответствующих анилинов. В частности, сотрудниками компаний DuPont de Nemours [397] и Degussa (ныне Evonik Industries) [41] в результате многолетней работы был оптимизирован состав триметаллических палладийсодержащих катализаторов для промышленного процесса гидрирования 2,4-динитротолуола в 2,4-толуилендиамин. Этот важный продукт используется для получения 2,4-толуилендиизоцианата, из которого производят пенополиуретаны и полиуретановые эластомеры, покрытия и различные изделия [372, 373, 404]. Было показано, что, например, нанесённая композиция, содержащая 1,6 мас. % Pd, 0,2 мас. % Pt и 10,5 мас. % Ce и приготовленная с использованием в качестве носителя ацетиленового НГУ (Shawinigan Black[®]), очень эффективна в жидкофазном гидрировании 2,4-динитротолуола (в среде 2,4-толуилендиамин – вода, при температуре 120 °С и давлении 1,0 МПа) и позволяет получать 2,4-толуилендиамин с селективностью >99 % [401]. Высокие каталитические показатели в гидрировании ароматических нитросоединений демонстрировала также композиция 4,5 % Pd – 0,5 % Pt – 5 % Fe/НГУ, запатентованная компанией DuPont de Nemours [395–397, 399, 400]. Было установлено, что введение платины в монометаллический катализатор Pd/НГУ приводит к существенному увеличению активности, а дополнительное добавление железа к системе PdPt/НГУ, хотя несколько уменьшает активность, однако при этом предотвращает гидрирование бензольного кольца и тем самым позволяет увеличить селективность по целевому амину. К. Мёбус (K. Möbus) и соавторы [290] выполнили сравнительное исследование промышленных образцов катализаторов 5 % Pd/НГУ, 4,5 % Pd – 0,5 % Pt/НГУ и 4,5 % Pd – 0,5 % Pt – 5 % Fe/НГУ, полученных методом нанесения осаждением [400]. С помощью ПЭМ авторы показали, что в монометаллическом палладиевом катализаторе наночастицы палладия находятся на поверхности углеродных наноглобул преимущественно в виде «организованных агрегатов» в соответствии с расположением центров сильной адсорбции (см. рисунок 18). Введение платины и железа приводит к дезагрегированию и возрастанию доли изолированных наночастиц (по составу они представляют собой сплавы PdPt и PdPtFe), а также, согласно данным метода неупругого некогерентного рассеяния нейтронов, к существенному уменьшению реакционной способности нанесённого палладия формировать β-гидрид (таблица 9). При изучении катализаторов в жидкофазном гидрировании нитробензола (в среде анилин – вода, при 80 °С и 4,0 МПа Н₂) было установлено, что с увеличением относительного содержания изолированных наночастиц величина каталитической активности линейно возрастает (таблица 9). Таким образом, авторы наглядно показали, что введение металломодификаторов в катализатор Pd/НГУ, вызывая существенные структурные изменения нанесённых частиц активного компонента, оказывает тем самым огромное влияние на каталитическую активность композиции в реакции гидрирования.

Таблица 9 – Морфология, адсорбционные и каталитические свойства нанесённых на НГУ наночастиц Pd, PdPt и PdPtFe [290]

Катализатор	$d_{\text{ср}}$, нм ¹⁾	f , % ²⁾			$I_{\text{рн}}$, отн. ед. ³⁾	A , ммоль·г _{кат} ⁻¹ × ×мин ⁻¹ ⁴⁾
		ИН	ЛА	СА		
5 % Pd/НГУ	2,1	10	90	0	127,0	132
4,5 % Pd – 0,5 % Pt/НГУ	2,3	90	10	0	87,6	738
4,5 % Pd – 0,5 % Pt – 5 % Fe/НГУ	2,0	60	10	30	26,3	462

¹⁾ Средний размер первичных наночастиц по данным ПЭМ.
²⁾ Доля изолированных наночастиц (ИН), линейных агрегатов (ЛА) наночастиц и сферических агрегатов (СА) наночастиц по данным ПЭМ.
³⁾ Интегральная интенсивность пика, соответствующего β -PdH_x, в спектре неупругого некогерентного рассеяния нейтронов.
⁴⁾ Значения каталитической активности получены при отнесении скорости гидрирования нитробензола к массе катализатора.

Необходимые активность и селективность у катализаторов Pd/НГУ в гидрировании нитросоединений могут быть достигнуты и без введения модификаторов или промоторов, а лишь при варьировании структурных и физико-химических характеристик носителя. Согласно данным работ Т. Ч. Со (D. J. Suh) и соавторов [405, 406], отсутствие развитой микропористости у НГУ и повышенная дисперсность частиц палладия в катализаторах Pd/НГУ благоприятны для достижения высокой активности в реакции гидрирования 2,4-динитротолуола. Авторы провели сравнительное изучение нанесённых палладиевых катализаторов (с содержанием 4–5 мас. % Pd), полученных на основе различных марок АУ и печной разновидности НГУ марки Vulcan[®] 3 (Cabot Corporation). Для приготовления катализаторов хлоридные комплексы палладия подвергали щелочному гидролизу в присутствии углеродного носителя, после чего проводили восстановительную обработку раствором формальдегида. Для варьирования дисперсности частиц палладия в катализаторах носители подвергали предварительной окислительной обработке азотной кислотой, пероксидом водорода или гипохлоритом натрия. Было установлено, что окислительная обработка, не оказывая существенного влияния на пористую структуру углеродных носителей, приводит к увеличению концентрации кислородсодержащих групп на их поверхности, а при последующем нанесении палладия – к повышению дисперсности его частиц, хотя данный эффект существенно зависит от природы углеродного носителя и окисляющего агента. Было показано, что катализаторы Pd/НГУ обладают заметно более высокой активностью в гидрировании 2,4-динитротолуола (в среде метанола, при 100 °С и 1,4 МПа) по сравнению со всеми образцами Pd/АУ, что авторы объяснили отсутствием выраженной микропористости у НГУ и доступностью частиц палладия, которые находились на внешней поверхности углеродных наноглобул. В случае АУ часть палладия была локализована в микропорах и поэтому была недоступной для реагирующих молекул («мёртвый» палладий).

Окислительная предобработка НГУ азотной кислотой способствовала увеличению дисперсности частиц палладия, что привело к возрастанию каталитической активности Pd/НГУ.

1.5 Заключение к главе 1

Первые работы по применению НГУ для приготовления палладиевых катализаторов гидрирования органических соединений были опубликованы ещё в 1950-е гг. [22–24]. Однако, как видно из представленных в литературном обзоре данных, только в последние десятилетия, благодаря развитию исследований в области получения и изучения углеродных наноматериалов, начали проявляться потенциальные возможности и преимущества НГУ как перспективного носителя для палладий-углеродных композиций с высокой однородностью каталитически активных центров. В реакциях гидрирования органических соединений катализаторы Pd/НГУ часто демонстрируют более высокие показатели по сравнению с палладиевыми катализаторами на основе других углеродных носителей. Эти преимущества катализаторов Pd/НГУ могут быть обусловлены, в частности, особенностями структуры НГУ, такими как глобулярная морфология и отсутствие поверхностных структур, продуцирующих микропоры. Хотя в последнее время наблюдаются успехи в понимании взаимодействия атомов, кластеров и наночастиц палладия с углеродными наноструктурами, имеющими искривлённую поверхность (например, УНТ), исследования такого уровня для углеродных наноглобул, поверхность которых богата протяжёнными двумерными и трёхмерными дефектами, пока очень редки. В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии структуры агрегатов НГУ, особенно разветвлённого строения, на каталитические свойства нанесённых на них наночастиц палладия, где актуальным является понимание роли заряженных состояний палладия и природы границы контакта палладий/углерод в активации молекул водорода и органических субстратов и влияния на эту активацию гидрофобно-гидрофильных взаимодействий с растворителем, возникающих в мезопористом пространстве агрегата НГУ.

Отмеченные преимущества НГУ как носителя палладиевых катализаторов, очевидно, могут быть усилены, что должно стать приоритетной задачей при разработке высокоэффективных катализаторов Pd/НГУ с заданными функциональными свойствами. Ниже перечислены способы такого усиления, которые в той или иной степени были применены в настоящей работе.

1. Первичные частицы НГУ имеют шарообразную форму. Поэтому повышение однородности НГУ как наноматериала в процессе его получения можно достичь путём сужения распределения этих частиц по размерам. Такое сужение довольно легко осуществить, так как оно связано с изменением только одного параметра – диаметра наноглобулы. Это существенно

отличается от ситуации для углеродных наноматериалов, первичные частицы которых имеют несферическую морфологию. Например, для УНТ таких параметров по крайней мере три: длина нанотрубки, её диаметр и толщина её стенки (число графеновых слоёв). Очевидно, независимое изменение каждого из этих параметров (так, чтобы это изменение не влияло на два других) затруднительно. В случае НГУ, напротив, возможно одновременное и избирательное варьирование диаметра углеродных наноглобул, сужение распределения их по размеру и целенаправленная модификация их поверхности.

2. Важнейшим параметром, определяющим потенциал использования углеродного материала в качестве носителя для металлических катализаторов, является наличие у поверхности его частиц физико-химических (лигандных) свойств, необходимых как для формирования каталитически активных центров, так и для выполнения функции стабилизации состояния этих центров при осуществлении каталитических циклов. С этой точки зрения углеродная наноглобула представляет собой «макролиганд», не только сочетающий в себе лигандные функции различных углеродных наноструктур, но и допускающий широкие возможности для регулирования соотношения поверхностных концентраций этих функций и повышения их однородности. Так, варьируя лишь диаметр наноглобулы в ходе синтеза НГУ, уже возможно изменять соотношение количеств адсорбционных центров, которые локализуются на базальных и ступенчатых структурах углеродных кристаллитов, слагающих поверхность наноглобулы. Более существенно изменять лигандные свойства НГУ позволяет применение специальных процедур функционализации его поверхности, а также таких условий получения и/или последующей термической обработки НГУ, при которых меняется структура поверхностного слоя углеродных наноглобул.

3. Другим важным обстоятельством, определяющим каталитические свойства композиции Pd/НГУ, является применение подходящих для углеродного «макролиганда» методов нанесения палладия, которые не приводят к уменьшению исходной, заданной при синтезе, однородности как адсорбционных центров углеродных наноглобул, так и соединений палладия в растворе. Решение этой сложной задачи может быть основано, например, на использовании соединений палладия в органических растворителях с низкими значениями диэлектрической проницаемости. Если соединения палладия могут быть нанесены только из водной среды, а НГУ обладает электропроводящими свойствами, тогда направление комплексообразования на углеродной поверхности можно регулировать, накладывая на частицы носителя определённый электрический потенциал и влияя тем самым на нежелательные процессы спонтанного восстановления палладия электронами углеродных кристаллитов. Достижению высокой однородности центров будет также способствовать применение для нанесения не комплексов Pd^{II}, а комплексных и кластерных соединений Pd⁰.

ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования

2.1 Материалы и реагенты

2.1.1 Углеродные носители катализаторов

В качестве носителей для приготовления катализаторов в работе использованы образцы промышленных разновидностей НГУ (технического углерода) печных марок П145 и П278-Э, полученных в Отделе технологии углеродных материалов ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с техническими условиями [407, 408], а также термической марки Т900 и канальной марки К354, произведённых на Сосногорском газоперерабатывающем заводе (ООО «Газпром переработка») в соответствии с ГОСТ [39]. Следует отметить, что выбранные марки технического углерода характеризуются сравнительно высокой чистотой, если судить о ней по содержанию несгораемого остатка (зола) и серы: >98 % для печных марок, у которых зольность не более 0,45 %, а массовая доля серы не более 1,1 % (для П145) или 0,70 % (для П278-Э), и >99 % для канальной и термической марок, у которых зольность не превышает 0,05 % (для К354) или 0,15 % (для Т900), а сера отсутствует. Для приготовления катализаторов в качестве носителей также использовались многостенные УНТ марки Baytubes[®] С 150 НР (размер зёрен 0,1–0,5 мм, $S_{БЭТ} = 196 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, суммарный удельный объём пор $1,49 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) производства компании Bayer Material Science AG (Германия) и кокосовый АУ (размер зёрен 0,1–0,2 мм, $S_{БЭТ} = 1009 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, суммарный удельный объём пор $0,57 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) производства компании Global Carbon Resource (Вьетнам). Все углеродные носители перед экспериментами были высушены в воздушной атмосфере при температуре 120 °С для удаления возможных примесей (например, воды), адсорбированных при хранении на воздухе.

Для изменения функциональных свойств углеродной поверхности образцы канальной разновидности НГУ марки К354 подвергались термической обработке в атмосфере аргона при различных значениях температуры. Использован аргон марки 5.0 (99,999 об. %, ОАО «Автогенный завод»). Кварцевая капсула с образцом помещалась в горизонтальную трубчатую печь длиной 1000 мм и внутренним диаметром 55 мм. Нагрев печи до заданной температуры осуществлялся со скоростью $20 \text{ }^\circ\text{С} \cdot \text{мин}^{-1}$ в потоке аргона (расход $\sim 580 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$). При достижении заданной температуры термообработка в потоке аргона продолжалась в течение 6 часов. Охлаждение до комнатной температуры производилось также в потоке аргона. Образцы НГУ, полученные после такой обработки, далее обозначены как К354- t , где t – температура обработки, равная 300, 500, 700 и 900 °С.

2.1.2 Предшественники активного компонента катализаторов

Для приготовления палладиевых катализаторов в качестве соединений-предшественников использованы хлоридные комплексы палладия(II), ПГК палладия(II), ацетат палладия(II) и комплекс палладия(0) с дибензилиденацетоном.

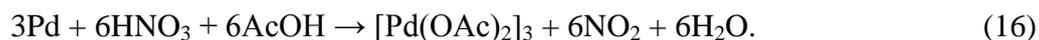
Хлоридные комплексы палладия(II) получены при растворении PdCl_2 (>98 %, ОАО «Аурат») в концентрированной хлористоводородной кислоте при мольном отношении $n_{\text{HCl}}:n_{\text{Pd}}$, равном 2:



Полученный раствор был разбавлен дистиллированной водой до необходимой концентрации. В разбавленных растворах $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ гидролизуется (см. раздел 1.3.2.1), поэтому при дальнейшем обсуждении под хлоридными комплексами палладия(II) подразумеваются тетрахлорпалладат-ион вместе с его равновесными лабильными акваформами, присутствующими в растворах. Полученные разбавленные растворы хлоридных комплексов палладия(II) в дальнейшем использованы для нанесения палладия на углеродные носители.

Для синтеза ПГК палладия(II) применён метод, разработанный П. А. Симоновым и С. Ю. Троицким с соавторами [182, 188, 189] и согласно которому растворённую в воде кислоту $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ (хлоридные комплексы палладия) подвергают гидролизу карбонатом или гидрокарбонатом щелочного металла в узком диапазоне pH 4–6 (см. раздел 1.3.1). В настоящей работе синтез ПГК Pd^{II} , состав которых отвечает формуле $\{\text{K}_n[\text{Pd}(\text{OH})_2]_m\}\text{Cl}_n$, проводился при медленном добавлении водного раствора KHCO_3 к водному раствору хлоридных комплексов палладия(II) до достижения pH 5 (использован потенциометрический контроль). При этом раствор приобретал тёмно-коричневую окраску, но оставался прозрачным. Получаемые таким образом водные растворы ПГК Pd^{II} всегда готовились непосредственно перед контактом с углеродными носителями.

Ацетат палладия(II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ синтезирован в соответствии с процедурой, описанной в работах [409–411], при растворении палладиевой черни в уксусной кислоте в присутствии азотной кислоты:



Палладиевая чернь была предварительно получена восстановлением $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ формиатом натрия в щелочной среде при нагревании. Смесь свежесажённой палладиевой черни (0,65 г) и ледяной уксусной кислоты (50 мл) с добавлением концентрированной азотной кислоты (0,2 мл) подвергалась кипячению в колбе с обратным холодильником в течение 3 часов. После этого горячий раствор тёмно-красного цвета фильтрованием был отделён от

остатка палладиевой черни. Фильтрат был охлаждён, и выделившиеся красно-коричневые кристаллы отделены и промыты небольшими количествами уксусной кислоты, дистиллированной воды и диэтилового эфира. Маточный раствор, оставшийся после отделения кристаллов, был упарен на водяной бане. Образовавшиеся красно-коричневые игольчатые кристаллы промывались аналогичным образом. Обе партии кристаллов были высушены на воздухе и объединены. Выход составил 0,80 г (77 % от теоретического количества). Состав полученного ацетата палладия(II) подтверждён его исследованием методами рентгеновской дифрактометрии, ИК- и КР-спектроскопии, а также электронной спектроскопии диффузного отражения.

Для синтеза комплекса палладия(0) с дибензилиденацетоном $[Pd_2(dba)_3]$ сначала был получен дибензилиденацетон (1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он) при альдольно-кетоновой конденсации бензальдегида и ацетона (схема 6) в соответствии с методикой, описанной в работе [412].

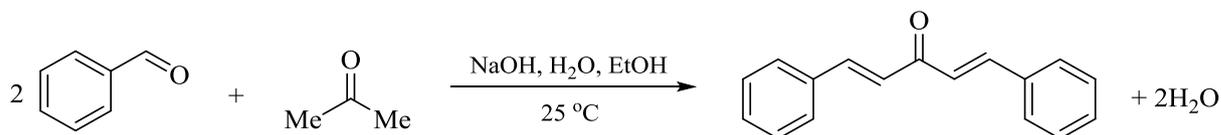
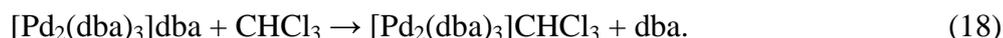
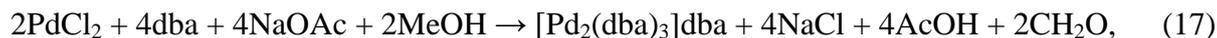


Схема 6 – Синтез дибензилиденацетона (dba) конденсацией по Кляйзену – Шмидту

К раствору NaOH (37,50 г) в смеси воды (375 мл) и этанола (240 мл) при интенсивном перемешивании медленно добавлялся раствор бензальдегида (0,375 моль) в ацетоне (0,187 моль). После добавления всей порции перемешивание продолжалось ещё 30 минут. Полученный осадок был отделён от раствора, промыт водой и высушен на воздухе. После перекристаллизации из этилацетата получены светло-жёлтые кристаллы, выход 23,9 г (54 % от теоретического количества). Состав полученного dba подтверждён методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Трис(дибензилиденацетон)дипалладий(0) $[Pd_2(dba)_3]$ синтезирован из хлорида палладия(II) и dba в соответствии с ранее предложенной методикой [413, 414] по следующим уравнениям реакций:



Смесь $PdCl_2$ (0,788 г; 4,45 ммоль), $NaOAc \cdot 3H_2O$ (6,051 г; 44,5 ммоль), dba (2,085 г; 8,90 ммоль) и метанола (100 мл), помещённая в круглодонную колбу, при перемешивании нагревалась на водяной бане при 42 °С. Спустя 3 часа выпавший коричневый осадок был отделён от раствора на фильтре Шотта, промыт метанолом (40 мл) и растворён в трихлорметане (450 мл) непосредственно на фильтре. Получившийся раствор выпарен до образования сухого

остатка, который затем был растворён в смеси метанола (60 мл) и ацетона (250 мл). После охлаждения раствора выпал осадок гранатового цвета, который был отделён на фильтре Шотта, промыт охлаждённым ацетоном (100 мл) и высушен в вакууме. Выход составил 1,63 г (71 % от теоретического количества). Состав полученного комплекса подтверждён методом спектроскопии ЯМР ^1H .

Для приготовления рутенийсодержащих катализаторов использованы водные растворы хлоридных комплексов рутения(IV), которые были получены при растворении гидроксотрихлорида рутения $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ (>98 %, ОАО «Аурат») в концентрированной хлористоводородной кислоте при мольном отношении $n_{\text{HCl}}:n_{\text{Ru}}$, равном 3, с последующим разбавлением дистиллированной водой до необходимой концентрации.

2.1.3 Органические субстраты для реакций гидрирования

Большинство органических соединений, гидрирование которых было изучено в работе, приобретены у отечественных или зарубежных химических компаний и использованы без дополнительной очистки: этил-4-нитробензоат (>98 %, Sigma-Aldrich), нитробензол (>98 %, АО «Вектон»), 2-нитротолуол (>99 %, Реахим), 2-нитрофенол (>99 %, Реахим), 4-нитрофенол (>98 %, Реахим), 1-нитро-3-(трифторметил)бензол (96 %, J&K Scientific), 2-нитроанилин (>98 %, ООО «Омскреактив»), 4-нитроанилин (>98 %, ООО «Омскреактив»), 4-нитроанизол (99 %, Реахим), 3-нитробензойная кислота (>99 %, Реахим), 3-нитрофталева кислота (98 %, Химический завод им. П.Л. Войкова), бензальдегид (>98 %, Acros Organics), 9-винил-9*H*-карбазол (98 %, Sigma-Aldrich).

Фурфурол (99 %, Sigma-Aldrich) перед использованием был перегнан и хранился в холодильнике при температуре $-15\text{ }^\circ\text{C}$, чтобы минимизировать процессы самопроизвольного окисления, приводящие к осмолению.

1-(2,3-Дифтор-6-нитрофенокси)пропан-2-он (>99 %) синтезирован и предоставлен к.х.н. Г. Л. Русиновым (ИОС УрО РАН). Диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцинат (>95 %) синтезирован и предоставлен к.х.н. И. В. Нечепуренко (НИОХ СО РАН) и д.х.н. М. А. Мацько (ИК СО РАН). Препараты [(винилокси)метил]бензола, 4-[(винилокси)метил]циклогекс-1-ена, 2-[(винилокси)метил]-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ена и 1-(винилтио)додекана синтезированы и предоставлены к.х.н. Ю. В. Гырдымовой (СПбГУ) и д.х.н. К. С. Родыгиным (СПбГУ).

Чистота всех использованных в работе органических субстратов проверена методами ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^1H .

2.1.4 Растворители

Для синтеза катализаторов и при изучении гидрирования фурфурола в качестве растворителя использована дистиллированная вода. В экспериментах, направленных на изучение механизма превращений в процессе гидрирования фурфурола, применялась также тяжёлая вода (степень дейтерирования 99,9 %, чистота 99,5 %, Cambridge Isotope Laboratories).

Органические растворители приобретены у отечественных или зарубежных химических компаний и были использованы без дополнительной очистки: водный этанол (95 %, ООО «Гиппократ»), метанол (>99 %, АО «Вектон»), пропан-2-ол (>99 %, АО «Вектон»), пентан-1-ол (>98 %, Acros Organics), этилацетат (>98 %, АО «База № 1 Химреактивов»), тетрагидрофуран (>99 %, АО «Вектон»), 1,4-диоксан (>98 %, АО «ЛенРеактив»), *N,N*-диметилформамид (>99 %, АО «ЭКОС-1»), бензол (>99 %, АО «ЭКОС-1»), *n*-ксилол (>99 %, ООО «Омскреактив»), циклогексан (>98 %, ООО «Омскреактив»), диэтиловый эфир (>98 %, ПХФК ОАО «Медхимпром»), ацетон (>99 %, ООО «Омскреактив»), трихлорметан (>98 %, АО «ЭКОС-1»). Чистота использованных в работе органических растворителей предварительно проверена методами ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^1H .

2.2 Приготовление катализаторов

Палладиевые катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости выбранных углеродных носителей либо водными растворами хлоридных комплексов палладия (рисунок 24а), либо растворами ацетата палладия в трихлорметане (рисунок 24б), либо растворами $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ в трихлорметане (рисунок 24в). В каждом случае концентрация палладия в пропиточном растворе, объём пропиточного раствора и навеска носителя были выбраны из расчёта необходимого содержания палладия в катализаторе, которое варьировалось от 0,5 до 5 мас. %. После пропитки образцы были высушены в воздушной атмосфере сначала при комнатной температуре, а затем при 120 °С. Образцы, полученные при нанесении комплекса $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, перед сушкой были тщательно промыты ацетоном для удаления dba, который мог образоваться при деструкции комплекса на поверхности углеродного носителя [126]. Для изучения методами ПЭМ и РФЭС, а также перед каталитическими экспериментами все полученные образцы были подвергнуты восстановительной обработке в потоке водорода (расход $\sim 70 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) при температуре 300 °С (в некоторых случаях при 250 °С) в течение 2 часов. При этом использован водород марки А (>99,99 об. %, ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»). В дальнейшем катализаторы, приготовленные при нанесении хлоридных комплексов палладия, ацетата палладия и комплекса

$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ на углеродные носители, обозначены соответственно как $w\%$ $\text{Pd}(\text{XK})/\text{C}$, $w\%$ $\text{Pd}(\text{Ac})/\text{C}$ и $w\%$ $\text{Pd}(\text{dba})/\text{C}$, где w – номинальное весовое содержание палладия в катализаторе.

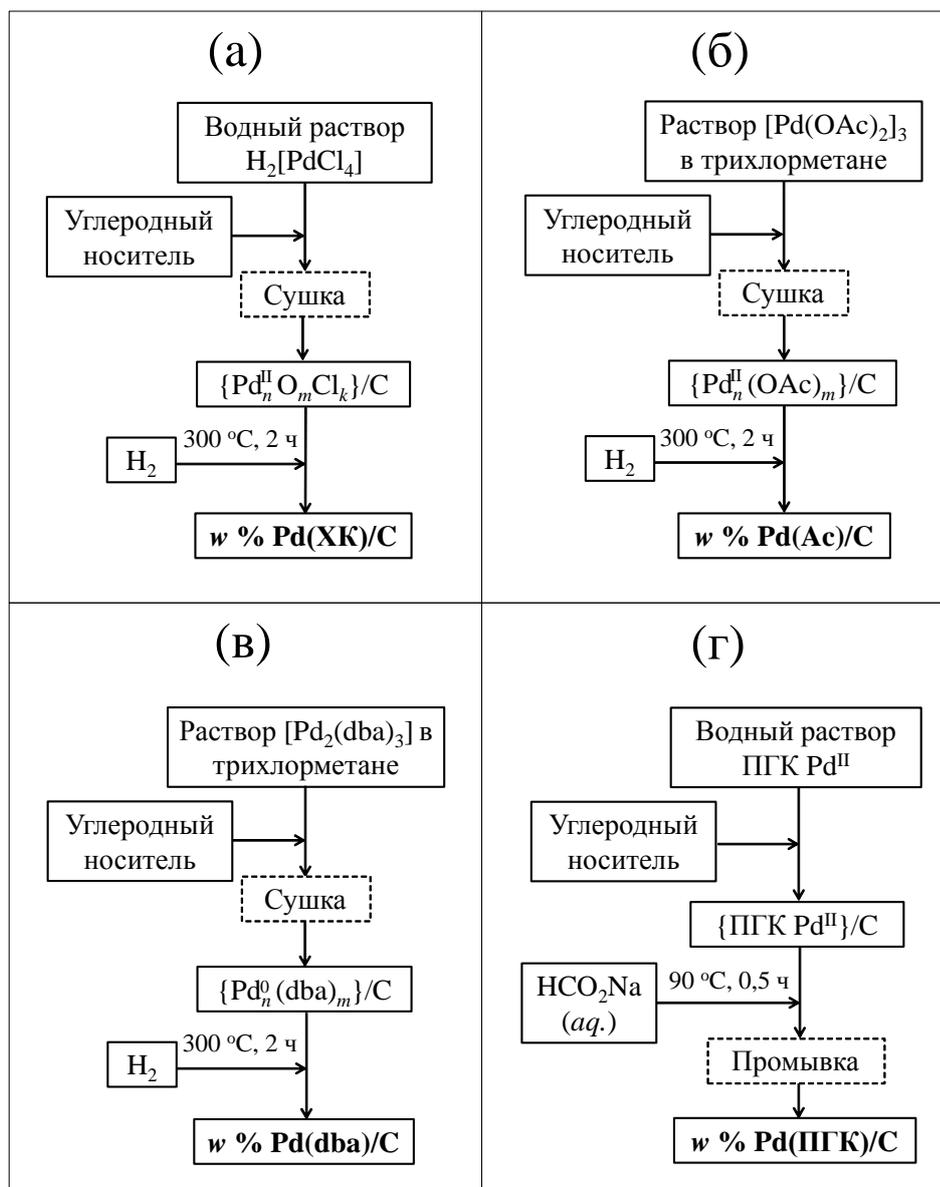


Рисунок 24 – Блок-схемы приготовления катализаторов Pd/C при использовании в качестве соединений-предшественников хлоридных комплексов палладия (а), ацетата палладия (б), комплекса $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (в) и ПГК палладия (г)

Для получения катализаторов с использованием в качестве предшественника ПГК Pd^{II} предварительно приготовленный раствор этих комплексов смешивался с навеской углеродного носителя (рисунок 24г). При этом происходила полная адсорбция комплексов, на что указывало обесцвечивание раствора. Дальнейшая восстановительная обработка проводилась при добавлении к полученной суспензии водного раствора формиата натрия и перемешивании при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. После этого полученные катализаторы были промыты водой до нейтральной реакции и хранились влажными. Перед каталитическими экспериментами образцы были высушены в потоке аргона при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. В

дальнейшем катализаторы, полученные при нанесении ПГК Pd на углеродные носители, обозначены как w % Pd(ПГК)/С, где w – номинальное весовое содержание палладия.

Монометаллические рутениевые катализаторы были приготовлены при пропитке по влагоёмкости выбранных углеродных носителей водными растворами хлоридных комплексов рутения(IV). Как и при синтезе палладиевых катализаторов, концентрация рутения в пропиточном растворе, объём пропиточного раствора и навеска носителя были выбраны из расчёта необходимого содержания рутения в катализаторе (1,5 мас. %). После пропитки образцы были высушены в воздушной атмосфере сначала при комнатной температуре, а затем при 120 °С. Для изучения методами ПЭМ и РФЭС, а также перед каталитическими экспериментами образцы были подвергнуты восстановительной обработке в потоке водорода (расход ~ 70 см³·мин⁻¹) при температуре 250 °С в течение 2 часов.

При синтезе биметаллических палладий-рутениевых катализаторов применялась совместная пропитка по влагоёмкости углеродного носителя водными растворами хлоридных комплексов палладия и рутения, после чего образцы были высушены в воздушной атмосфере сначала при комнатной температуре, а затем при 120 °С. Для изучения методами ПЭМ и РФЭС, а также перед каталитическими экспериментами образцы были подвергнуты восстановительной обработке в потоке водорода (расход ~ 70 см³·мин⁻¹) при температуре 250 °С в течение 2 часов. Мольное отношение $n_{Pd}:n_{Ru}$ в катализаторах составляло 1 или 0,4.

2.3 Методы исследования структуры и физико-химических свойств углеродных носителей

2.3.1 Рентгеновская дифрактометрия

Метод рентгеновской дифрактометрии использован в работе для изучения структуры образцов углеродных носителей, в частности, для определения их микроструктурных параметров. Рентгеновские дифрактограммы зарегистрированы на приборе D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° при использовании монохроматического излучения Cu $K\alpha$ (40 кВ, 40 мА) при шаге сканирования 0,05°. Полученные дифрактограммы интерпретированы с использованием базы данных ICDD[®] PDF-2 [415]. Размеры ОКР L_a и L_c (в нм) соответственно вдоль плоскостей (1 0 0) и (0 0 2) рассчитаны по формуле Шеррера [2]:

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{B_{100} \cos \theta_a}, \quad (19)$$

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{B_{002} \cos \theta_c}, \quad (20)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 0,15418 нм;

B_{100} – ширина на половине высоты дифракционного пика (1 0 0), рад;

B_{002} – ширина на половине высоты дифракционного пика (0 0 2), рад;

θ_a – угол Брэгга для дифракционного пика (1 0 0);

θ_c – угол Брэгга для дифракционного пика (0 0 2).

Расстояние между графеновыми слоями в ГПК (в нм) рассчитано по уравнению Вульфа – Брэгга:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_c}. \quad (21)$$

Для образцов НГУ степень трёхмерной упорядоченности атомов углерода в объёме углеродных наноглобул была рассчитана по формуле [110, 111]:

$$g = \frac{d_{\text{disord}} - d_{002}}{d_{\text{disord}} - d_{\text{graph}}}, \quad (22)$$

где d_{002} – расстояние между графеновыми слоями в структуре изучаемого образца, рассчитанное по уравнению (21), нм;

d_{disord} – расстояние между графеновыми слоями в разупорядоченной углеродной структуре (0,385 нм);

d_{graph} – расстояние между графеновыми слоями в структуре графита (0,335 нм).

Обработка данных рентгеновской дифрактометрии выполнена с использованием компьютерной программы Fityk [416]. Сначала для каждой дифрактограммы была выполнена коррекция базовой линии (вычитание фона), после чего они были аппроксимированы контурами, представляющими собой сумму отдельных компонентов, форма которых описывается асимметричной функцией Пирсона типа VII (см. приложение Б). Сходимость экспериментальной и моделирующей дифрактограмм достигалась численной минимизацией критерия χ^2 с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта [417, 418].

2.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Метод КР-спектроскопии использован в работе для изучения структуры образцов НГУ, в частности, для определения отношения интенсивностей D- и G-полос, которое позволяет судить о степени упорядоченности структуры углеродного материала. Перед регистрацией спектров образцы НГУ были спрессованы с использованием ручного пресса. КР-спектры записаны на дисперсионном спектрометре DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific), снабжённом приставкой для регистрации обратно рассеянного света в диапазоне волновых чисел 50–3500 см^{-1} . Время выдержки и число накопления спектров были определены таким образом, чтобы за

15 минут достичь отношения сигнал/шум $\sim 10\,000$. Длина волны λ возбуждающего лазерного излучения составляла 633 нм. При данной длине волны и с учётом коэффициента поглощения k , который можно принять равным 1,42 [419, 420], толщина поглощающего слоя $\lambda/(4\pi k)$ равна примерно 35 нм. При обработке результатов КР-спектроскопии, которая осуществлялась с использованием компьютерной программы Origin[®] [421], сначала из полученных спектров исследуемых образцов был вычтен спектр воздуха. Затем для каждого КР-спектра выполнена коррекция базовой линии, после чего они были аппроксимированы контурами, представляющими собой сумму отдельных компонентов, форма которых описывается функцией Лоренца (см. приложение Б). Сходимость экспериментального и моделирующего спектров достигалась численной минимизацией критерия χ^2 с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта [417, 418]. Достоверность аппроксимации оценивалась с помощью коэффициента детерминации R^2 . Относительное стандартное отклонение полученных при аппроксимации интегральных интенсивностей (площадей) компонентов не превышало 7 %.

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Для изучения структуры и морфологии образцов углеродных носителей в работе был использован метод ПЭМ. Подготовка каждого образца для исследования включала 1) его измельчение в агатовой ступке, 2) приготовление суспензии в этаноле с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т при частоте 44 кГц, 3) распыление полученной суспензии на подложке, которая представляла собой медную сетку (диаметр 3 мм, размер ячеек 400 меш), покрытую перфорированной аморфной углеродной плёнкой.

Снимки ПЭМ получены на приборе JEM-2100 (JEOL) с разрешением по решётке 0,145 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. В качестве эталона для калибровки линейных размеров использовано изображение кристаллической решётки монокристаллов золота с индексами Миллера (1 1 1) и расстоянием между слоями атомов 0,235 нм. Компьютерная обработка полученных электронных микрофотографий выполнялась с использованием программного пакета DigitalMicrograph[®] [422]. Для их преобразования в контрастные чёрно-белые (бинарные) изображения применялся метод пороговой бинаризации, описанный в работе [423]. При компьютерной обработке изображений периферийных участков углеродных наноглобул с использованием алгоритмов быстрого преобразования Фурье (FFT), как описано в работах [424, 425], были получены FFT-изображения слоёв графена, а из них – профили радиальной интенсивности контраста (не менее трёх для каждого образца НГУ). Максимум на таких профилях соответствует величине обратного расстояния между графеновыми слоями, а по виду профиля можно судить о плотности упаковки слоёв в зависимости от их длины и

кривизны. Поэтому разностные кривые, получаемые при вычитании профилей образцов углеродных материалов друг из друга, позволяют выявить различия между сравниваемыми образцами в их микроструктуре.

2.3.4 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Параметры пористой структуры углеродных носителей определены методом БЭТ по результатам изучения адсорбции-десорбции азота на объёмной вакуумной статической установке ASAP-2020 (Micromeritics) при температуре $-195,8$ °С. Перед измерениями образцы были вакуумированы при температуре 250 °С в течение 6–10 часов. Значения удельной площади поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ (в $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) получены при анализе изотерм адсорбции в интервале равновесных относительных давлений азота $p/p_0 = 0,05-0,25$. При расчёте $S_{\text{БЭТ}}$ было принято, что площадка, приходящаяся на одну молекулу азота в заполненном монослое, составляет $0,162$ нм^2 [426]. Относительная погрешность определения $S_{\text{БЭТ}}$ по данным параллельных измерений не превышала 3 %. Суммарный удельный объём пор V_{Σ} (в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) определён по адсорбции азота при $p/p_0 = 0,990$. При этом было принято, что плотность адсорбата равна плотности жидкого азота при температуре $-195,8$ °С, то есть составляет $0,02887$ $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$. Относительная погрешность определения V_{Σ} по данным параллельных измерений составляла не более 7 %. Средний диаметр пор (в нм) рассчитан по формуле:

$$d_{\text{п}} = \frac{4 \cdot 10^3 V_{\Sigma}}{S_{\text{БЭТ}}}. \quad (23)$$

Удельный объём микропор V_{μ} (в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) определён с помощью сравнительного t -метода де Бура – Липпенса [426, 427]. Данный метод был использован также для определения удельной площади внешней поверхности $S_{\text{внеш}}$ (в $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Коэффициент шероховатости поверхности НГУ вычислен по формуле [428, 429]:

$$K_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{БЭТ}}}{S_{\text{внеш}}}. \quad (24)$$

2.3.5 Абсорбция дибутилфталата

Структурность образцов НГУ, которая характеризует строение и плотность упаковки агрегатов углеродных наноглобул, была оценена по абсорбции ДБФ в соответствии с методикой ГОСТ [430]. Сущность метода заключается в заполнении жидким ДБФ свободного пространства между наноглобулами в агрегатах до тех пор, пока не произойдёт слипания

пропитываемого образца НГУ в единый комок. К навеске образца НГУ (0,50 г), помещённой в чашку ёмкостью 100 мл, по каплям из бюретки приливался ДБФ. После добавления каждой капли смесь НГУ и ДБФ тщательно растиралась лопаткой до исчезновения на стенках чашки следов ДБФ. Когда весь НГУ собрался на лопатке, добавление ДБФ было прекращено. Абсорбция ДБФ, выраженная в $\text{мл} \cdot (100 \text{ г})^{-1}$, рассчитана по формуле:

$$A_{\text{ДБФ}} = \frac{100V}{m}, \quad (25)$$

где V – объём абсорбированного ДБФ, мл;

m – масса образца НГУ, г.

Наибольшее среднеквадратичное отклонение случайной составляющей погрешности испытания составляет $\pm 2,5 \text{ мл} \cdot (100 \text{ г})^{-1}$.

2.3.6 Инфракрасная спектроскопия

Качественный состав функциональных групп поверхности углеродных носителей определён методом ИК-спектроскопии. Методика пробоподготовки, описанная ранее [431, 432] и использованная в настоящей работе, заключается в приготовлении образца в виде очень тонкого однородного слоя, напылённого методом седиментации мелких частиц в стеклянном цилиндре высотой 25 см на пластинку из прозрачного в ИК-диапазоне фторида бария. Небольшие порции углеродного материала вдвухались через отверстие в верхней части цилиндра и после седиментации крупных частиц (в течение 2–3 минут) в цилиндр помещалась пластинка из BaF_2 . Седиментация мелких частиц происходила в течение примерно 1 часа. Процедура повторялась 5–7 раз. При этом, однако, не представлялось возможным контролировать толщину слоя, значение которого необходимо для расчёта коэффициентов экстинкции и получения количественных данных. ИК-спектры зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел $400\text{--}7800 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и числом накопления спектров 50. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах выполнено с учётом опубликованных данных [2, 123, 431]. Обработка ИК-спектров осуществлялась с использованием компьютерной программы Origin[®] [421].

2.3.7 Титрование по Бёму

Концентрация функциональных групп кислотного характера (карбокисильных, лактонных и фенольных) на поверхности образцов НГУ была оценена с помощью метод Бёма – обратного кислотно-основного титрования при использовании оснований различной силы [433, 434].

Для определения концентрации карбоксильных групп во взвешенную коническую колбу ёмкостью 50 мл помещались навеска исследуемого образца НГУ массой 0,500 г и 25 мл раствора гидрокарбоната натрия с концентрацией 0,01 моль·л⁻¹. Колба с суспензией встряхивалась в течение 30 минут, после чего образец был отделён от раствора фильтрованием через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм. Часть фильтрата объёмом 5,0 мл была перенесена в коническую колбу ёмкостью 50 мл и оттитрована раствором хлористоводородной кислоты концентрацией 0,01 моль·л⁻¹ в присутствии одной капли индикатора метилового оранжевого. Контрольный опыт проводился аналогично рабочему, но без образца НГУ. Концентрация карбоксильных групп, выраженная в ммоль·г⁻¹, рассчитана по формуле:

$$C_{\text{КГ}} = \frac{25C_{\text{HCl}}(V_1 - V_2)}{5m}, \quad (26)$$

где V_1 – объём раствора хлористоводородной кислоты, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 – объём раствора хлористоводородной кислоты, израсходованный на титрование анализируемой пробы, мл;

C_{HCl} – молярная концентрация раствора хлористоводородной кислоты, равная 0,01 моль·л⁻¹;

m – масса исследуемого образца НГУ, г.

Относительная погрешность определения концентрации карбоксильных групп по данным параллельных измерений составила 12 %.

Для определения суммарной концентрации карбоксильных и лактонных групп во взвешенную коническую колбу ёмкостью 50 мл помещались навеска исследуемого образца НГУ массой 0,500 г и 25 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 0,01 моль·л⁻¹. Колба с суспензией встряхивалась в течение 30 минут, после чего образец был отделён от раствора фильтрованием через мембранный фильтр. Часть фильтрата объёмом 5,0 мл была перенесена в коническую колбу ёмкостью 50 мл и оттитрована раствором хлористоводородной кислоты концентрацией 0,01 моль·л⁻¹ в присутствии одной капли индикатора метилового оранжевого. Контрольный опыт проводился аналогично рабочему, но без образца НГУ. Суммарная концентрация карбоксильных и лактонных групп $C_{\text{КГ+ЛГ}}$ (в ммоль·г⁻¹) рассчитана по формуле, аналогичной формуле (26). Относительная погрешность определения суммарной концентрации карбоксильных и лактонных групп по данным параллельных измерений составила 5 %.

Для определения суммарной концентрации карбоксильных, лактонных и фенольных групп во взвешенную коническую колбу ёмкостью 50 мл помещались навеска исследуемого образца НГУ массой 0,500 г и 25 мл раствора гидроксида натрия с

концентрацией $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Колба с суспензией встряхивалась в течение 30 минут, после чего образец был отделён от раствора фильтрованием через мембранный фильтр. Часть фильтрата объёмом 5,0 мл была перенесена в коническую колбу ёмкостью 50 мл и оттитрована раствором хлористоводородной кислоты с концентрацией $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в присутствии одной капли индикатора фенолфталеина. Контрольный опыт проводился аналогично рабочему, но без образца НГУ. Суммарная концентрация карбоксильных, лактонных и фенольных групп $C_{\text{КГ+ЛГ+ФГ}}$ (в $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) рассчитана по формуле, аналогичной формуле (26). Относительная погрешность определения суммарной концентрации карбоксильных, лактонных и фенольных групп по данным параллельных измерений составила 6 %.

Концентрации лактонных и фенольных групп на поверхности образцов НГУ были вычислены по следующим формулам:

$$C_{\text{ЛГ}} = C_{\text{КГ+ЛГ}} - C_{\text{КГ}}, \quad (27)$$

$$C_{\text{ФГ}} = C_{\text{КГ+ЛГ+ФГ}} - C_{\text{КГ+ЛГ}}. \quad (28)$$

2.3.8 Определение содержания кислорода

Содержание кислорода в образцах НГУ определено при их пиролизе с последующим отделением образующегося монооксида углерода от сопутствующих компонентов и определением его концентрации. Все измерения выполнены с помощью автоматического элементного анализатора Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH), снабжённого детектором по теплопроводности (катарометром). Для анализа навеска исследуемого образца (5 мг) была упакована в серебряную лодочку, которая помещалась в кварцевую трубку для пиролиза. Пиролиз образца происходил в потоке CO_2 при температуре $1170 \text{ }^\circ\text{C}$. Монооксид углерода, который образовался в результате пиролиза, далее поглощался в колонке, заполненной адсорбентом. После десорбции концентрация монооксида углерода определялась катарометром. Расчёт содержания кислорода был выполнен по калибровочной зависимости, построенной по стандартному веществу, в качестве которого применялась бензойная кислота. Относительная погрешность определения содержания кислорода в образцах НГУ по данным параллельных измерений составляла менее 6 %.

2.3.9 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) был использован в работе для установления природы и количественной оценки содержания парамагнитных центров в образцах НГУ. Все измерения выполнены на спектрометре EMXplus (Bruker),

работающем в X-диапазоне (9,7 ГГц), при температуре 25 °С с использованием резонатора ER 4105 DR и при следующих условиях съёмки: мощность микроволнового излучения 20,0 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0,5 Гс. Полученные ЭПР-спектры обработаны с применением программы WINEPR System [435], моделирование спектров выполнено в программе WINEPR SimFonia [436]. Для каждого спектра интенсивность нормализована относительно массы навески образца (6–8 мг) и добротности резонатора. При аппроксимации спектральных контуров отдельные компоненты были заданы функцией Лоренца. Концентрация парамагнитных центров в образцах была определена в соответствии с ранее описанной методикой [437] при использовании эталонов на основе ультрадисперсного алмаза с числом спинов $(1,44 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$. Для определения g -факторов применялся эталон ER 4119HS-2100 (Bruker) с паспортным значением $g = 1,9800 \pm 0,0006$.

2.4 Методы исследования структуры и физико-химических свойств катализаторов

2.4.1 Методы атомной спектроскопии

Для определения содержания палладия и рутения в приготовленных катализаторах были использованы методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Предварительно образцы катализаторов были высушены в воздушной атмосфере при температуре 120 °С. Для определения содержания палладия навеска каждого образца полностью растворялась при нагревании в смеси 10,0 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и 2,0 мл концентрированной хлорной кислоты. Ко всем полученным растворам добавлено по 10,0 мл разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоты. Затем каждый раствор был перенесён в мерную колбу ёмкостью 50 мл, и объём доведён до метки бидистиллированной водой. Для определения содержания рутения навеска каждого образца полностью растворялась при длительном кипячении в смеси концентрированных азотной и хлористоводородной кислот. Каждый полученный раствор был перенесён в мерную колбу ёмкостью 50 мл, и объём доведён до метки бидистиллированной водой.

Измерения содержания палладия методом ААС выполнены на спектрометре AA-6300 (Shimadzu) при следующих условиях: пламя воздушно-ацетиленовое, аналитическая длина волны 247,6 нм. Относительная погрешность определения содержания палладия в катализаторах методом ААС по данным параллельных измерений не превышала 7 %.

С помощью метода ААС также было определено содержание палладия в пропиточных растворах, использованных для приготовления катализаторов, и в некоторых пробах реакционных растворов после проведения каталитических экспериментов.

Измерения содержания палладия и рутения методом АЭС-ИСП выполнены на спектрометре Varian 710-ES (Agilent Technologies) при следующих условиях: мощность плазмы 1,20 кВт, давление распылителя 200 кПа, плазмообразующий поток аргона 15,0 л·мин⁻¹, аксиальный поток аргона 2,25 л·мин⁻¹, аналитическая длина волны для палладия 340,458 нм и для рутения 267,876 нм. Относительная погрешность определения содержания палладия и рутения в катализаторах методом АЭС-ИСП по данным параллельных измерений не превышала 8 %.

2.4.2 Термопрограммированное восстановление

Метод термопрограммированного восстановления (ТПВ) был использован в работе, в первую очередь, для определения температурных условий, в которых нанесённые на углеродные носители предшественники активного компонента (металла) полностью восстанавливаются молекулярным водородом. Кроме того, результаты изучения методом ТПВ позволяют судить как о разнообразии нанесённых форм предшественника, которые восстанавливаются в различных температурных диапазонах, так и о степени их взаимодействия с поверхностью углеродного носителя.

Перед исследованиями методом ТПВ образцы, полученные при нанесении на углеродные носители хлоридных комплексов палладия (см. рисунок 24а), были высушены на воздухе при комнатной температуре, но не подвергались восстановительной обработке. Эксперименты ТПВ были проведены на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics), снабжённом детектором по теплопроводности (катарометром), при использовании газов особой чистоты с содержанием основного компонента не менее 99,999 об. % (ООО «Чистые газы»). Кварцевый реактор с навеской образца (0,2–0,5 г) помещался в программируемую печь и продувался гелием в течение 30 минут. Затем поток переключался на смесь 10 об. % водорода и 90 об. % аргона (расход газовой смеси 30 см³·мин⁻¹). После установления базовой линии начиналось повышение температуры. Измерения выполнялись в диапазоне температур 30–300 °С (в некоторых случаях в диапазоне 35–400 °С) при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹. Время выдерживания образца в потоке водородно-аргоновой смеси при максимальной температуре составляло 30–60 минут. Получаемый профиль поглощения водорода представляет собой зависимость сигнала катарометра от температуры. Изменение теплопроводности, регистрируемое катарометром, пропорционально концентрации поглощённого водорода, поэтому интегрирование пиков на профилях ТПВ и калибровка смесей газов заданной концентрации позволили определить количество водорода, расходуемого в реакциях восстановления.

Образцы, приготовленные при нанесении на углеродные носители ПГК палладия и уже подвергнутые восстановительной обработке раствором формиата натрия (см. рисунок 24г), выдерживались в потоке смеси 10 об. % водорода и 90 об. % аргона в условиях ТПВ в диапазоне температур 30–120 °С с последующим охлаждением в потоке аргона. Такая обработка восстановленных образцов позволяла регистрировать профили выделения водорода. Полученные профили аппроксимированы контурами, представляющими собой сумму отдельных компонентов, форма которых описывается функцией Гаусса (см. приложение Б). Предварительно для каждого экспериментального профиля выполнена коррекция базовой линии. При аппроксимации сходимость экспериментального и моделирующего профилей достигалась численной минимизацией критерия χ^2 с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта [417, 418]. Достоверность аппроксимации оценивалась с помощью коэффициента детерминации R^2 .

2.4.3 Импульсная хемосорбция монооксида углерода

Метод импульсной хемосорбции СО был использован в работе для определения дисперсности нанесённого металла в катализаторах, то есть доли атомов металла, доступных для молекул адсорбата. Полученные данным методом результаты позволили определить кажущийся размер металлических наночастиц.

Эксперименты выполнены на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics) после предварительной восстановительной обработки (ТПВ) катализаторов и их охлаждения в потоке гелия до рабочей температуры, которая составляла 26 °С. Для хемосорбции использована смесь 10 об. % монооксида углерода и 90 об. % гелия, причём чистота составляющих её газов была не менее 99,999 об. % (ООО «Чистые газы»). Данная газовая смесь импульсами через равные промежутки времени подавалась в поток газа-носителя гелия, который проходил через реактор с образцом катализатора при указанной выше температуре. Количество не хемосорбированного монооксида углерода регистрировалось катарометром. Получаемый профиль представляет собой зависимость сигнала катарометра от времени эксперимента и состоит из ряда равноудалённых пиков поглощения СО. Дозирование газовой смеси проводилось до тех пор, пока сигнал катарометра не становился постоянным.

Для монометаллических палладиевых катализаторов дисперсность наночастиц палладия была рассчитана по следующему уравнению [438]:

$$D_{Pd} = \frac{V_{CO}V_{Pd}}{1000V_m n_{Pd}}, \quad (29)$$

где V_{CO} – объём хемосорбированного СО, см³;

V_m – молярный объём CO, равный 22,414 л·моль⁻¹;

n_{Pd} – количество палладия в катализаторе по данным ААС или АЭС-ИСП, моль;

ν_{Pd} – стехиометрический коэффициент хемосорбции, который соответствует среднему количеству поверхностных атомов палладия (Pd_s), принимающих участие в хемосорбции каждой молекулы CO при монослойном покрытии, то есть $\nu_{Pd} = n_{Pd_s} \cdot n_{CO}$.

С учётом данных литературы [439, 440] в работе было принято, что $\nu_{Pd} = 2$.

Полагая, что форма наночастиц Pd является сферической (это подтверждалось в большинстве случаев данными ПЭМ), их кажущийся диаметр (в нм) был рассчитан по следующей формуле [438, 441]:

$$d_{Pd} = \frac{6V_{Pd}}{a_{Pd}D_{Pd}}, \quad (30)$$

где V_{Pd} – атомарный объём фазы Pd, равный 0,0147 нм³;

a_{Pd} – средняя эффективная площадка атома Pd на поверхности, равная 0,0793 нм².

Кажущийся диаметр наночастиц Pd, определяемый методом импульсной хемосорбции CO, теоретически соответствует среднему объёмно-поверхностному диаметру наночастиц Pd, который рассчитывается по результатам измерений ПЭМ [438, 441].

Для монометаллических рутениевых катализаторов дисперсность наночастиц рутения была рассчитана по следующему уравнению [438]:

$$D_{Ru} = \frac{V_{CO}\nu_{Ru}}{1000V_m n_{Ru}}, \quad (31)$$

где n_{Ru} – количество рутения в катализаторе по данным АЭС-ИСП, моль;

ν_{Ru} – стехиометрический коэффициент хемосорбции, который соответствует среднему количеству поверхностных атомов рутения (Ru_s), принимающих участие в хемосорбции каждой молекулы CO при монослойном покрытии, то есть $\nu_{Ru} = n_{Ru_s} \cdot n_{CO}$.

С учётом данных литературы [442] в работе было принято, что $\nu_{Ru} = 1$.

Для палладий-рутениевых катализаторов было принято допущение, что в них палладий и рутений образуют биметаллические наночастицы с равномерным распределением компонентов (это подтверждалось данными ПЭМ высокого разрешения). Исходя из этого дисперсность биметаллических наночастиц была рассчитана по следующему уравнению [441]:

$$D_{PdRu} = \frac{V_{CO}\nu_{PdRu}}{1000V_m (n_{Pd} + n_{Ru})}, \quad (32)$$

где ν_{PdRu} – усреднённый стехиометрический коэффициент хемосорбции CO на биметаллических наночастицах. Эта величина была рассчитана по следующей формуле [441]:

$$v_{\text{PdRu}} = \frac{v_{\text{Pd}}n_{\text{Pd}} + v_{\text{Ru}}n_{\text{Ru}}}{(n_{\text{Pd}} + n_{\text{Ru}})}. \quad (33)$$

С учётом данных работ [439, 440, 442] при расчёте v_{PdRu} было принято, что $v_{\text{Pd}} = 2$ и $v_{\text{Ru}} = 1$.

Относительная погрешность определения дисперсности нанесённых металлов в катализаторах по данным параллельных измерений не превышала 6 %.

2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод ПЭМ использован в работе для изучения структуры приготовленных катализаторов и прямого определения размера нанесённых металлических наночастиц. Предварительно образцы катализаторов были подвергнуты восстановительной обработке как описано в разделе 2.2. Снимки ПЭМ получены на приборе JEM-2100 (JEOL). Подготовка каждого образца к исследованию и условия получения снимков ПЭМ аналогичны тем, которые приведены выше для углеродных носителей (см. раздел 2.3.3). Для некоторых катализаторов дополнительно был выполнен локальный микроанализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) при использовании спектрометра INCA 250 (Oxford Instruments).

В каждом катализаторе, изученном методом ПЭМ, были идентифицированы металлические наночастицы, для более чем 100 из которых измерен проекционный диаметр (то есть диаметр круга с площадью, равной двумерному изображению частицы). Эти данные позволили получить гистограммы распределения наночастиц по размерам, а также рассчитать средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц (в нм) металла М (Pd, Ru, PdRu) по следующей формуле [438, 441]:

$$\bar{d}_{\text{M,vs}} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2}, \quad (34)$$

где f_i – количество наночастиц, попадающих в интервал среднего диаметра d_i .

2.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод РФЭС был использован в работе для оценки электронного (зарядового) состояния нанесённых металлов в катализаторах. Перед измерениями образцы катализаторов были подвергнуты восстановительной обработке молекулярным водородом при температуре 250 °С в течение 2 часов. Исследования выполнены на спектрометре SPECS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH) при остаточном давлении в камере анализатора $7 \cdot 10^{-7}$ Па. РФЭС-спектры

зарегистрированы при использовании монохроматического излучения $Al\ K\alpha$ ($h\nu = 1486,7$ эВ). Предварительно шкала энергий связи спектрометра была калибрована относительно положений сигналов металлических золота и меди: $Au4f_{7/2}$ при 84,0 эВ и $Cu2p_{3/2}$ при 932,6 эВ. Калибровка полученных спектров проведена относительно линии $C1s$ углеродного носителя (284,6 эВ). Результаты измерений были обработаны с использованием компьютерной программы XPSPEAK [443]. Полученные спектры аппроксимированы суммой отдельных компонентов, форма которых описывается функцией Гаусса – Лоренца с фиксированным процентным соотношением (30:70). Достоверность аппроксимации оценена с помощью коэффициента детерминации R^2 .

2.5 Жидкофазное гидрирование органических соединений

2.5.1 Каталитические эксперименты

Исследования 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. При этом всегда использовался сжатый газообразный водород марки А (>99,99 об. %, ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»).

Все эксперименты по гидрированию ароматических нитросоединений, диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцината, большинство экспериментов по гидрированию фурфурола, а также эксперименты, направленные на оценку стабильности катализаторов в реакциях гидрирования виниловых производных, были выполнены на лабораторной установке, включающей реактор Miniclave drive (Büchi AG), термостат и систему подачи водорода. Реактор (рисунок 25) состоит из цилиндрического сосуда ёмкостью 300 мл, изготовленного из нержавеющей стали и позволяющего работать при температурах до 250 °С и избыточных давлениях до 6,0 МПа. Реакционный сосуд снабжён внешней рубашкой для циркуляции теплоносителя. Регулирование температуры теплоносителя и реакционной смеси осуществлялось с помощью циркуляционного термостата и термометра сопротивления Pt100, который герметично вставлен в карман, расположенный на крышке реактора, и соединён с термостатом посредством интерфейса RS232. Для перемешивания реакционной смеси в реактор встроена верхнеприводная мешалка с магнитной муфтой и интегрированным электродвигателем. Аргон и водород подавались в реактор из баллонов посредством газовой арматуры. Регулирование скорости потока водорода и измерение его объёма, расходуемого в

ходе реакции, производились с помощью регулятора EL-FLOW[®] Select (Bronkhorst High-Tech), который установлен на линии подачи водорода между баллоном и вентилям у входа в реактор и соединён с системой индикации и управления типа E-7500 (Bronkhorst High-Tech) через интерфейс RS232.

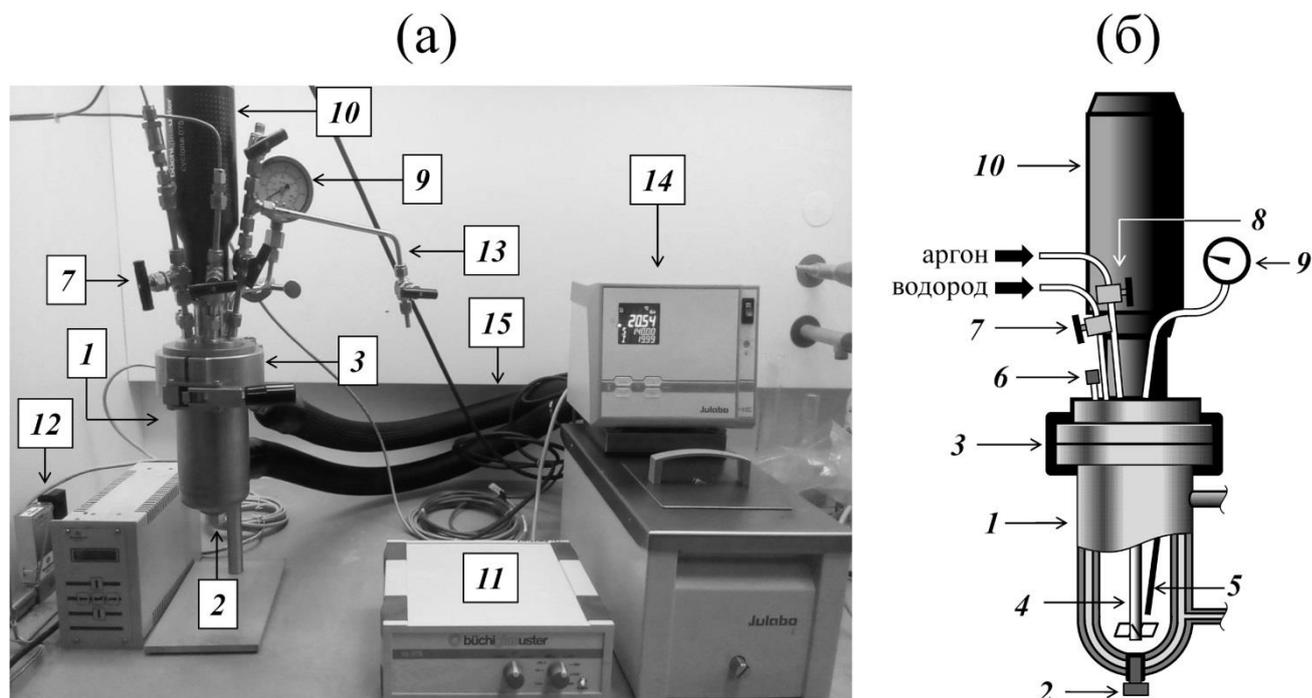


Рисунок 25 – Общий вид лабораторной установки с реактором Miniclave drive (а) и схематичное изображение данного реактора (б), использованного в большинстве экспериментов по жидкофазному гидрированию органических соединений: **1** – реакционный сосуд; **2** – заглушка в отверстии для извлечения реакционной смеси; **3** – устройство для герметичного закрывания реакционного сосуда; **4** – вал мешалки; **5** – термометр сопротивления Pt100 (в герметичном кармане); **6** – предохранительная мембрана; **7, 8** – вентили; **9** – манометр; **10** – магнитный привод перемешивания, включающий магнитную муфту уплотнения с интегрированным электродвигателем; **11** – блок управления мешалкой; **12** – регулятор расхода водорода; **13** – сэмплер; **14** – циркуляционный термостат, заполненный теплоносителем (кремнийорганической жидкостью); **15** – термоизолированные шланги для циркуляции теплоносителя

Поток водорода отсутствует при равенстве давлений на входе в регулятор и выходе из него, то есть в реакторе. Если в ходе эксперимента происходило расходование водорода, то давление после регулятора становилось меньше, а система индикации и управления регистрировала расход водорода (в $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) и его поглощённый объём (в см^3). Относительная погрешность определения объёма поглощённого водорода составляла 1 % (по паспорту регулятора). Расход водорода компенсировал разницу давлений, поэтому манометр показывал постоянное давление в реакторе. Если давление насыщенных паров жидкости (растворителя), находящейся в реакторе, пренебрежимо мало, то показание манометра соответствовало давлению водорода. В противном случае манометр показывал общее давление в реакторе, которое складывается из давления водорода и давления насыщенных паров жидкости при

заданной температуре. При скорости потока водорода менее $3 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ применяемая система индикации и управления не регистрировала объём расходуемого водорода. Таким образом, в случае достаточно низкой скорости превращения данный метод не мог быть использован для контроля реакции.

Каталитические эксперименты на описанной выше установке выполнялись следующим образом. В реакционный сосуд загружались навеска катализатора и раствор необходимого количества субстрата в подходящем растворителе. Перед каждым экспериментом из внутреннего пространства реактора с реакционной смесью был удалён воздух при пропускании сначала аргона, а затем водорода. После этого автоклав герметично закрывался и заполнялся водородом, а реакционная смесь нагревалась при циркуляции теплоносителя (кремнийорганической жидкости марки Thermal HS, Julabo) через рубашку автоклава. При достижении заданных температуры и давления включалось перемешивание реакционной смеси. Частота оборотов вала мешалки задавалась равной 1000 или 1500 мин^{-1} . С момента включения перемешивания производился отсчёт времени, а объём расходуемого водорода, если поглощение происходило, регистрировался через определённые промежутки времени (обычно каждую минуту). При завершении реакции (или через требуемое время) перемешивание, подача водорода и циркуляция теплоносителя были прекращены. После охлаждения и сброса водорода реакционная смесь извлекалась из реактора при открытии заглушки на дне реакционного сосуда (см. рисунок 25). Отделение катализатора от раствора производилось с помощью фильтрования. В некоторых случаях требовалось предварительное центрифугирование.

По результатам измерений объёма поглощённого в ходе реакции водорода была рассчитана величина TOF(H), как скорость реакции, отнесённая к количеству атомов активного компонента (нанесённого металла) на поверхности его частиц по данным изучения методом импульсной хемосорбции CO. При этом за скорость реакции было принято количество водорода (в моль), поглощённого за начальные 5–10 минут эксперимента (исключая индукционный период, если он имел место). Учитывая, что на этом начальном этапе кривая поглощения водорода, то есть зависимость количества поглощённого H_2 от времени, близка к линейному виду, скорость реакции можно определить как тангенс угла наклона этого прямолинейного участка. Например, для палладиевых катализаторов значения величины TOF(H), выраженной в $\text{моль}(\text{H}_2) \cdot \text{моль}(\text{Pd}_s)^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, вычислены по следующей формуле:

$$\text{TOF(H)} = \frac{r_{\text{H}_2}}{n_{\text{Pd}} D_{\text{Pd}}}, \quad (35)$$

где r_{H_2} – скорость реакции, определяемая как тангенс угла наклона начального прямолинейного участка кривой поглощения водорода, $\text{моль} \cdot \text{мин}^{-1}$;

n_{Pd} – количество палладия в катализаторе по данным ААС или АЭС-ИСП, моль;

D_{Pd} – дисперсность частиц палладия в катализаторе, которая представляет собой отношение числа атомов, находящихся на поверхности частиц палладия, к общему числу атомов палладия в частицах и вычисляется из данных метода хемосорбции СО по уравнению (29).

Во многих случаях контроль хода реакции осуществлялся также при отборе проб реакционной смеси (1–3 мл) через определённые интервалы времени с помощью саплера – специальной шлюзовой системы, монтируемой на крышке реактора (см. рисунок 25а). (При отборе проб с помощью саплера не требуется прерывать процесс, то есть отключать перемешивание, охлаждать и открывать автоклав.) В дальнейшем в каждой пробе реакционного раствора после отделения катализатора были идентифицированы растворённые компоненты и определена их концентрация (см. ниже разделы 2.5.2 и 2.5.3). При таком способе контроля значения величины $TOF(S)$, выраженной в $\text{моль}(S) \cdot \text{моль}(Pd_s)^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, вычислены по следующей формуле:

$$TOF(S) = \frac{r_S}{n_{Pd} D_{Pd}}, \quad (36)$$

где r_S – скорость реакции, определяемая как количество субстрата S (исходного соединения), превращённого в ходе гидрирования за начальные 5–10 минут эксперимента, $\text{моль} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Все эксперименты по гидрированию бензальдегида были выполнены при использовании автоклава (рисунок 26), изготовленного из нержавеющей стали на базе опытного производства адсорбентов и катализаторов (г. Омск). Автоклав снабжён регулируемым вентилем для подачи водорода, внешней рубашкой для циркуляции теплоносителя и гайкой с мембраной для отбора проб реакционной смеси. Нагрев реакционной смеси до заданной температуры осуществлялся при циркуляции нагретой воды через рубашку. Для контроля температуры реакционной смеси в автоклав герметично с помощью накидной гайки монтировалась термопара (ТХА 9624), соединённая с регистратором. Для перемешивания автоклав был закреплён во встряхивателе в горизонтальном положении. Частота встряхивания составляла около 120 мин^{-1} .

Каталитические эксперименты с использованием данного автоклава выполнялись следующим образом. В автоклав загружались навеска катализатора и раствор необходимого количества бензальдегида в этиловом спирте. После этого автоклав герметично закрывался, закреплялся во встряхивателе и заполнялся водородом до необходимого давления (с помощью редуктора на баллоне), а реакционная смесь нагревалась при циркуляции нагретой воды через рубашку автоклава. При включении встряхивания начинался отсчёт времени. Встряхивание останавливалось через определённые промежутки времени, и с помощью шприца через гайку с мембраной из реактора производился отбор пробы реакционной смеси, после чего встряхивание возобновлялось. В дальнейшем в каждой пробе реакционного раствора после отделения

катализатора были идентифицированы растворённые компоненты и определена их концентрация (см. ниже разделы 2.5.2 и 2.5.3). При завершении реакции (или через требуемое время) встряхивание, подача водорода и циркуляция теплоносителя были прекращены. Реакционная смесь извлекалась из реактора после охлаждения и сброса водорода.

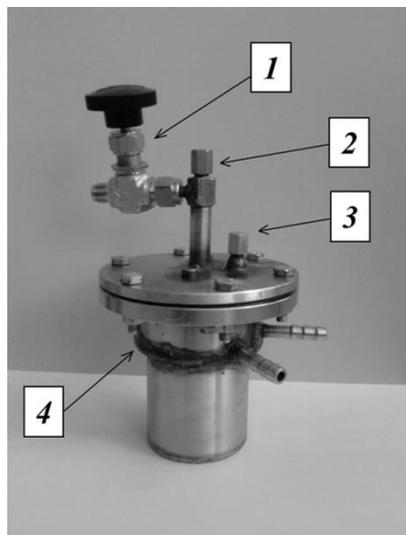


Рисунок 26 – Автоклав, использованный в работе для проведения жидкофазного гидрирования бензальдегида и фурфурола в мягких условиях: *1* – вентиль для подачи водорода; *2* – накидная гайка для закрепления термопары; *3* – гайка с отверстием для отбора пробы (снабжена резиновой мембраной); *4* – рубашка для циркуляции теплоносителя

Данный автоклав был использован также в экспериментах по гидрированию фурфурола в мягких условиях (при температуре 50 °С и давлениях до 2,0 МПа). Однако при этом перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки, устанавливаемой под автоклавом, а контроль реакции осуществлялся при регистрации объёма поглощённого водорода таким же образом, как это описано выше при работе с реактором Miniclave drive.

Эксперименты по гидрированию фурфурола в жёстких условиях (при температуре 200 °С и давлении 8,0 МПа) были выполнены при использовании реактора limbo li (Büchi AG). Данный реактор состоит из цилиндрического сосуда ёмкостью 200 мл, изготовленного из нержавеющей стали и позволяющего работать при температурах до 350 °С и избыточных давлениях до 35 МПа, электрической печи для нагревания реакционного сосуда, а также встроенной в крышку автоклава верхнеприводной мешалки с магнитной муфтой для перемешивания реакционной смеси (рисунок 27). Электрическая печь оснащена внешним контуром для быстрого охлаждения реакционного сосуда проточной водой. Контроль температуры реакционной смеси осуществлялся с помощью термометра сопротивления Pt100, который герметично вставлен в карман, расположенный на крышке реактора, и соединён с блоком управления электрической печью. Аргон и водород подавались в реактор из баллонов

посредством газовой арматуры. Контроль хода реакции осуществлялся при отборе проб реакционной смеси через определённые интервалы времени с помощью саплера – специальной шлюзовой системы, монтируемой на крышке реактора.

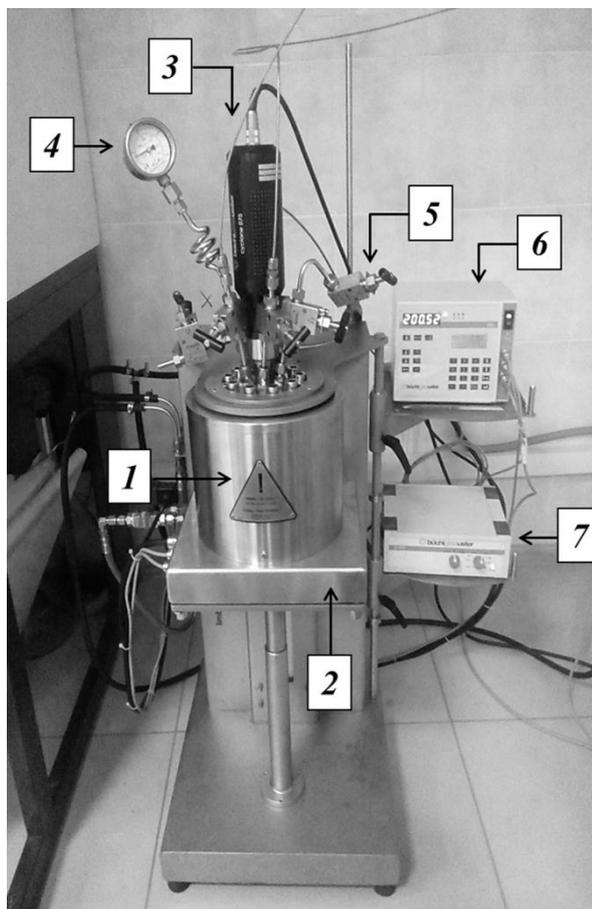


Рисунок 27 – Общий вид лабораторной установки с реактором limbo li для жидкофазного гидрирования в жёстких условиях: **1** – электрическая печь, в которую помещён реакционный сосуд; **2** – лифт для поднятия и опускания электрической печи; **3** – магнитный привод перемешивания, включающий магнитную муфту уплотнения с интегрированным электродвигателем; **4** – манометр; **5** – саплер; **6** – блок управления электрической печью; **7** – блок управления мешалкой

Каталитические эксперименты по гидрированию фурфурола на описанной установке выполнялись следующим образом. В реакционный сосуд загружались навеска катализатора и раствор необходимого количества фурфурола в воде. Перед каждым экспериментом из внутреннего пространства реактора с реакционной смесью был удалён воздух при пропускании сначала аргона, а затем водорода. После этого автоклав герметично закрывался, устанавливался в электрическую печь для нагревания и заполнялся водородом. При достижении заданных температуры (200 °С) и давления (8,0 МПа) включалось перемешивание реакционной смеси (частота оборотов вала мешалки 1500 мин⁻¹) и начинался отсчёт времени. В течение эксперимента через определённые интервалы времени производился отбор проб реакционной смеси. Спустя 3 часа перемешивание, подача водорода и нагрев были прекращены. После

охлаждения и сброса водорода реакция смесь извлекалась из реактора. Отделение катализатора от реакционного раствора производилось с помощью фильтрования. В дальнейшем в каждой пробе реакционного раствора были идентифицированы растворённые компоненты и определена их концентрация (см. ниже разделы 2.5.2 и 2.5.3).

Эксперименты по гидрированию виниловых производных выполнены на лабораторной мультиреакторной установке, которая включает в себя девять автоклавов из нержавеющей стали (изготовлены в ЦНХТ ИК СО РАН), помещённых на магнитные мешалки, и систему подачи водорода, состоящую из распределителя газового потока (манифольда) и системы стальных капилляров с запорными вентилями (рисунок 28). Данная мультиреакторная установка позволяет одновременно проводить несколько каталитических экспериментов (например, для исследования одного катализатора в гидрировании различных субстратов при одинаковых условиях), а также изучать кинетику каталитических реакций, последовательно отключая подачу водорода в реакторы через определённый промежуток времени и проводя анализ получаемых реакционных растворов.

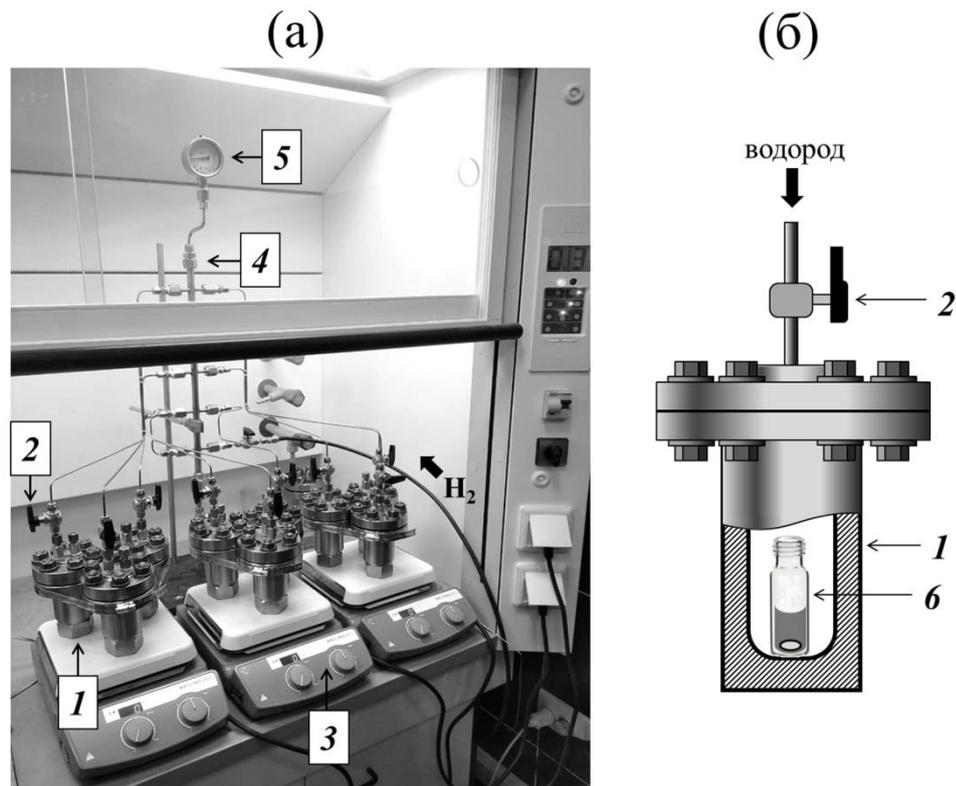


Рисунок 28 – Общий вид лабораторной мультиреакторной установки (а) и схематичное изображение одного из реакторов (б), использованных в экспериментах по жидкофазному гидрированию виниловых производных при комнатной температуре: *1* – реакционный сосуд из нержавеющей стали; *2* – вентиль; *3* – магнитная мешалка; *4* – распределитель газового потока (манифольд); *5* – манометр; *6* – стеклянная виала с реакционной смесью и перемешивающим элементом

Для проведения эксперимента на данной установке в каждый автоклав помещалась стеклянная виала ёмкостью 5 мл, в которой находились навеска катализатора, раствор заданного количества субстрата и перемешивающий элемент. Затем автоклавы продувались аргоном для удаления воздуха из реакционного пространства и заполнялись водородом до заданного давления (не более 1,0 МПа). Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре. Температура реакционных смесей была предварительно измерена с помощью термометра и составила 22 °С. При включении перемешивания начинался отсчёт времени. Через требуемое время перемешивание и подача водорода были прекращены. После открытия автоклавов катализаторы были отделены от реакционных растворов с помощью фильтрования. В дальнейшем в каждой пробе реакционного раствора были идентифицированы растворённые компоненты и определена их концентрация.

2.5.2 Идентификация продуктов гидрирования

Строение продуктов гидрирования установлено при анализе реакционных растворов с использованием комплекса инструментальных методов. В случае достаточно высокого выхода продукты гидрирования были выделены из реакционных растворов, очищены и охарактеризованы спектральными методами.

При анализе реакционных растворов методом ЯМР-спектроскопии был использован так называемый подход No-D (ЯМР-спектроскопия в недеирированных растворителях), в соответствии с которым органические соединения идентифицируют в том растворителе, в котором они получены, то есть без их предварительного выделения и очистки [444, 445]. No-D ЯМР – довольно удобный и экспрессный подход, применяемый для идентификации органических соединений при контроле реакций, в том числе каталитических [446–448]. ЯМР-спектры реакционных растворов записаны на импульсном спектрометре Avance-400 (Bruker), снабжённом Z-градиентным датчиком PA BBO 400S1 BBF-H-D-05 Z WTO PLUS, при рабочих частотах 400 и 101 МГц для регистрации соответственно сигналов ^1H и ^{13}C . При анализе водных растворов спектры ЯМР ^1H были получены с использованием метода преднасыщения с помощью импульсной последовательности *zgpr*, что обеспечивало подавление широкого сигнала протонов воды в области 4,7 м. д. Во всех остальных случаях (то есть для растворов в органических растворителях) применялась импульсная последовательность *zg30*. Для получения спектров ЯМР ^1H использованы следующие параметры накопления: ширина спектрального диапазона 6410 Гц (16 м. д.) при объёме памяти 32768 точек, релаксационная задержка 4 с. Спектры ЯМР ^{13}C получены с широкополосной развязкой от протонов (последовательность WALTZ-16) в режиме *J*-модулированного

спинового эха (J-mod), который позволяет различать атомы углерода в зависимости от величины взаимодействий $^1\text{H}-^{13}\text{C}$. В спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod сигналы, соответствующие CH_3 - и CH -фрагментам, противоположны по фазе сигналам, которые относятся к CH_2 - и C -фрагментам. При получении спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod использованы следующие параметры накопления: ширина спектрального диапазона 28409 Гц (281 м. д.) при объёме памяти 65536 точек, релаксационная задержка 10 с. Для анализа реакционных растворов, полученных в экспериментах с изотопной меткой, дополнительно был использован метод гетероядерной одноквантовой корреляционной спектроскопии (HSQC). Двумерные спектры $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC получены при использовании импульсной последовательности `hsqcedetgp`, оптимизированной для прямой константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{CH}} = 145$ Гц. Для получения спектров $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC применялись следующие параметры накопления: ширина развёртки для оси F2 (протонной шкалы) 10,5 м. д., ширина развёртки для оси F1 (углеродной шкалы) 219 м. д., задержка между сканированиями 1,5 с. Обработка и интерпретация ЯМР-спектров выполнены при использовании программного пакета ACD/SpecManager [449]. Для подтверждения идентификации компонентов реакционных растворов полученные для них ЯМР-спектры были сопоставлены с соответствующими спектрами, найденными в опубликованных источниках и в доступных базах данных [450–452].

Для идентификации компонентов реакционных растворов был использован также метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Анализы методом ГХ-МС выполнены на приборе Agilent 5973N/6890N, снабжённом капиллярной колонкой HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, (5 % фенил)метилполисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм) и квадрупольным масс-детектором. Хроматографирование проводилось в режиме программирования температуры. Для идентификации продуктов гидрирования ароматических нитросоединений была использована следующая температурная программа: выдержка 4 мин при температуре 40 °С, нагрев со скоростью 2 °С·мин⁻¹ до 70 °С, выдержка 1 мин при 70 °С, нагрев со скоростью 3 °С·мин⁻¹ до 130 °С, выдержка 10 мин при 130 °С, нагрев со скоростью 5 °С·мин⁻¹ до 275 °С, выдержка 1 мин при 275 °С. При анализе реакционных растворов, полученных при гидрировании фурфурола и функционализированных алкенов, применялась другая программа: выдержка 2 мин при температуре 40 °С, нагрев со скоростью 10 °С·мин⁻¹ до 250 °С, выдержка 15 мин при 250 °С, нагрев со скоростью 10 °С·мин⁻¹ до 275 °С, выдержка 7 мин при 275 °С. В качестве газа-носителя использован гелий. Объём вводимой пробы составлял 1 мкл. Для получения масс-спектров применялась ионизация электронным ударом (EI) при 70 эВ. Обработка и интерпретация полученных результатов выполнены с помощью системы обработки хромато-масс-спектральной информации AMDIS [453], программы поиска масс-спектров NIST MS Search в библиотеке масс-спектров NIST/EPA/NIH [454], а также при

использовании программного пакета ACD/SpecManager [449]. Кроме того, полученные масс-спектры компонентов реакционных растворов были сопоставлены с соответствующими спектрами, найденными в опубликованных источниках и в доступных базах данных [450–452, 455, 456].

Продукты гидрирования, полученные с достаточно высоким выходом, были выделены из реакционных растворов при удалении (отгонке или упаривании) растворителей. Для очистки выделенных продуктов применялись колоночная хроматография и перекристаллизация. Спектры ЯМР выделенных и очищенных продуктов записаны на импульсных спектрометрах Avance III или Avance-400 (Bruker) при рабочих частотах 400 (^1H) и 101 МГц (^{13}C) в растворах дейтерированного трихлорметана. Параметры регистрации ЯМР-спектров не отличались от использованных при исследовании реакционных растворов. Для полученных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C шкалы химических сдвигов откалиброваны относительно сигналов соответственно остаточных протонов (синглет при 7,25 м. д.) и ядер углерода (триплет при 77,0 м. д.) в CDCl_3 .

Для получения ИК-спектров кристаллических продуктов гидрирования образцы предварительно были спрессованы в таблетки с бромидом калия. ИК-спектры записаны на спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu) в режиме пропускания в диапазоне волновых чисел 850–2000 cm^{-1} и с разрешением 4 cm^{-1} .

Некоторые продукты гидрирования были дополнительно охарактеризованы методом масс-спектрометрии высокого разрешения при использовании жидкостного гибридного квадруполь-времяпролётного хромато-масс-спектрометра LCMS-9030 (Shimadzu). Применялись следующие условия регистрации масс-спектров: ионизация электрораспылением, поток газа-испарителя 3,0 л·мин $^{-1}$, температура газа-испарителя 250 °С, поток газа-осушителя 10,0 л·мин $^{-1}$, температура газа-осушителя 180 °С.

Спектральные данные, полученные указанными инструментальными методами, были обработаны и интерпретированы с помощью программного пакета ACD/SpecManager [449]. Для подтверждения идентификации выделенных продуктов гидрирования полученные для них спектральные характеристики были сопоставлены с имеющимися в опубликованных источниках и доступных базах данных [450–452].

2.5.3 Количественный анализ реакционных растворов

Для определения концентрации компонентов в реакционных растворах был использован метод ГЖХ. Анализы реакционных растворов, полученных при гидрировании ароматических нитросоединений, выполнены на газовом хроматографе 5890 Series II (Hewlett Packard),

снабжённом капиллярной колонкой HP-1 (длина 100 м, внутренний диаметр 0,25 мм, полидиметилсилоксан, толщина фазы 0,50 мкм) и детектором ионизации пламени. Хроматографирование проводилось в режиме программирования температуры: выдержка 1 мин при температуре 100 °С, затем нагрев со скоростью 4 °С·мин⁻¹ до 300 °С и выдержка при данной температуре в течение 39 мин. В качестве газа-носителя использован аргон (расход 110 см³·мин⁻¹). Объём вводимой пробы составлял 0,5 мкл. Анализы реакционных растворов, полученных при гидрировании бензальдегида и фурфурола, также выполнены на газовом хроматографе 5890 Series II (Hewlett Packard), но при использовании капиллярной колонки HP-PONA (длина 50 м, внутренний диаметр 0,20 мм, полидиметилсилоксан, толщина фазы 0,50 мкм) и при следующих условиях термопрограммирования: выдержка 5 мин при температуре 40 °С, затем нагрев со скоростью 4 °С·мин⁻¹ до 200 °С. Сбор и обработка хроматографических данных производились с помощью программы Хромос [457].

Анализы реакционных растворов, полученных при гидрировании фурфурола и виниловых производных, выполнены на газовом хроматографе GX-1000 (ООО «Хромос»), снабжённом капиллярной колонкой ValcoBond[®] VB-Wax (длина 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, полиэтиленгликоль, толщина фазы 0,50 мкм) и детектором ионизации пламени. Хроматографирование проводилось в режиме программирования температуры: выдержка 12 мин при температуре 50 °С, затем нагрев со скоростью 10 °С·мин⁻¹ до 240 °С и выдержка при данной температуре в течение 31 мин. В качестве газа-носителя использован аргон (расход 30 см³·мин⁻¹). Объём вводимой пробы составлял 0,5 или 1 мкл. Анализы реакционных растворов, полученных при гидрировании диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцината, также выполнены на газовом хроматографе GX-1000 (ООО «Хромос»), но в изотермическом режиме при температуре колонки 175 °С. Сбор и обработка хроматографических данных производились с помощью программы Хромос [457].

Для подтверждения качественного состава реакционных растворов времена удерживания их компонентов были сопоставлены с временами удерживания соответствующих индивидуальных соединений, хроматограммы которых были предварительно получены в тех же условиях, в которых проводилось хроматографирование реакционных растворов. Этими соединениями были как субстраты, так и предполагаемые продукты гидрирования. Большинство из них, как и субстраты, были приобретены у отечественных или зарубежных химических компаний: бензиловый спирт (>99 %, Реахим), толуол (>98 %, АО «ЭКОС-1»), фурфуроловый спирт (98 %, Sigma-Aldrich), тетрагидрофурфуроловый спирт (99 %, Sigma-Aldrich), фуран (>99 %, Sigma-Aldrich), 2-метилфуран (>99 %, Carl Roth), 2-метилтетрагидрофуран (>99 %, Acros Organics), тетрагидрофуран (>98 %, Реахим), бутан-1-ол (>98 %, Реахим), пентан-2-ол (98 %, Sigma-Aldrich), пентан-1-ол (>98 %, Acros Organics),

пентан-1,2-диол (96 %, Acros Organics), 5-гидроксипентан-2-он (95 %, Sigma-Aldrich), циклопент-2-ен-1-он (96 %, J&K Scientific), циклопентанон (>99 %, Sigma-Aldrich), циклопентанол (99 %, Sigma-Aldrich). 4-Оксопентаналь получен окислением 5-гидроксипентан-2-она хлорхроматом пиридиния в соответствии с методикой, опубликованной в работе [458]. 4-Гидроксициклопент-2-ен-1-он синтезирован при гидратации фурфуроилового спирта в слабокислом растворе (перегруппировка Пианкателли) как описано в работе [459]. Состав синтезированных соединений подтверждён методами ГХ-МС и ЯМР-спектроскопии.

Количественный анализ реакционных растворов во всех экспериментах был выполнен методом внутренней нормализации. При этом относительные коэффициенты чувствительности детектора к компонентам пробы были предварительно определены при анализе модельных смесей с заданным содержанием компонентов. Относительная погрешность определения концентраций по данным параллельных хроматографических измерений не превышала 7 %. На основе результатов количественного анализа реакционных растворов были рассчитаны величины степени превращения X_S исходного соединения (в мол. %), селективности S_P образования продуктов превращений (в мол. %) и их выхода Y_P (в мол. %) по следующим формулам [460]:

$$X_S = \frac{n_{S,0} - n_{S,t}}{n_{S,0}} \cdot 100, \quad (37)$$

$$S_P = \frac{|v_S|n_{P,t}}{v_P(n_{S,0} - n_{S,t})} \cdot 100, \quad (38)$$

$$Y_P = \frac{|v_S|n_{P,t}}{v_P n_{S,0}} \cdot 100, \quad (39)$$

где $n_{S,0}$ – количество субстрата S (исходного соединения), загруженного в реактор, моль;

$n_{S,t}$ – количество субстрата S (исходного соединения) в момент времени t (для экспериментов с промежуточным отбором пробы) или при завершении эксперимента, моль;

$n_{P,t}$ – количество продукта P, образованного в ходе реакции в момент времени t (для экспериментов с промежуточным отбором пробы) или при завершении эксперимента, моль;

v_S – стехиометрический коэффициент субстрата S, который равен -1 , если в образовании одной молекулы продукта участвует одна молекула субстрата, или -2 , если в образовании одной молекулы продукта принимают участие две молекулы субстрата (например, в реакциях конденсации);

v_P – стехиометрический коэффициент продукта P, равный 1.

ГЛАВА 3 Формирование палладийсодержащих активных центров в катализаторах Pd/НГУ

3.1 Структура и физико-химические свойства выбранных разновидностей наноглобулярного углерода

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 К354¹⁾, произведённые при термическом разложении углеводородов в газовой фазе. Вследствие различий в условиях процесса получения, составе и свойствах сырья эти образцы НГУ, как будет показано далее, различаются по своим структурным параметрам, среднему диаметру наноглобул, форме их агрегатов (структурности), текстуре и составу функционального покрова поверхности. Печные разновидности НГУ марок П145 и П278-Э получают при термоокислительном разложении жидких углеводородов в турбулентном потоке при температуре ~1500 °С [165, 461, 462]. При этом в качестве сырья применяют смесь тяжёлой смолы пиролиза углеводородных фракций, получаемой при производстве этилена, и антраценового масла, выделяемого при разгонке каменноугольных смол. Отличия в условиях синтеза указанных печных марок НГУ заключаются в различном соотношении компонентов сырья, различном времени контакта, задаваемом длиной реактора, а также в некоторых других особенностях, которые будут указаны далее. Термическую разновидность НГУ марки Т900 получают неокислительным пиролизом природного газа при температуре 1250 °С и времени контакта 3 с [165]. Канальную разновидность НГУ марки К354 производят методом неполного сгорания природного газа в диффузионном пламени (то есть при наличии диффузии воздуха в зону горения) с осаждением НГУ на движущейся охлаждающей платформе. Технологические параметры получения канальной марки К354 приведены, например, в работах [36, 95].

В целом выбранные разновидности НГУ составляют системный набор марок технического углерода, имеющих различное происхождение и каждая из которых по сочетанию своих структурных и физико-химических свойств, подробно обсуждаемых ниже, может рассматриваться как характерный представитель среди большого числа аналогичных разновидностей.

¹⁾ Близкими зарубежными аналогами являются соответственно марки Corax[®] N121, Vulcan[®] XC-72, Sterling[®] MT и Spheron[®] 6 (см. таблицу А.1 в приложении А).

3.1.1 Исследование методом рентгеновской дифрактометрии

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что все изученные образцы НГУ являются однофазными и представляют собой графитоподобную гексагональную модификацию углерода (пространственная группа симметрии $P6_3mc$) с разупорядоченной структурой. Полученные рентгеновские дифрактограммы (рисунок 29) содержат два выраженных широких рефлекса с максимумами при углах 2θ около 25° и 43° . По параметрам этих рефлексов были определены такие микроструктурные характеристики образцов НГУ, как среднее расстояние между графеновыми слоями d_{002} , средние размеры ОКР L_a и L_c в направлениях кристаллографических осей a и c соответственно (характеризуют протяжённость и толщину усреднённого по всему объёму углеродной частицы графитоподобного пакета), а также степень трёхмерной упорядоченности g . Полученные значения этих микроструктурных характеристик (таблица 10) в целом соответствуют приведённым в литературе: согласно данным, например, работы [2] для технического углерода $d_{002} = 0,35\text{--}0,37$ нм, $L_a = 1\text{--}5$ нм, $L_c = 1\text{--}4$ нм, $g = 0,3\text{--}0,7$.

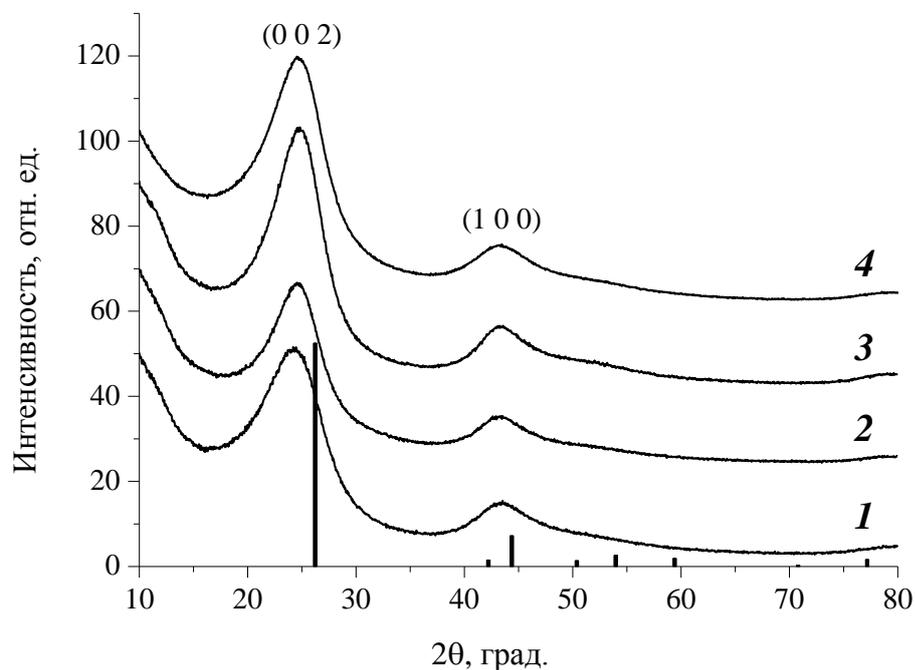


Рисунок 29 – Рентгеновские дифрактограммы образцов НГУ: **1** – П145, **2** – П278-Э, **3** – Т900, **4** – К354; вертикальными штрихами показаны положения дифракционных пиков для гексагональной модификации графита согласно данным [415], карта PDF-2 № 01-075-1621

Таблица 10 – Микроструктурные характеристики образцов НГУ

НГУ	d_{002} , нм ¹⁾	L_c , нм ²⁾	L_a , нм ³⁾	g ⁴⁾	I_D/I_G ⁵⁾	I_A/I_G ⁶⁾
П145	0,368	1,73	4,61	0,35	$4,44 \pm 0,15$	$0,56 \pm 0,06$
П278-Э	0,362	1,99	4,74	0,47	$3,74 \pm 0,12$	$0,58 \pm 0,05$
T900	0,361	1,97	4,96	0,49	$3,66 \pm 0,11$	$0,62 \pm 0,05$
K354	0,363	2,00	5,40	0,45	$3,82 \pm 0,09$	$0,41 \pm 0,03$

¹⁾ Расстояние между графеновыми слоями в ГПК, рассчитанное из данных рентгеновской дифрактометрии по уравнению Вульфа – Брэгга (21).
²⁾ Толщина ГПК, рассчитанная из данных рентгеновской дифрактометрии по формуле Шеррера (20).
³⁾ Протяжённость ГПК, рассчитанная из данных рентгеновской дифрактометрии по формуле Шеррера (19).
⁴⁾ Степень трёхмерной упорядоченности, рассчитанная из данных рентгеновской дифрактометрии по формуле (22).
⁵⁾ Отношение интегральных интенсивностей D- и G-полос в КР-спектрах.
⁶⁾ Отношение интегральных интенсивностей А- и G-полос в КР-спектрах.

Среди изученных образцов НГУ печная разновидность П145 характеризуется наибольшим межслоевым расстоянием d_{002} , наименьшими размерами ОКР и наименьшей степенью трёхмерной упорядоченности g (таблица 10). При сравнении образцов НГУ видно, что степень трёхмерной упорядоченности возрастает в следующем их порядке: П145 < К354 < П278-Э < Т900. Следует, однако, отметить, что по данному параметру образцы П278-Э, Т900 и К354 лишь немного различаются и, кроме того, для них характерны довольно близкие значения других микроструктурных характеристик, таких как межслоевое расстояние d_{002} (~0,36 нм) и толщина ГПК L_c (~2,0 нм).

3.1.2 Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния

КР-спектры образцов НГУ (рисунок 30) представляют собой суперпозицию четырёх перекрывающихся компонентов¹⁾, наиболее интенсивные из которых имеют максимумы при 1592 и 1330 см^{-1} . Компонент с максимумом при 1592 см^{-1} – так называемая G-полоса – соответствует полностью симметричным продольным валентным колебаниям связей С=С графеновых слоёв (колебательная мода E_{2g}). Появление другого интенсивного компонента с максимумом при 1330 см^{-1} , называемого D-полосой, обусловлено полностью симметричными валентными колебаниями связей С=С (мода A_{1g}), которые становятся активными из-за ограниченности размера кристаллитов и/или из-за понижения симметрии при искажении кристаллической решётки по причине наличия в ней разного рода структурных дефектов [463–467]. Отношение как амплитудных, так и интегральных интенсивностей D- и G-полос

¹⁾ При попытке разложения КР-спектров на пять компонентов, как описано в некоторых работах [463, 464], результаты оказались неустойчивыми относительно малых изменений начальных параметров, задаваемых при аппроксимации.

используют для оценки упорядоченности структуры углеродных материалов. Так, для монокристаллического идеального графита D-полоса в КР-спектре отсутствует, тогда как для графитоподобных углеродных материалов интенсивность D-полосы может даже превышать интенсивность G-полосы [466, 467]. Кроме интенсивных D- и G-полос в КР-спектрах исследованных образцов НГУ выявлены две малоинтенсивные полосы с максимумами при 1143 и 1515 см^{-1} (рисунок 30). Происхождение первой из них, так называемой Т-полосы, точно не установлено [466]. В некоторых работах [463, 464] её относят к валентным колебаниям связей С–С и С=С в полиеновых фрагментах, а также к колебаниям связей $\text{C}(sp^3)\text{--C}(sp^2)$ в алифатических цепях. Более узкую полосу при 1515 см^{-1} , называемую А-полосой, как правило соотносят с аморфным углеродом, поэтому отношение интенсивностей А- и G-полос может быть использовано для сравнения углеродных материалов между собой по уровню содержащегося в них аморфного углерода [463–465].

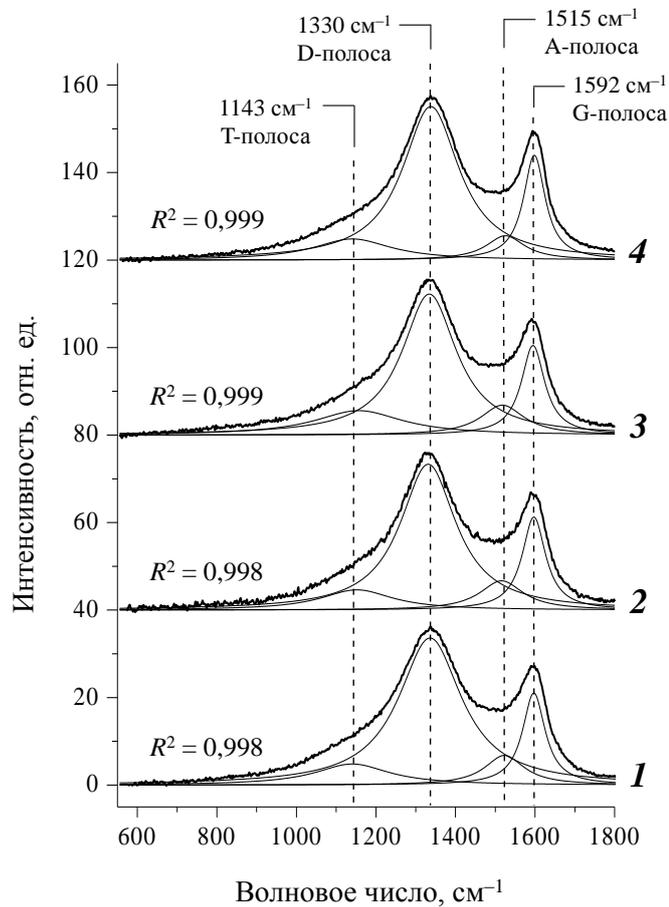


Рисунок 30 – КР-спектры образцов НГУ: 1 – П145, 2 – П278-Э, 3 – Т900, 4 – К354; показаны компоненты, аппроксимирующие спектральные контуры, а также значения коэффициента детерминации R^2 , характеризующего достоверность аппроксимации

Анализ результатов КР-спектроскопии показал, что интегральная интенсивность D-полосы значительно превышает интегральную интенсивность G-полосы для всех изученных

образцов НГУ (таблица 10), что указывает на их разупорядоченную структуру. Полученные значения I_D/I_G довольно близки приведённым в литературе для различных марок технического углерода [463]. По данному показателю структуру печной разновидности П145 можно охарактеризовать как наименее упорядоченную (наиболее дефектную) по сравнению со структурой других образцов НГУ, для которых получены меньшие и лишь немного отличающиеся друг от друга значения I_D/I_G .

Как видно из полученных результатов (таблица 10), величина I_D/I_G возрастает в следующем порядке изученных образцов НГУ: Т900 < П278-Э < К354 < П145. Поскольку данный показатель характеризует степень структурной разупорядоченности, то, очевидно, в обратном порядке образцов возрастает упорядоченность структуры, что согласуется с представленным выше результатом их сопоставления по величине степени трёхмерной упорядоченности g , вычисленной из данных рентгеновской дифрактометрии. Корреляция между величинами I_D/I_G и g для изученных образцов НГУ имеет линейный вид (рисунок 31) и обусловлена главным образом тем, что метод КР-спектроскопии, благодаря достаточно большой глубине проникновения возбуждающего излучения, которая соизмерима с диаметром углеродных наноглобул (как указано выше в разделе 2.3.2, для лазерного излучения с длиной волны 633 нм, которое было использовано в настоящей работе, эта глубина составляет около 35 нм), позволил получить информацию о структуре НГУ в целом, как и метод рентгеновской дифрактометрии.

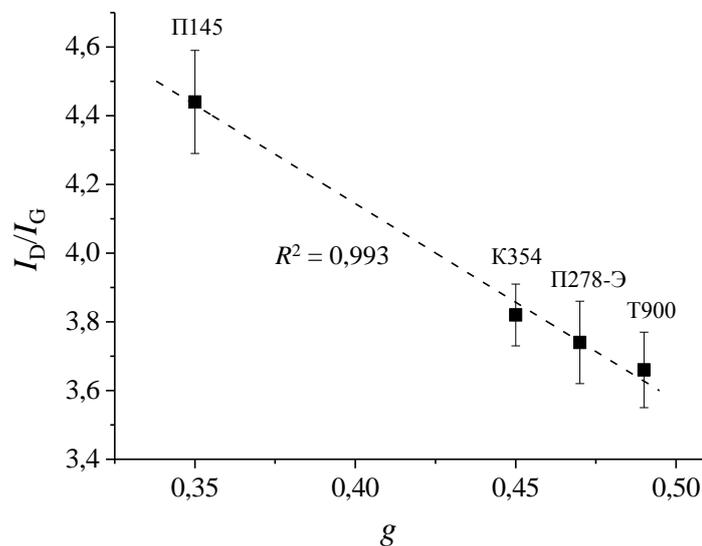


Рисунок 31 – Корреляция между отношением интегральных интенсивностей D- и G-полос в КР-спектрах и степенью трёхмерной упорядоченности по данным рентгеновской дифрактометрии для изученных образцов НГУ

Кроме того, из анализа результатов КР-спектроскопии следует, что изученные образцы НГУ различаются по величине отношения интегральных интенсивностей А- и G-полос (таблица 10), что свидетельствует о разной доле аморфного углерода в их составе (как на поверхности

углеродных наноглобул, так и в их объёме). Как видно, возрастание величины I_A/I_G происходит в следующем порядке образцов НГУ: К354 < П145 < П278-Э < Т900. Согласно данным работы [464], отношение I_A/I_G и соответствующая ему доля аморфного углерода меньше для тех разновидностей НГУ, которые производятся в окислительных условиях или подвергаются окислительной обработке на заключительных стадиях синтеза. Канальную разновидность К354 производят в условиях повышенного времени контакта с окислителем (кислородом воздуха), в результате чего происходит обгар образующихся глобулярных частиц углерода [55, 95], а находящиеся на их поверхности области аморфного углерода, обладающего высокой реакционной способностью, подвергаются окислению в первую очередь, что и объясняет наименьшее значение отношения I_A/I_G , полученное для указанного образца НГУ. Термическая разновидность Т900 характеризуется наибольшим значением I_A/I_G по сравнению со всеми изученными образцами НГУ, что может быть обусловлено не окислительными условиями синтеза данной марки, исключавшими выгорание аморфного углерода. Выше было отмечено (см. разделы 1.2.2 и 1.3.3), что аморфный углерод, локализованный на поверхности углеродных наноглобул в местах примыкания («срачивания») углеродных кристаллитов, может вносить существенный вклад в функциональные (лигандные) свойства поверхности НГУ. Следует, однако, иметь в виду, что полученные данные КР-спектроскопии хотя и позволили сравнить образцы НГУ по уровню содержащегося в них аморфного углерода, однако с их помощью нельзя судить о вкладе поверхностного аморфного углерода в этот общий уровень из-за довольно большой глубины проникновения возбуждающего излучения, которое может достигать сильно разупорядоченных ядер углеродных наноглобул.

3.1.3 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследование образцов НГУ методом ПЭМ показало, что все они состоят из трёхмерных агрегатов глобулярных частиц (рисунок 32). Форма агрегатов в образцах НГУ различна, однако наиболее часто наблюдаются агрегаты разветвлённой или линейной формы (ср. рисунок 8б). Как следует из анализа данных ПЭМ, образцы НГУ различаются по среднеарифметическому диаметру углеродных наноглобул (таблица 11). Частицы 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. В отличие от П145 и К354 образец П278-Э характеризуется бимодальным распределением наноглобул по размерам с максимумами при 20 и 50 нм, а также заметно более высокой долей крупных наноглобул с диаметром от 50 до 90 нм.

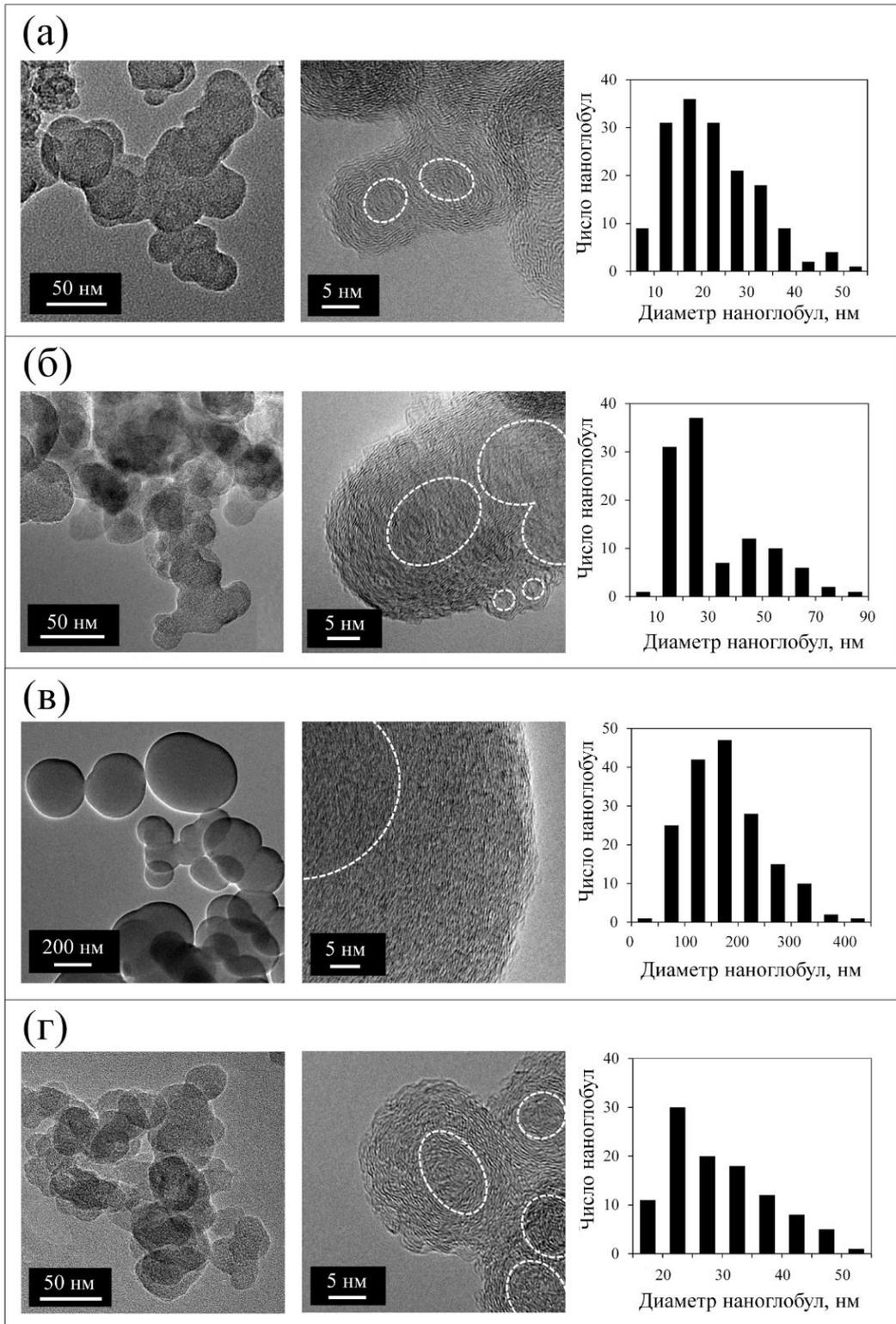


Рисунок 32 – Изображения ПЭМ образцов НГУ марок П145 (а), П278-Э (б), Т900 (в), К354 (г) при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения углеродных наноглобул по размерам; пунктирными линиями выделены приблизительные границы разупорядоченных ядер наноглобул

Таблица 11 – Структурно-морфологические характеристики образцов НГУ

НГУ	$d_{\text{ср}}$, нм ¹⁾	$A_{\text{ДБФ}}$, мл·(100 г) ⁻¹ ²⁾
П145	22	111
П278-Э	31	172
T900	170	28
K354	29	77
¹⁾ Среднеарифметический диаметр углеродных наноглобул по данным ПЭМ. ²⁾ Абсорбция ДБФ, рассчитанная по формуле (25).		

На снимках ПЭМ, полученных при большем увеличении (рисунок 32), видно, что углеродные наноглобулы изученных образцов НГУ содержат разупорядоченные ядра, которые сформировались на начальных стадиях образования наноглобул в ходе синтеза НГУ (см. выше раздел 1.2.1). В каждой наноглобуле ядро окружено графитоподобными пакетами (кристаллитами с размерами ОКР L_a и L_c), у которых графеновые слои почти параллельны, но расположение слоёв относительно друг друга является беспорядочным. Упорядоченность пакетов графеновых слоёв возрастает от ядра к периферии наноглобулы (ср. рисунок 4в). Кроме того, графеновые слои в пакетах имеют различные длину и кривизну. Поскольку изученные образцы НГУ различаются по среднему диаметру наноглобул и учитывая, что с уменьшением диаметра возрастает кривизна поверхности, то наиболее высокодисперсные разновидности НГУ (то есть состоящие из наноглобул с наименьшим диаметром) характеризуются повышенным вкладом в микроструктуру наноглобул более коротких и искривлённых графеновых слоёв [84, 468].

Вышеизложенное в целом подтверждается результатами цифровой обработки изображений ПЭМ, которая была использована в настоящей работе для оценки плотности упаковки и морфологии графеновых слоёв периферийных, близких к поверхности областей углеродных наноглобул в выбранных образцах НГУ. Для этого соответствующие участки на снимках ПЭМ, полученных при большом увеличении (600 000 крат), с помощью метода пороговой бинаризации [423] были преобразованы в контрастные чёрно-белые (бинарные) изображения, а при их дальнейшей обработке с использованием алгоритмов FFT, как описано в работах [424, 425], были получены профили радиальной интенсивности контраста, максимум на которых соответствует величине, обратной межслоевому расстоянию d_{max} (рисунок 33). Результаты такой цифровой обработки изображений ПЭМ (не менее трёх для каждого образца) показали, что параметр d_{max} для периферийных областей углеродных наноглобул возрастает в следующем порядке образцов: T900 < П278-Э < K354 < П145. Причём образцы T900, П278-Э и K354 относительно близки по значению данного параметра (0,36–0,38 нм), а П145 характеризуется довольно высоким его значением (0,44 нм). Можно заключить, что в

указанном порядке образцов упорядоченность структуры периферийных областей наноглобул снижается, и, таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с представленными выше данными рентгеновской дифрактометрии и КР-спектроскопии (см. таблицу 10).

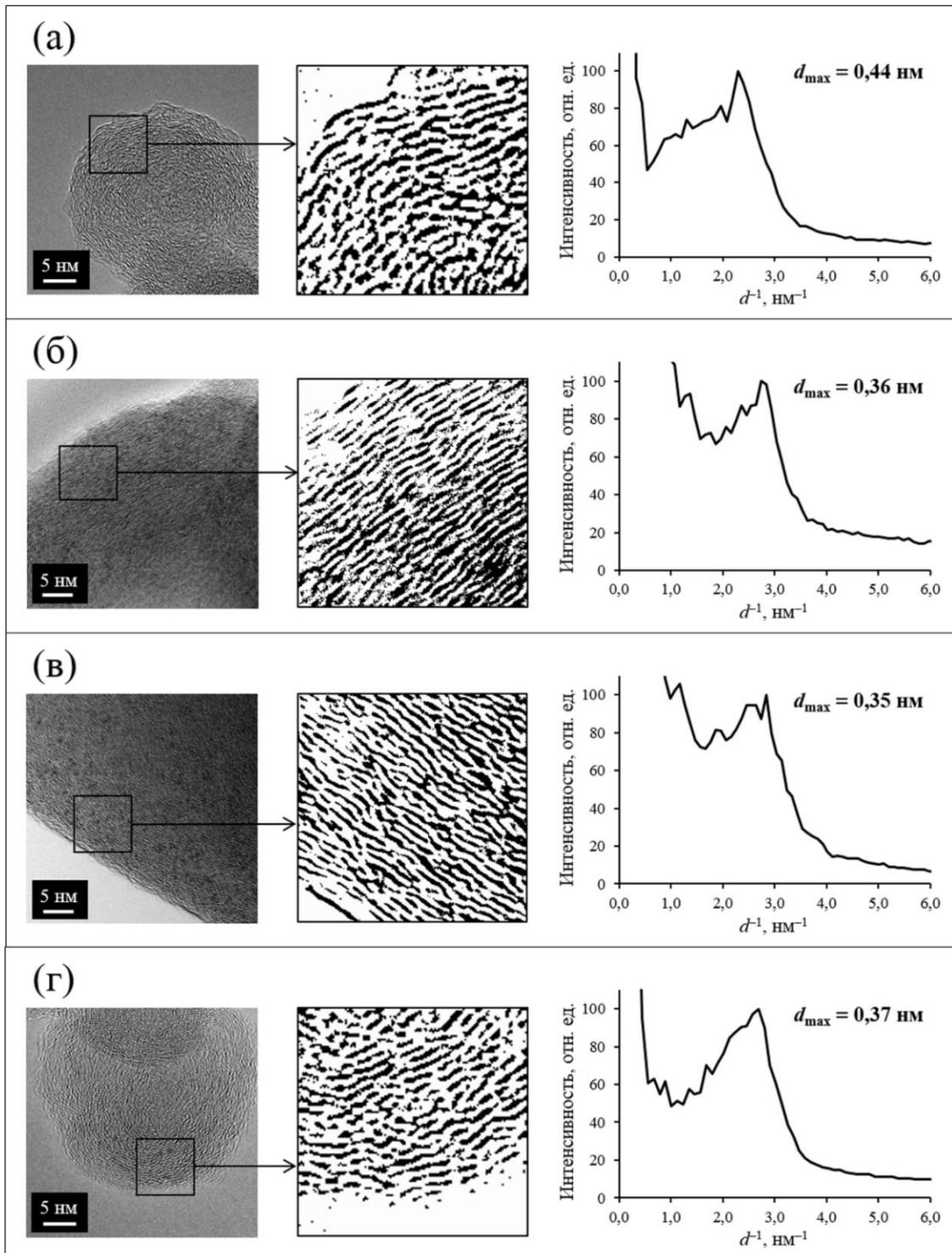


Рисунок 33 – Снимки ПЭМ, бинарные изображения выделенных на снимках участков и профили радиальной интенсивности контраста, полученные при компьютерной обработке изображений выделенных участков с помощью алгоритмов ФФТ, для образцов НГУ марок П145 (а), П278-Э (б), Т900 (в), К354 (г); d_{max} – расстояние между графеновыми слоями, соответствующее максимуму на профиле радиальной интенсивности контраста

В то же время при анализе нескольких снимков ПЭМ для каждого образца НГУ было обнаружено, что как правило $d_{\max} > d_{002}$ (особенно для образца П145). Такое различие может быть связано с тем, что расстояние между графеновыми слоями d_{002} , вычисленное из данных рентгеновской дифрактометрии, относится к усреднённому по всему объёму наноглобул графитоподобному пакету, тогда как параметр d_{\max} получен при анализе изображений близких к поверхности областей наноглобул, где расположение слоёв менее упорядочено и их упаковка менее плотная, чем в удалённых от поверхности областях. Среди изученных образцов НГУ 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 (ср. бинарные изображения на рисунке 33). По-видимому, по этой причине разница между величинами d_{\max} и d_{002} наибольшая для образца П145.

Разностные кривые, полученные при вычитании профилей радиальной интенсивности контраста и представленные на рисунке 34, наглядно демонстрируют различия между сравниваемыми образцами НГУ в микроструктуре периферийных областей наноглобул. Видно, что в данных областях наноглобул у образца П145 по сравнению с П278-Э и Т900 повышена доля разупорядоченных участков, для которых расстояние между графеновыми слоями превышает 0,40 нм (рисунок 34а, б). Напротив, в образцах П278-Э и Т900 периферийные области наноглобул обладают более упорядоченной структурой, чем в П145, на что указывает повышенный вклад участков с межслоевым расстоянием 0,35 нм. Образец К354 также характеризуется большей упорядоченностью периферии наноглобул по сравнению с П145 (рисунок 34в), однако в данном случае различие существенно менее выражено. Разностная кривая, полученная при вычитании профиля образца Т900 из профиля П278-Э (рисунок 34г), показывает, что различия в микроструктуре периферийных областей их наноглобул незначительные, и это согласуется с представленными выше данными рентгеновской дифрактометрии и КР-спектроскопии, согласно которым образцы П278-Э и Т900 характеризуются довольно близкими значениями параметров d_{002} , L_a , L_c и I_D/I_G (см. таблицу 10). Наконец, как следует из сопоставления образца канальной разновидности К354 с образцами П278-Э и Т900 (рисунок 34д, е), структура периферии наноглобул в его составе заметно менее упорядочена, на что указывает больший вклад участков с межслоевым расстоянием более 0,40 нм. С этой точки зрения образец К354 приближен к П145, однако в отличие от последнего различия между К354 и образцами П278-Э и Т900 выражены в несколько меньшей степени.

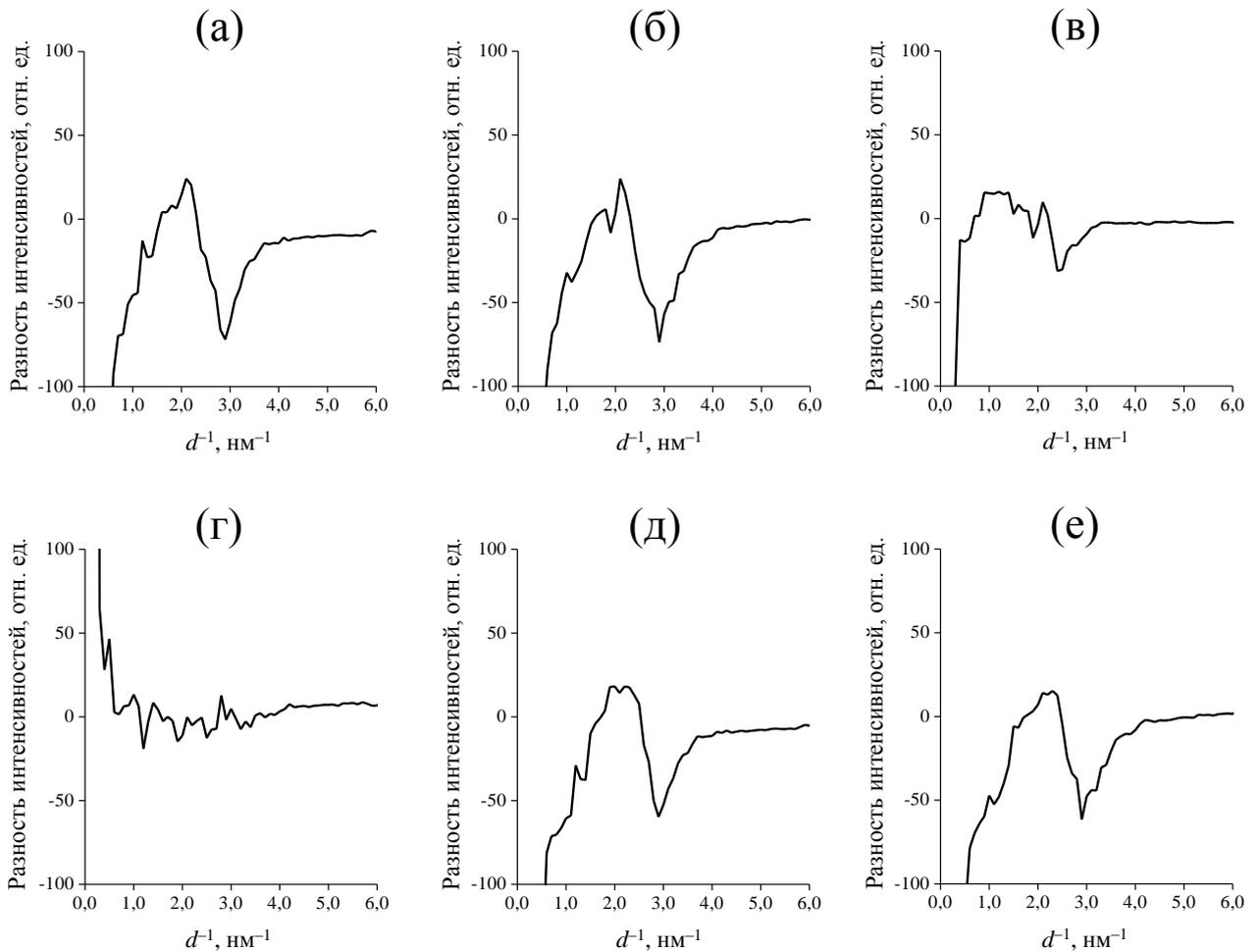


Рисунок 34 – Разностные кривые, полученные при вычитании профилей радиальной интенсивности контраста, приведённых на рисунке 33: профиля П278-Э из профиля П145 (а), профиля Т900 из профиля П145 (б), профиля К354 из профиля П145 (в), профиля Т900 из профиля П278-Э (г), профиля П278-Э из профиля К354 (д), профиля Т900 из профиля К354 (е)

Как было указано выше (см. раздел 1.2.2), длина, кривизна и плотность упаковки графеновых слоёв, слагающих кристаллиты углеродных наноглобул, играют важную роль в формировании лигандных свойств поверхности НГУ. В частности, по данным работы П. А. Симонова с соавторами [128] «лигандная сила» центров A_2 углеродной поверхности, которая характеризуется константой адсорбции хлоридных комплексов палладия(II), связана зависимостью (1) с микроструктурными параметрами углеродного носителя: расстоянием между графеновыми слоями d_{002} , протяжённостью кристаллитов L_a и степенью трёхмерной упорядоченности g .

3.1.4 Исследование сорбционными методами

Определение величины абсорбции ДБФ ($A_{\text{ДБФ}}$) для изучаемых образцов НГУ позволило оценить их структурность, которая характеризует пространственное строение и плотность

упаковки агрегатов углеродных наноглобул. Установлено (таблица 11), что образцы НГУ существенно различаются по указанному параметру. Для НГУ печных марок П145 и П278-Э получены высокие значения $A_{дбф}$, что свидетельствует об их повышенной структурности, то есть у данных образцов (особенно П278-Э) упаковка наноглобул в агрегаты имеет наиболее разветвлённый характер. Канальная разновидность К354, несмотря на близкие к печным маркам размеры углеродных наноглобул, характеризуется заметно более низкой величиной $A_{дбф}$. Наименьшей структурностью обладает термическая разновидность Т900, что следовало ожидать для НГУ, состоящего из крупных одиночных или малоагрегированных наноглобул (см. рисунок 32в).

Пористая структура образцов НГУ была изучена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы, полученные для образцов печных разновидностей П145 и П278-Э (рисунок 35а, б), а также для канальной разновидности К354 (рисунок 35г), согласно классификации IUPAC [469] относятся к типу IVa с петлёй капиллярно-конденсационного гистерезиса типа H1, который характерен для материалов, состоящих из агрегированных глобул и обладающих системой мезопор. Изотерма для образца термической разновидности Т900 (рисунок 35в) по своему виду приближается к типу II (гистерезис отсутствует), который наблюдается при полимолекулярной адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах.

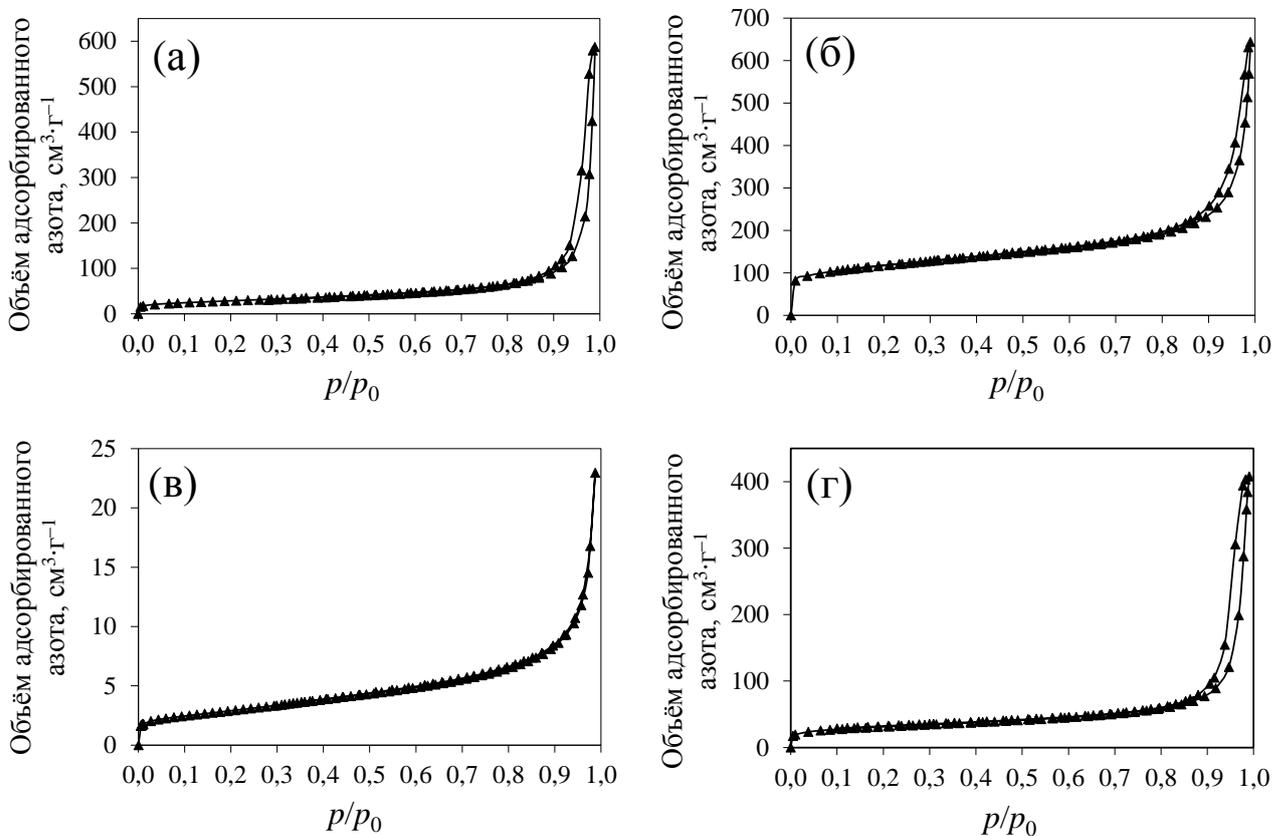


Рисунок 35 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при температуре $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образцов НГУ марок П145 (а), П278-Э (б), Т900 (в) и К354 (г)

Анализ данных низкотемпературной адсорбции-десорбции азота позволил определить для образцов НГУ такие параметры пористой структуры, как удельная площадь поверхности по БЭТ $S_{\text{БЭТ}}$, суммарный удельный объём пор V_{Σ} и средний диаметр пор $d_{\text{п}}$ (таблица 12). Среди исследованных образцов термическая разновидность Т900 характеризуется очень низкими значениями удельной площади поверхности ($10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и суммарного объёма пор ($0,04 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Остальные образцы НГУ обладают развитой пористой структурой. Основное различие между печными разновидностями П145 и П278-Э заключается в значительно меньшей величине удельной площади поверхности образца П145 при большем среднем диаметре пор. Канальная разновидность К354 по указанным текстурным характеристикам довольно близка к печной П145.

Таблица 12 – Параметры пористой структуры образцов НГУ по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

НГУ	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \text{ } ^{1)}$	$S_{\text{внеш}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \text{ } ^{2)}$	$K_{\text{ш}} \text{ } ^{3)}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \text{ } ^{4)}$	$V_{\mu}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \text{ } ^{5)}$	$d_{\text{п}}, \text{ нм} \text{ } ^{6)}$
П145	103	94	1,1	0,91	0,004	35,3
П278-Э	415	237	1,8	1,00	0,079	9,6
Т900	10	10	1,0	0,04	0	16,0
К354	110	76	1,4	0,63	0,015	22,9

¹⁾ Удельная площадь поверхности по методу БЭТ (при $p/p_0 = 0,05-0,25$).
²⁾ Удельная площадь внешней поверхности по данным сравнительного t -метода де Бура – Липпенса.
³⁾ Коэффициент шероховатости, рассчитанный по формуле (24).
⁴⁾ Суммарный удельный объём пор (при $p/p_0 = 0,990$).
⁵⁾ Удельный объём микропор по данным сравнительного t -метода де Бура – Липпенса.
⁶⁾ Средний диаметр пор, рассчитанный по формуле (23).

О микропористости изученных образцов НГУ позволяет судить величина удельного объёма микропор V_{μ} (размером менее 2 нм) по данным сравнительного t -метода, а также так называемый коэффициент шероховатости $K_{\text{ш}}$ [95, 428, 429]. В целом, как видно из данных таблицы 12, у всех образцов НГУ доля микропор от общей пористости довольно низка (менее 8 %), но при этом образцы заметно различаются между собой по значениям V_{μ} и $K_{\text{ш}}$. У термической разновидности НГУ марки Т900, полученной неокислительным пиролизом природного газа, микропоры отсутствуют, и поверхность наноглобул является «гладкой» ($K_{\text{ш}} = 1,0$). Для печных и канальной разновидностей НГУ, производимых в условиях окислительного пиролиза углеводородов, поверхность наноглобул заметно более «шероховата» ($K_{\text{ш}} > 1$). Среди изученных образцов печная разновидность П278-Э и канальная К354 имеют наиболее «шероховатую» поверхность, что связано с особенностями получения данных марок НГУ. При производстве печной электропроводной марки П278-Э (в отличие от печной марки

П145) с целью достижения заданной для неё величины удельного электросопротивления сформированные при пиролизе частицы НГУ дополнительно подвергают частичной газификации кислородсодержащим газом при температуре ~ 1500 °С, а затем аэрозоль охлаждают водой до температуры в диапазоне 800–1100 °С, при которой происходит газификация углерода ($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$) и, как следствие, у углеродной поверхности формируется «шероховатый» рельеф [461, 462]. Канальная разновидность К354 производится при неполном сгорании природного газа в диффузионном пламени, причём свежесформированные углеродные частицы подвергаются обгару, в результате чего на их поверхности возрастает число дефектных участков [55, 429, 470].

«Шероховатый» рельеф поверхности углеродных наноглобул обусловлен, например, наличием на ней «выступов», образованных боковыми гранями (краями) кристаллитов, и щелевых «впадин», возникающих между соседними кристаллитами. При получении катализаторов Pd/НГУ такие участки углеродной поверхности вполне могут выступать как центры сильной и необратимой адсорбции соединений палладия (типов III и IV согласно модели Шрёдера или типов A_2 и A_3 согласно модели Симонова; см. выше рисунки 15 и 17). Кроме того, как отмечалось выше, с «шероховатостями» углеродной поверхности и поверхностными ступеньками связывают центры A_R , на которых происходит самопроизвольное восстановление адсорбированных соединений палладия(II). Содержание центров координационного связывания хлоридных комплексов палладия (A_π -центров) можно количественно оценить по полученным значениям $S_{БЭТ}$ и V_μ , используя соотношения (9) и (10), приведённые выше в разделе 1.3.2.3 (стр. 54). Результаты такой оценки для изученных в настоящей работе образцов НГУ представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Вычисленные по формулам (9) и (10) значения содержания A_π -центров для изученных разновидностей НГУ

НГУ	Содержание A_π -центров, ммоль·г ⁻¹		
	A_1	A_2	A_3
П145	0,131	0,109	0,001
П278-Э	0,527	0,440	0,018
Т900	0,0085 ¹⁾	0,0027 ¹⁾	0,0001 ¹⁾
К354	0,140	0,117	0,003

¹⁾ По данным работы [252].

Видно, что у разновидностей, полученных в условиях окислительного пиролиза (особенно у марки П278-Э), поверхность характеризуется повышенным содержанием A_π -

центров, среди которых высока доля центров сильной и необратимой адсорбции (в сумме до 46 %). У термической разновидности Т900 содержание A_{π} -центров на порядок меньше, а её «гладкая» поверхность более однородна по типу адсорбционных центров, в качестве которых выступают главным образом слабые центры A_1 (около 75 %). Принимая во внимание полученные данные, в дальнейшем при синтезе катализаторов Pd/НГУ следует ожидать заметных различий, например, между носителями П278-Э и Т900 с точки зрения влияния на характер связывания соединения-предшественника палладия с углеродной поверхностью и на условия формирования частиц палладия в процессе дальнейшей восстановительной обработки.

3.1.5 Исследование методами инфракрасной спектроскопии и титрования по Бёму

Как было указано выше, поверхность углеродных наноглобул характеризуется наличием кислородсодержащих групп, различающихся по составу и кислотно-основным свойствам (см. раздел 1.2.3, рисунок 11а). В настоящей работе идентификация этих групп в выбранных образцах НГУ выполнена методом ИК-спектроскопии. В полученных ИК-спектрах (рисунок 36) полосы поглощения в области волновых чисел $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям С–О–С в эфирных и лактонных структурах, а также, возможно, валентным колебаниям связи С–ОН в карбоксильных группах. Полосы поглощения с максимумами при 1044 и 1134 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей С–О в фенольных и спиртовых фрагментах. Широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1570 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связей С=C (пульсационные колебания углеродного скелета) в полиароматических структурах. В этой же области ($1550\text{--}1680\text{ см}^{-1}$) проявляются валентные колебания связей С=О хинонных групп.

Полученные в работе данные ИК-спектроскопии не могли быть использованы для определения содержания идентифицированных групп, поскольку, как было указано выше, при подготовке образцов к регистрации спектров не представлялось возможным контролировать толщину слоя, значение которой необходимо для расчёта коэффициентов экстинкции. Тем не менее, несмотря на это, из сопоставления ИК-спектров видно, что образцы НГУ различаются между собой по соотношению интенсивностей полос поглощения. Так, печная разновидность П278-Э (рисунок 36, спектр 2) и особенно канальная К354 (рисунок 36, спектр 4) характеризуются наибольшей интенсивностью полос поглощения в области $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о повышенной концентрации в указанных образцах кислородсодержащих групп, соответствующих этим полосам поглощения (например, фенольных). Кроме того, в ИК-спектре канальной разновидности К354, в отличие от остальных изученных образцов НГУ,

проявляется также полоса поглощения при 1726 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ в составе карбоксильных, лактонных и кетонных групп.

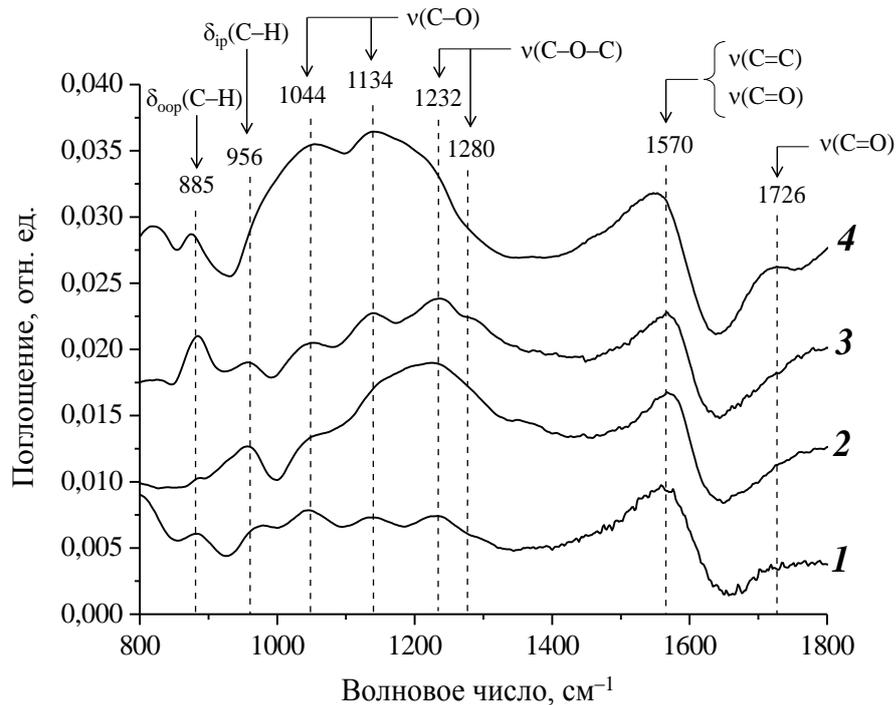


Рисунок 36 – ИК-спектры поглощения образцов НГУ: **1** – П145, **2** – П278-Э, **3** – Т900, **4** – К354; δ_{ip} и δ_{oop} – соответственно плоскостные (англ. *in-plane*) и внеплоскостные (англ. *out-of-plane*) деформационные колебания связей, ν – валентные колебания связей

Оценить концентрацию функциональных групп кислотного характера в образцах НГУ позволило применение метода Бёма – обратного кислотно-основного титрования водных суспензий при использовании оснований различной силы. С помощью данного метода было установлено, что в образцах П278-Э и К354 повышена концентрация фенольных, лактонных и карбоксильных групп (таблица 14)¹⁾. Так, печная разновидность П278-Э содержит почти в 2 раза больше этих групп, чем термическая Т900, а канальная марка К354 среди изученных образцов НГУ характеризуется наибольшей их концентрацией ($0,209\text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$), причём обращает на себя внимание повышенное содержание в образце К354 карбоксильных и лактонных групп (примерно в 5 раз выше по сравнению с образцами печных разновидностей), что подтверждается данными ИК-спектроскопии: проявлением в ИК-спектре образца К354

¹⁾ 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 (см., например, работы [471–475]). На основе полученных концентраций могут быть вычислены значения так называемой поверхностной плотности (англ. *surface density*) N определяемых групп, то есть их среднего количества на поверхности площадью 1 нм^2 (таблица 14). Однако при дальнейшем сопоставлении образцов катализаторов значение имеет отношение количества кислородсодержащих групп поверхности носителя к количеству нанесённого палладия, поскольку в зависимости от химического состава углеродной поверхности это отношение и определяет природу мест локализации палладия.

полосы поглощения с максимумом при 1726 см^{-1} и отсутствием выраженного максимума этой полосы в ИК-спектрах других разновидностей НГУ (рисунок 36).

Таблица 14 – Концентрация карбоксильных, лактонных и фенольных групп на поверхности образцов НГУ по данным титрования методом Бёма

НГУ	$C_{\text{КГ}}, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ($N_{\text{КГ}}$, число групп / нм^2)	$C_{\text{ЛГ}}, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ($N_{\text{ЛГ}}$, число групп / нм^2)	$C_{\text{ФГ}}, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ($N_{\text{ФГ}}$, число групп / нм^2)
П145	0,012 (0,07)	0,017 (0,10)	0,052 (0,30)
П278-Э	0,016 (0,02)	0,016 (0,02)	0,055 (0,08)
Т900	0,014 (0,84)	0,008 (0,48)	0,018 (1,08)
К354	0,074 (0,40)	0,080 (0,44)	0,055 (0,30)

Примечание – Приведённые в скобках значения среднего количества групп на площади 1 нм^2 (поверхностная плотность) вычислены с учётом величины $S_{\text{БЭТ}}$ для исследованных образцов (см. таблицу 12).

Таким образом, выбранные разновидности НГУ при одинаковом качественном составе кислородсодержащих групп заметно различаются по их концентрации, что согласуется с данными литературы [14–16] и обусловлено различиями в условиях получения этих разновидностей НГУ. Так, термическая марка Т900 производится в условиях неокислительного пиролиза природного газа и поэтому характеризуется самой низкой среди изученных образцов концентрацией кислородсодержащих групп. Для печных разновидностей НГУ, получаемых окислительным пиролизом углеводородов, концентрация кислородсодержащих групп более высокая. Кроме того, печную марку П278-Э и канальную К354, как было указано выше, производят в условиях повышенного времени контакта с окислителем (кислородом воздуха), в результате чего происходит обгар поверхностных слоёв свежеобразованных углеродных наноглобул, и их поверхность обогащается кислородсодержащими группами.

Различия образцов НГУ в концентрации этих групп в дальнейшем могут стать причиной того, что получаемые на их основе катализаторы Pd/НГУ будут отличаться друг от друга, например, дисперсностью нанесённых частиц палладия, поскольку, как известно (см. раздел 1.3.2.3), кислородсодержащие группы углеродной поверхности, хотя прямо и не участвуют в закреплении хлоридного предшественника палладия, однако определяют устойчивость закреплённых соединений палладия и, тем самым, влияют на характер их взаимодействия с углеродной поверхностью и процессы формирования из них частиц металлического палладия.

3.1.6 Исследование образцов наноглобулярного углерода, подвергнутых термическому воздействию

В связи с вышеизложенным представлялось целесообразным для одной из разновидностей НГУ исследовать влияние термической обработки в инертной атмосфере на концентрацию кислородсодержащих групп, а также установить, вызывает ли такая обработка структурные изменения. Для этого был выбран канальный НГУ К354, как наиболее богатый кислородсодержащими группами. Термическая обработка образцов К354 проведена в трубчатой печи в потоке аргона при температурах 300, 500, 700 и 900 °С в течение 6 часов. Полученные образцы далее обозначены как К354- t , где t – температура обработки, °С. Изучение образцов К354- t комплексом методов позволило выявить существенное влияние, которое оказывает данная высокотемпературная обработка на состав функционального покрова поверхности НГУ. Согласно данным ИК-спектроскопии (рисунок 37) термическая обработка уже при температуре 300 °С привела к заметному уменьшению интенсивности поглощения в области 950–1350 см^{-1} , в которой проявляются валентные колебания связей С–О эфирных, спиртовых, фенольных и лактонных структур. Однако наибольшие изменения в составе функционального покрова углеродной поверхности по данным ИК-спектроскопии происходили в результате обработки К354 при температурах 700 и 900 °С. В ИК-спектрах соответствующих образцов К354-700 и К354-900 (рисунок 37, спектры 4 и 5) можно отметить довольно низкую интенсивность поглощения в указанной выше области волновых чисел и, кроме того, в области с максимумом при 1553 см^{-1} , в которой проявляются валентные колебания связи С=О в хинонных структурах, а также отсутствие выраженного максимума полосы поглощения при 1726 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям С=О в карбоксильных, лактонных и кетонных группах.

Проявляемое в ИК-спектрах образцов К354 снижение интенсивности полос поглощения в результате термической обработки обусловлено, очевидно, уменьшением концентрации кислородсодержащих групп по причине их деструкции при повышенной температуре. По данным количественного анализа содержание кислорода в составе функциональных групп образца К354¹⁾ при его термической обработке существенно снижалось, причём наибольшая потеря кислорода происходила в диапазоне температур 500–700 °С (рисунок 38а). Содержание кислорода в образце, подвергнутом обработке при температуре 900 °С (К354-900), составило 0,66 мас. %, что почти в 10 раз меньше, чем в исходном образце К354.

¹⁾ Поскольку по современным представлениям о механизме образования НГУ при разложении углеводородов в газовой фазе (см. раздел 1.2.1) кислород отсутствует в объёме углеродных наноглобул, то его содержание, определяемое при полном пиролизе образца, можно принять соответствующим концентрации всех кислородсодержащих групп поверхности НГУ.

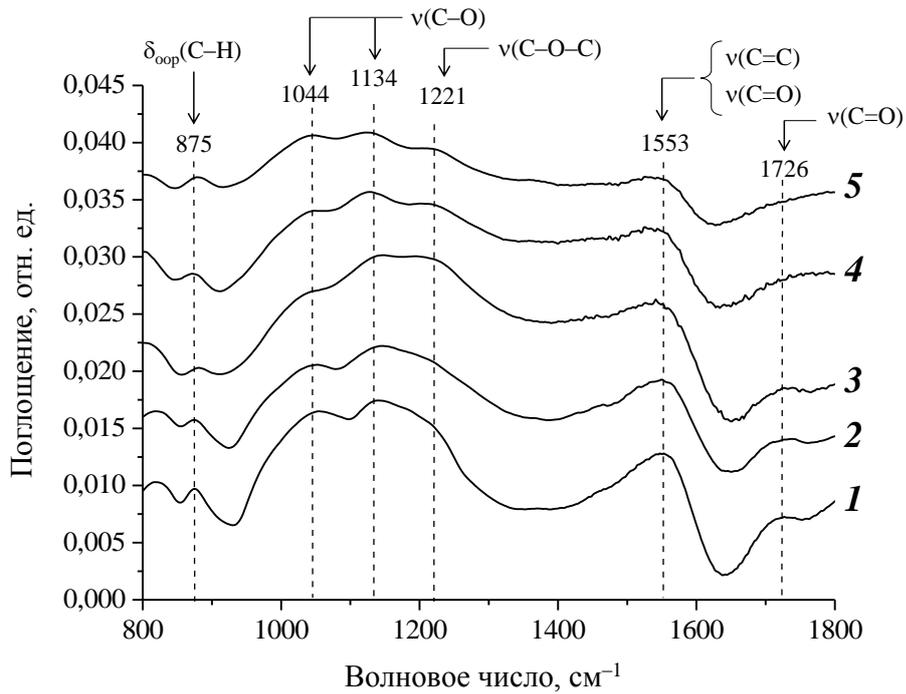


Рисунок 37 – ИК-спектры поглощения образцов К354, подвергнутых термической обработке в потоке аргона при различных температурах: **1** – исходный образец К354, **2** – К354-300, **3** – К354-500, **4** – К354-700, **5** – К354-900; $\delta_{\text{оор}}$ – внеплоскостные (англ. *out-of-plane*) деформационные колебания связей, ν – валентные колебания связей

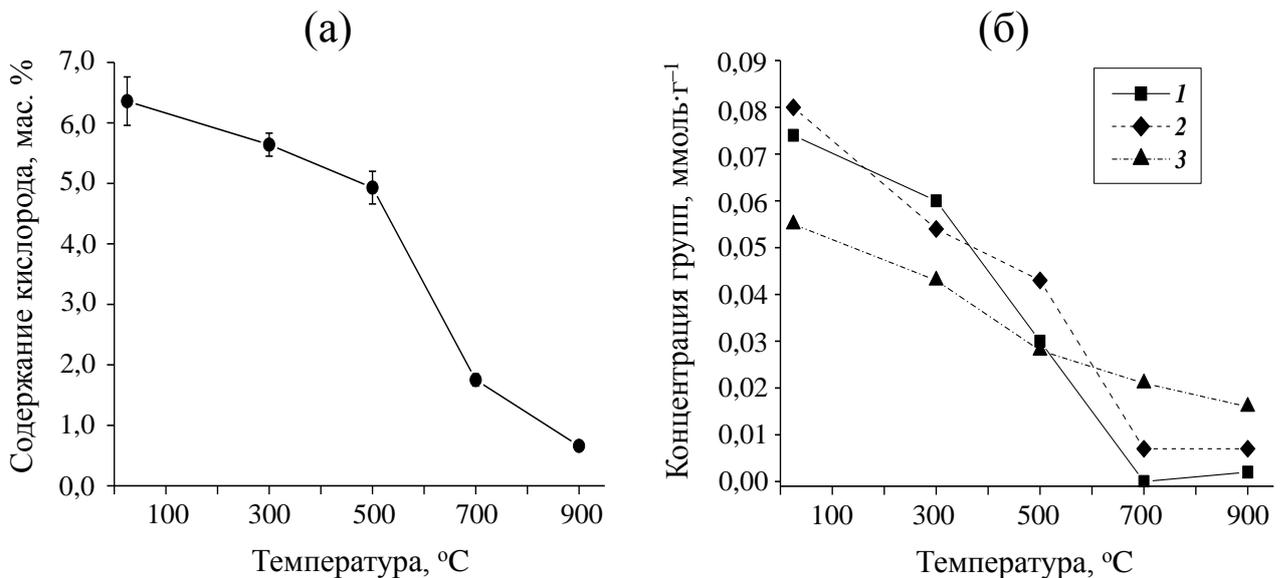


Рисунок 38 – Изменение содержания кислорода по данным элементного анализа (а), а также карбоксильных (**1**), лактонных (**2**) и фенольных групп (**3**) по данным метода Бёма (б) в НГУ марки К354 в зависимости от температуры обработки в аргоне

На рисунке 38б приведены результаты определения методом Бёма концентрации карбоксильных, лактонных и фенольных групп в образцах К354¹⁾. Как видно, при термической обработке концентрация этих групп снижалась во всём диапазоне температур. При этом потеря карбоксильных и лактонных групп наиболее выражена при температурах до 700 °С, и в образцах К354-700 и К354-900 были обнаружены лишь следы этих групп. Фенольные группы оказались более устойчивыми: их концентрация плавно уменьшалась с возрастанием температуры обработки, но даже при 900 °С полной потери этих групп не происходило, и их содержание в образце К354-900 было заметно более высоким по сравнению с лактонными и карбоксильными группами. Полученный результат в целом согласуется с известными данными о различной термической стабильности кислородсодержащих групп в углеродных материалах. Согласно этим данным, карбоксильные и лактонные группы наименее термостабильны и их декарбоксилирование происходит соответственно при 100–400 и 190–650 °С, а декарбонилирование фенольных групп завершается при более высоких температурах [2, 251, 476]. Наиболее термостабильными группами, которые не разрушаются при температурах до 900 °С, являются карбонильные, в том числе, хинонные структуры.

В работе Х. А. Менендес (J. A. Menéndez) с соавторами [477] при изучении активных углей, подвергнутых высокотемпературной обработке в среде азота, было показано, что в результате термической деструкции кислородсодержащих групп на краях углеродных кристаллитов образуются радикальные центры различной природы (схема 7), которые обладают очень высокой реакционной способностью и легко связывают кислород воздуха уже при комнатной температуре с образованием хромоновых или пиронных структур (см. рисунок 11а). В настоящей работе образцы НГУ, подвергнутые термической обработке, перед дальнейшими исследованиями находились некоторое время в контакте с воздухом. Однако, как видно из полученных результатов (рисунки 37, 38), изменения в составе функционального покрова, произошедшие при высокотемпературной обработке, оказались необратимыми. Иными словами, формирование «новых» кислородсодержащих групп при связывании кислорода воздуха радикальными центрами, которые образовались на поверхности НГУ при термообработке, не обеспечило восстановление исходного состава групп.

¹⁾ Простой расчёт показывает, что суммарное содержание кислорода в составе указанных групп по данным титрования гораздо меньше, чем его содержание, определяемое с помощью элементного анализа при полном пиролизе образцов. Это обусловлено высокой концентрацией в образцах К354 других кислородсодержащих групп (например, хинонных, эфирных, пиронных, хромоновых), которые не были определены при кислотно-основном титровании методом Бёма, но вносили большой вклад в результаты элементного анализа.

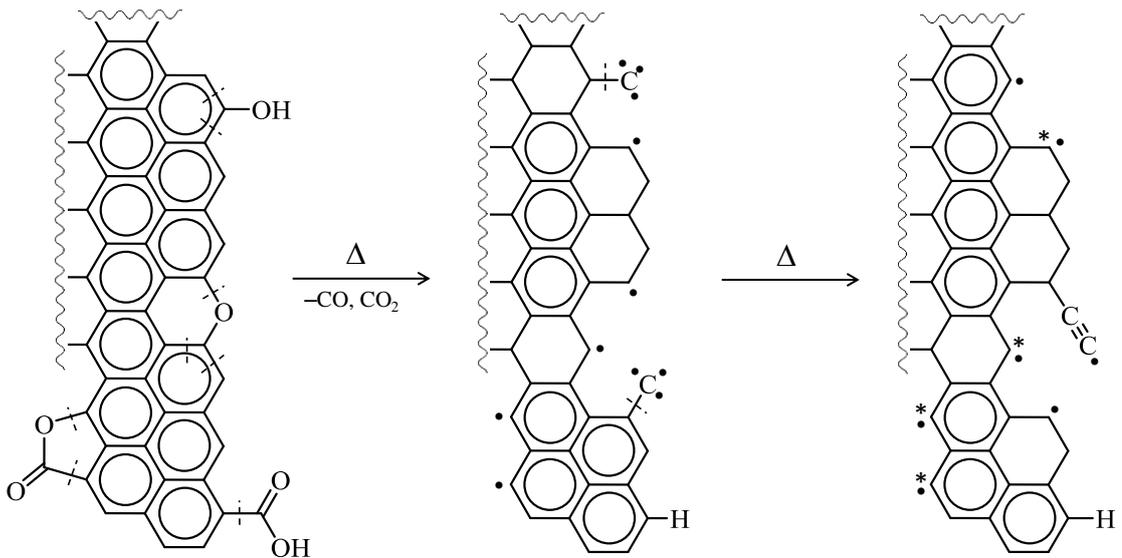


Схема 7 – Предполагаемый механизм образования радикальных центров на краевых фрагментах углеродной поверхности при деструкции кислородсодержащих групп, протекающей в ходе термической обработки в инертной атмосфере (• – неспаренный электрон атома углерода, * – локализованный π -электрон); по данным работы [477]

Влияние термической обработки на природу и содержание в образце К354 парамагнитных (в том числе радикальных) центров было изучено методом ЭПР-спектроскопии. Согласно полученным результатам, ЭПР-спектр исходного образца К354 (рисунок 39, спектр 1) состоит из трёх компонентов с близкими значениями g -факторов и различной шириной линии (таблица 15). Для двух из них, которые обозначены как ПЦ-С1 и ПЦ-С2, g -фактор близок к g -фактору свободного электрона (2,00232), и их, в соответствии с ранее проведёнными исследованиями [478, 479], можно отнести к парамагнитным центрам, локализованным на атомах углерода с оборванными связями и имеющим в ближайшем окружении атомы углерода (рисунок 40а). Различие в ширине линии для соответствующих сигналов связано с тем, что эти парамагнитные центры, по-видимому, различаются координационным числом ближайшего окружения. Сигнал третьего компонента может быть отнесён к парамагнитным центрам (обозначены как ПЦ-О), которые локализованы на атомах углерода, имеющих в ближайшем окружении атомы кислорода (рисунок 40б). Взаимодействие с атомами кислорода приводит к уширению линии и увеличению g -фактора [479].

Термическая обработка образца К354 при температуре 300 °С привела к некоторому снижению суммарного содержания парамагнитных центров, но почти не повлияла на вид ЭПР-спектра и соотношение указанных типов парамагнитных центров (рисунок 39, спектр 2; таблица 15). Для образца, подвергнутого термической обработке при 500 °С, относительная интенсивность линии, соответствующей центрам ПЦ-О, иными словами доля этих центров, уменьшилась более чем в 4 раза (рисунок 39, спектр 3; таблица 15), что обусловлено потерей

кислорода при термической деструкции кислородсодержащих фрагментов. Причём возникли парамагнитные центры другого типа (обозначены как ПЦ-С3), которые, принимая во внимание данные работ [478, 479], можно отнести к неспаренным электронам, локализованным на атомах углерода вблизи дефектов графеновых слоёв, например, вакансий (рисунок 40в).

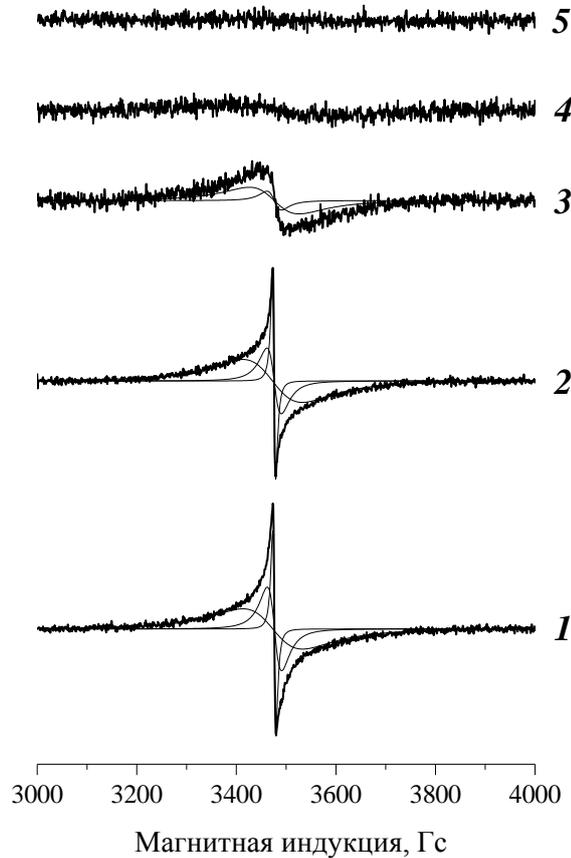


Рисунок 39 – ЭПР-спектры образцов К354, предварительно подвергнутых термической обработке в потоке аргона при различных температурах: *1* – исходный образец К354, *2* – К354-300, *3* – К354-500, *4* – К354-700, *5* – К354-900; для спектров *1–3* показаны компоненты, заданные функцией Лоренца (первая производная) и аппроксимирующие экспериментальные контуры

Дальнейшее повышение температуры обработки до 700 °С вызвало более существенные изменения ЭПР-спектра (рисунок 39, спектр *4*): сигналы, соответствующие центрам ПЦ-С1, ПЦ-С2, ПЦ-О и ПЦ-С3, исчезли, а вместо них появился широкий сигнал, который обычно наблюдается в ЭПР-спектрах разупорядоченных углеродных материалов [478]. Снижение интенсивности сигнала и уменьшение содержания парамагнитных центров (таблица 15) свидетельствуют о дальнейших структурных изменениях, включая отжиг дефектов, происходящих с повышением температуры обработки. Спектр образца, подвергнутого обработке при температуре 900 °С, характеризуется отсутствием ЭПР-сигнала (рисунок 39, спектр *5*). По-видимому, в этом случае в ходе обработки уже начинались процессы упорядочения структуры углеродного материала, однако указанная температура была недостаточно высокой для того,

чтобы при этом формировались протяжённые графеновые слои и фаза графита, иначе в ЭПР-спектре наблюдался бы сигнал, соответствующий проводящим электронам [480]. Подобные результаты получены ранее [482] при изучении методом ЭПР-спектроскопии образцов нефтяного кокса, подвергнутых термической обработке при температурах 480–2800 °С.

Таблица 15 – Результаты анализа ЭПР-спектров образцов К354, подвергнутых термической обработке в потоке аргона при различных температурах

Образец	$C_{\text{ПЦ}}, 10^{19} \text{ спин}\cdot\text{г}^{-1}$ ¹⁾	Параметры компонентов ЭПР-спектров			
		g -фактор	$\Delta B_{\text{max}}, \text{ Гс}$ ²⁾	$I_{\text{отн}}, \%$ ³⁾	Отнесение
К354	8,5	2,0024	7	2	ПЦ-С1
		2,0023	29	14	ПЦ-С2
		2,0040	120	84	ПЦ-О
К354-300	6,8	2,0024	7	2	ПЦ-С1
		2,0023	29	11	ПЦ-С2
		2,0040	120	87	ПЦ-О
К354-500	7,8	2,0023	29	6	ПЦ-С2
		2,0040	120	20	ПЦ-О
		2,0020	100	74	ПЦ-С3
К354-700	3,0	2,0015	200	100	ПЦ-С3'
К354-900	– ⁴⁾	–	–	–	–

¹⁾ Содержание парамагнитных центров.
²⁾ Ширина линии, соответствующая расстоянию по полю между экстремумами на кривой.
³⁾ Относительная интенсивность линии.
⁴⁾ ЭПР-сигнал отсутствует из-за низкого содержания парамагнитных центров в образце ($C_{\text{ПЦ}} < 10^{15} \text{ спин}\cdot\text{г}^{-1}$) или их экранирования и уширения линий до значений $>1000 \text{ Гс}$.

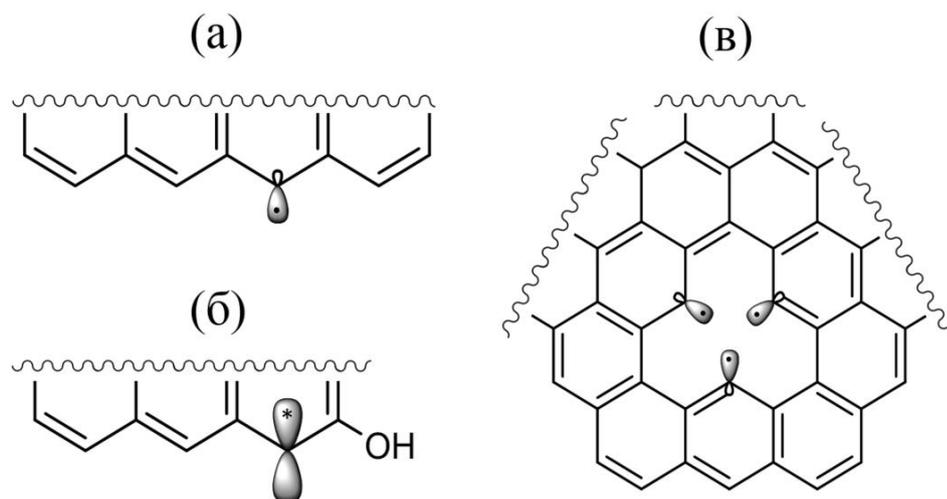


Рисунок 40 – Места локализации неспаренных электронов на фрагментах графенового слоя, которым предположительно (следуя работам [480, 481]) соответствуют парамагнитные центры ПЦ-С1 и ПЦ-С2 (а), ПЦ-О (б), ПЦ-С3 (в)

Таким образом, термическая обработка канальной разновидности НГУ приводит как к удалению кислородсодержащих групп, так и к уменьшению содержания детектируемых парамагнитных центров с изменением соотношения их типов. Следует отметить, что по данным рентгеновской дифрактометрии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ПЭМ (включая цифровую обработку изображений) термическое воздействие даже при температуре 900 °С почти не повлияло на структурные характеристики НГУ. Это согласуется с литературными данными [55, 483], 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. В то же время изменение мест локализации электронов в ходе термической обработки НГУ (с одиночного атома углерода на углеродный кластер) может оказать влияние на восстановительные свойства углеродных наноглобул, связанные с количеством находящихся на углеродной поверхности центров A_R и их восстановительным потенциалом.

3.2 Влияние структуры и физико-химических свойств наноглобулярного углерода, задаваемых условиями его получения и постобработок, на формирование наночастиц палладия в катализаторах Pd/НГУ

Для получения катализаторов Pd/НГУ палладий был нанесён на выбранные разновидности НГУ при их пропитке разбавленными водными растворами $H_2[PdCl_4]$. Перед дальнейшим изучением полученные образцы были высушены в воздушной атмосфере при температуре 120 °С. Принимая во внимание данные работ [177, 228], можно полагать, что в условиях пропитки, использованных в настоящей работе, закрепление хлоридного предшественника палладия на поверхности образцов НГУ происходило по координационному механизму по реакциям (7) и (8), то есть через образование π -комплексов хлорида Pd^{II} с фрагментами поверхности углеродных наноглобул, содержащими C=C-связи (A_π -центрами): гексагонами базальных граней, краями боковых граней и дефектными структурами поверхности ГПК. Действительно, использованные условия нанесения (низкая температура, избыток HCl, присутствие кислорода атмосферы) и физико-химическое состояние носителей (малый размер зерна, низкая доля микропор, наличие кислородсодержащих функциональных групп) снижали возможность реализации окислительно-восстановительного механизма, при котором происходит восстановление хлоридного предшественника «электронным газом» углеродных кристаллитов на центрах A_R . Однако полностью исключить закрепление палладия по этому механизму, по-видимому, нельзя,

особенно для разновидностей НГУ с выраженной «шероховатостью» поверхности (П278-Э, К354).

Согласно данным работ [177, 228] закреплённые на углеродной поверхности π -комплексы при дальнейшей сушке формируют кластеры состава $(\text{PdCl}_2)_n$. Для полного восстановления этих кластеров водородом



необходимое по стехиометрии его количество равно количеству нанесённого палладия, то есть $n_{\text{H}_2} : n_{\text{Pd}} = 1$. Очевидно, что это отношение справедливо и при восстановлении гидролизованых форм хлоридных комплексов, которые присутствуют в пропиточном растворе $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, а также образуются после нанесения хлоридного предшественника в условиях сушки при повышенной температуре (см. раздел 1.3.2.1).

В настоящей работе с целью определения температурных условий, в которых нанесённые на углеродные носители хлоридные комплексы палладия полностью восстанавливаются молекулярным водородом, высушенные образцы были изучены методом ТПВ. Согласно полученным результатам, для образцов с содержанием 1 мас. % палладия поглощение водорода завершается при температурах ниже 300 °С, однако в зависимости от разновидности НГУ, использованной в качестве носителя, характер поглощения водорода оказывается различным (рисунок 41, таблица 16). Для образца на основе носителя Т900 поглощение водорода происходит в узком диапазоне температур с максимумом при 98 °С, причём количество поглощённого водорода близко стехиометрическому. Профили ТПВ образцов, приготовленных с использованием печных разновидностей П145 и П278-Э, содержат заметно более широкие пики поглощения водорода, максимумы которых сдвинуты в область повышенных температур (120 и 139 °С), а количество поглощённого водорода для этих образцов превышает стехиометрическое в 3 раза. Для образца на основе канальной разновидности К354 поглощение водорода происходит в ещё более широком температурном диапазоне, причём количество поглощённого водорода в 4,5 раза превосходит необходимое по стехиометрии. Принимая во внимание отношение количества кислородсодержащих групп к количеству нанесённого палладия (таблица 16), можно полагать, что в ходе ТПВ образцов на основе печных и канальной разновидностей НГУ избыток поглощаемого водорода расходуется в реакциях гидрирования кислородсодержащих групп, которые интенсифицируются при повышенных температурах [484–486] и, по-видимому, катализируются свежесформированными наночастицами палладия. Нетрудно заметить, что избыток поглощённого водорода самый высокий для катализатора на основе канальной марки К354 – носителя с наибольшей концентрацией кислородсодержащих групп (наибольшим отношением их количества к количеству палладия). Кислородсодержащие группы,

различающиеся по составу и термической устойчивости, гидрируются, очевидно, при различной температуре, и этим обстоятельством (по крайней мере, отчасти) можно объяснить сложную форму профилей ТПВ и широкий температурный диапазон поглощения водорода особенно для образца 1 % Pd(ХК)/К354.

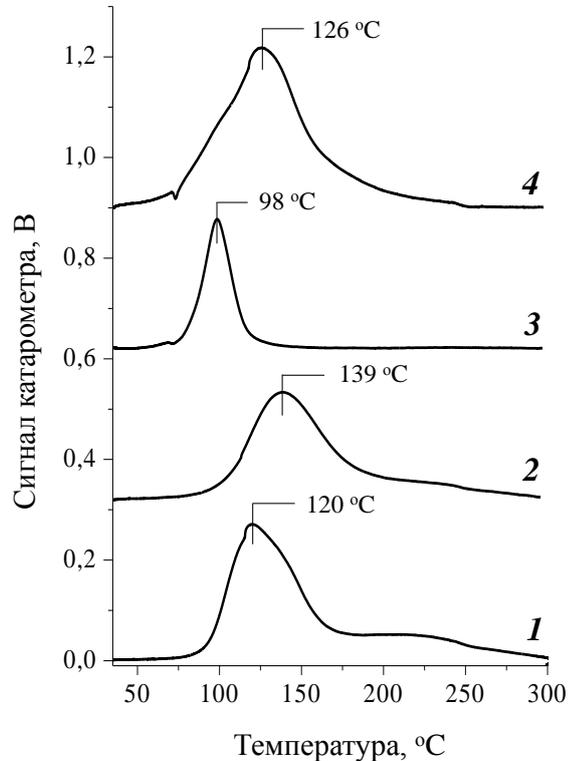


Рисунок 41 – Профили ТПВ образцов, полученных при нанесении хлоридного предшественника палладия на П145 (1), П278-Э (2), Т900 (3) и К354 (4) в количестве, соответствующем 1 мас. % Pd

Таблица 16 – Результаты изучения образцов 1 % Pd(ХК)/НГУ методами ТПВ, импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

Образец	w , мас. % ¹⁾	$n_{\text{O}}:n_{\text{Pd}}$ ²⁾	t_{max} , °С ³⁾	$n_{\text{H}_2}:n_{\text{Pd}}$ ⁴⁾	D_{Pd} ⁵⁾	$d_{\text{Pd, NM}}$ ⁶⁾	$\bar{d}_{\text{Pd, vs, NM}}$ ⁷⁾
1 % Pd(ХК)/П145	$1,06 \pm 0,01$	0,8	120	3,2	0,34	3,3	4,3
1 % Pd(ХК)/П278-Э	$1,02 \pm 0,01$	0,9	139	3,0	0,34	3,3	2,9
1 % Pd(ХК)/Т900	$1,00 \pm 0,01$	0,4	98	1,1	0,40	2,8	2,5
1 % Pd(ХК)/К354	$1,03 \pm 0,03$	2,2	126	4,5	0,24	4,6	2,3

¹⁾ Содержание палладия по данным АЭС-ИСП.

²⁾ Отношение количества кислородсодержащих групп в носителе по данным титрования по Бёму (см. таблицу 14) к количеству палладия в образце.

³⁾ Температура максимума поглощения водорода на профилях ТПВ.

⁴⁾ Отношение количества водорода, поглощённого в ходе ТПВ, к количеству палладия в образце.

⁵⁾ Дисперсность наночастиц палладия в восстановленных образцах, рассчитанная из данных хемосорбции СО по формуле (29).

⁶⁾ Кажущийся диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных хемосорбции СО по формуле (30).

⁷⁾ Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных ПЭМ по формуле (34).

Согласно данным ПЭМ все восстановленные катализаторы 1 % Pd(ХК)/П145, 1 % Pd(ХК)/П278-Э, 1 % Pd(ХК)/Т900 и 1 % Pd(ХК)/К354 содержат наночастицы металлического палладия, которые равномерно распределены по углеродной поверхности и не образуют плотных скоплений, а их форма близка к сферической (рисунок 42).

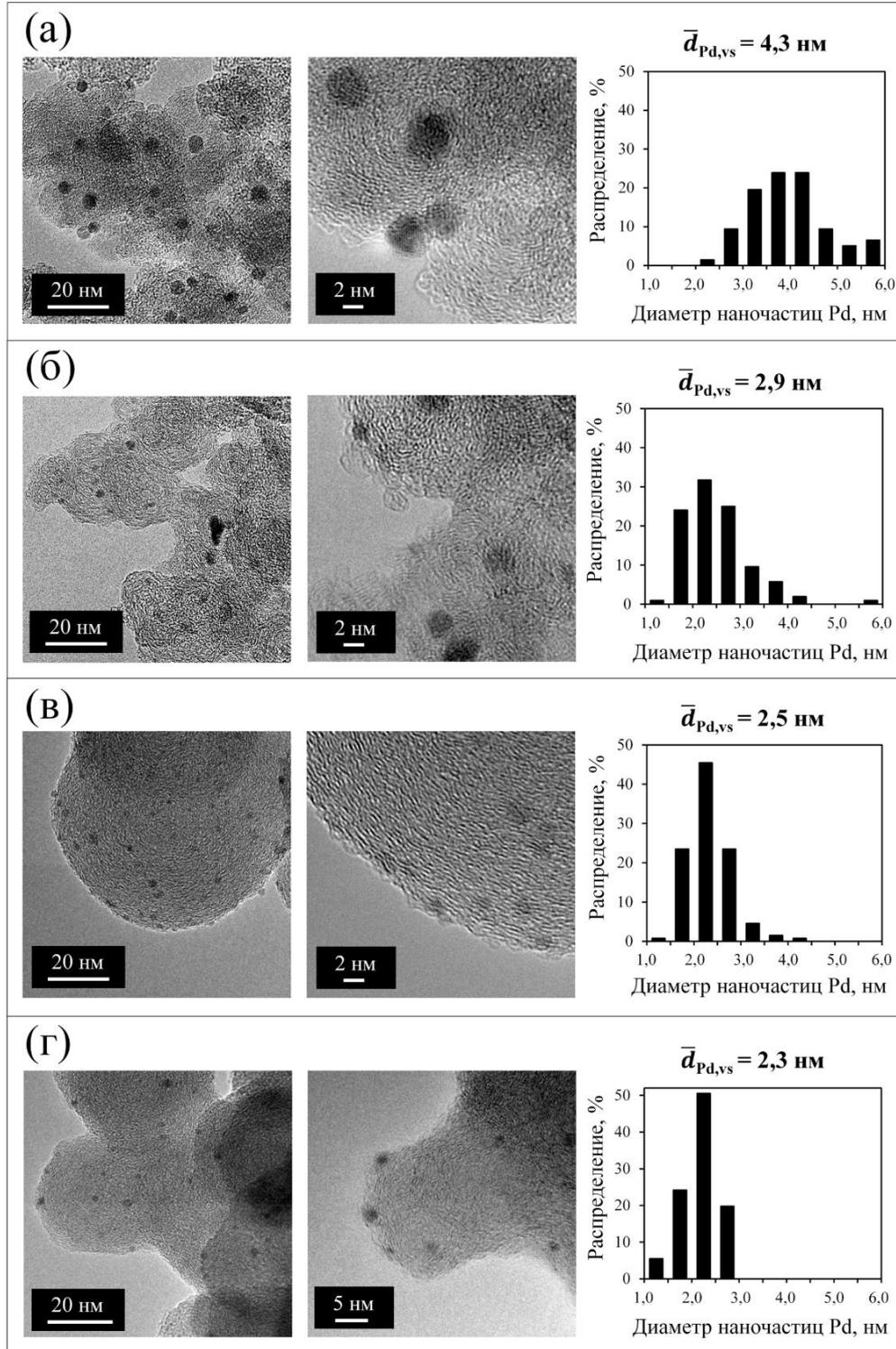


Рисунок 42 – Изображения ПЭМ при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения наночастиц палладия по размерам для восстановленных катализаторов 1 % Pd(ХК)/П145 (а), 1 % Pd(ХК)/П278-Э (б), 1 % Pd(ХК)/Т900 (в) и 1 % Pd(ХК)/К354 (г); $\bar{d}_{Pd,vs}$ – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный по формуле (34)

В то же время полученные образцы катализаторов заметно различаются между собой по среднему диаметру наночастиц палладия (таблица 16, рисунок 42). Образец, приготовленный с использованием носителя Т900, содержит наночастицы палладия со средним размером 2,5 нм и очень узким их распределением. В образце на основе канальной разновидности К354 наночастицы палладия также распределены в довольно узком диапазоне размеров с заметным преобладанием наночастиц, имеющих диаметр 2,0–2,3 нм. Для образцов на основе печных разновидностей П145 и П278-Э характерно более широкое распределение с повышенным вкладом крупных частиц размером до 6 нм. Согласно данным ПЭМ величина среднего диаметра наночастиц палладия $\bar{d}_{Pd,vs}$ возрастает в следующем порядке образцов: 1 % Pd(ХК)/К354 < 1 % Pd(ХК)/Т900 < 1 % Pd(ХК)/П278-Э < 1 % Pd(ХК)/П145.

Как видно из данных таблицы 16, между значениями d_{Pd} и $\bar{d}_{Pd,vs}$ имеются некоторые расхождения. Наиболее выражена эта разница в случае катализатора 1 % Pd(ХК)/К354, для которого d_{Pd} двукратно превышает $\bar{d}_{Pd,vs}$. Такое расхождение между результатами хемосорбционных измерений и ПЭМ часто объясняют блокировкой наночастиц Pd в микропорах углеродного носителя [229, 267]. Однако для изученных образцов из-за низкой доли микропор во всех выбранных разновидностях НГУ (см. таблицу 12) эти расхождения обусловлены либо эффектами взаимодействия в системе Pd–С, которые проявляются в ходе высокотемпературной восстановительной обработки и могут приводить к капсулированию наночастиц палладия аморфным углеродом [229, 277, 278], либо другими причинами, связанными не с природой изучаемых образцов, а с особенностями использованных подходов определения размеров наночастиц палладия [438], например, с ошибками измерений проекционных диаметров по снимкам ПЭМ при размытости краёв изображений наночастиц или с ограничениями модели, выбранной для расчётов по данным импульсной хемосорбции монооксида углерода.

Принимая во внимание данные о структуре и функциональных свойствах поверхности выбранных разновидностей НГУ, можно следующим образом объяснить выявленные различия образцов катализаторов в характере восстановления нанесённого хлоридного предшественника и в дисперсном состоянии формируемых наночастиц палладия. Как было указано выше (см. таблицу 13), у термической разновидности НГУ марки Т900 поверхность наноглобул довольно однородна по типу адсорбционных центров, в качестве которых выступают главным образом гексагоны базальных граней углеродных кристаллитов (слабые центры типа I по А. Шрёдеру, или типа A_1 по П. А. Симонову). Поэтому нанесённые на этот носитель комплексы палладия близки по своей устойчивости, восстанавливаются в близких температурных условиях и формируют наночастицы Pd с близкими размерами. У печных разновидностей П145 и П278-Э и канальной К354 повышена доля центров сильной и необратимой адсорбции: участков

аморфного углерода (центров типа II), боковых граней (краёв) кристаллитов (центров типа III, которым соответствуют центры типа A_2), щелевидных полостей между соседними кристаллитами (центров типа IV, которым соответствуют центры типа A_3). На этих центрах хлоридные комплексы палладия прочно адсорбируются и поэтому восстанавливаются при повышенных температурах (особенно те, которые связаны с центрами IV). Однако, поскольку данные адсорбционные центры при адсорбции комплексов неразличимы, то есть выступают как единый центр {II + III + IV}, или $\{A_2 + A_3\}$, то связанные с ними адсорбированные соединения палладия(II) оказываются неоднородными, в том числе с точки зрения их способности к восстановлению, в результате чего поглощение водорода в режиме ТПВ происходит как при более высоких температурах, так и в широком температурном диапазоне¹⁾. По этой причине наночастицы палладия, формируемые на носителях П145, П278-Э, по сравнению с образцом 1 % Pd(XK)/Г900 оказываются более неоднородными по размеру и с повышенным вкладом крупных частиц. При восстановлении хлоридного предшественника палладия, нанесённого на носитель К354, из-за выраженной у этой разновидности НГУ неоднородности адсорбционных центров, следовало ожидать формирования относительно крупных и неоднородных по размеру наночастиц палладия, как это имело место в образцах на основе печных марок. Вместе с тем, согласно данным ПЭМ, полученный катализатор 1 % Pd(XK)/К354 характеризуется самым низким по сравнению с другими образцами значением среднего диаметра наночастиц палладия и очень узким их распределением по размеру (рисунок 42г). Судя по всему, это обусловлено повышенной концентрацией на поверхности носителя К354 кислородсодержащих групп, которые локализуясь вблизи центров связывания палладия стабилизируют формируемые наночастицы, что препятствует их укрупнению. Как показано в работе [273], такая стабилизация нанесённого на углеродный носитель палладия происходит в результате его взаимодействия с кислородсодержащими группами и образования связей Pd–O, что повышает прочность связывания в системе палладий/углерод. Эффект уменьшения размера наночастиц палладия в катализаторах Pd/НГУ при возрастании концентрации кислородсодержащих групп на поверхности носителя описан ранее в ряде работ [25, 324, 405, 406]. Стабилизация нанесённого палладия кислородсодержащими группами углеродной поверхности позволяет объяснить различие в среднем размере наночастиц палладия между образцами на основе печных разновидностей НГУ. Как было указано выше, печная марка П278-Э, производимая в жёстких окислительных условиях, характеризуется более высокой концентрацией кислородсодержащих групп по сравнению с маркой П145. Поэтому размер наночастиц

¹⁾ Следует иметь в виду, что вклад в поглощение водорода также вносят, как отмечено выше, катализируемые палладием процессы гидрирования кислородсодержащих групп.

палладия в катализаторе 1 % Pd(ХК)/П278-Э заметно меньше, чем в катализаторе 1 % Pd(ХК)/П145 (рисунок 42а, б).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при синтезе катализаторов Pd/НГУ процессы формирования наночастиц палладия и их дисперсное состояние определяются структурой и функциональными свойствами углеродной поверхности, которые задаются условиями получения выбранной для синтеза разновидности НГУ. Если в качестве носителя используется НГУ, производимый в условиях неокислительного пиролиза и характеризуемый очень низкой концентрацией кислородсодержащих групп (термические разновидности НГУ), то исключительно структурные особенности поверхности углеродных наноглобул, а именно природа и соотношение адсорбционных центров связывания соединения-предшественника, определяют процессы формирования и дисперсность наночастиц палладия, а участием кислородсодержащих групп можно пренебречь. При использовании НГУ, который получен в условиях, способствующих обогащению углеродной поверхности кислородом (печные и каналные разновидности), кроме структуры поверхности решающую роль в связывании палладия играют кислородсодержащие группы, которые стабилизируют формируемые наночастицы металлического палладия, предотвращая их укрупнение. Если концентрация кислородсодержащих групп достаточно высока, что характерно для разновидностей НГУ, производимых при повышенном времени контакта с окислителем (кислородом воздуха), тогда эффект их участия в процессах формирования наночастиц палладия становится весьма значительным, определяя в конечном итоге прочность взаимодействия наночастиц с углеродной поверхностью и их дисперсное состояние.

Вышеизложенные представления о влиянии особенностей структуры и функциональных свойств поверхности НГУ на устойчивость закреплённых хлоридных комплексов палладия в условиях высокотемпературной восстановительной обработки водородом и на дисперсное состояние формируемых наночастиц палладия позволяют объяснить различия в характере восстановления предшественника палладия при различном его содержании в катализаторах Pd/НГУ. Эти различия обнаружены при изучении образцов катализаторов, полученных с использованием носителей П278-Э и Т900. Для образцов Pd(ХК)/П278-Э по мере увеличения содержания хлоридного предшественника палладия пик поглощения водорода на профилях ТПВ сдвигается в область более низких температур и при этом сужается (рисунок 43а).

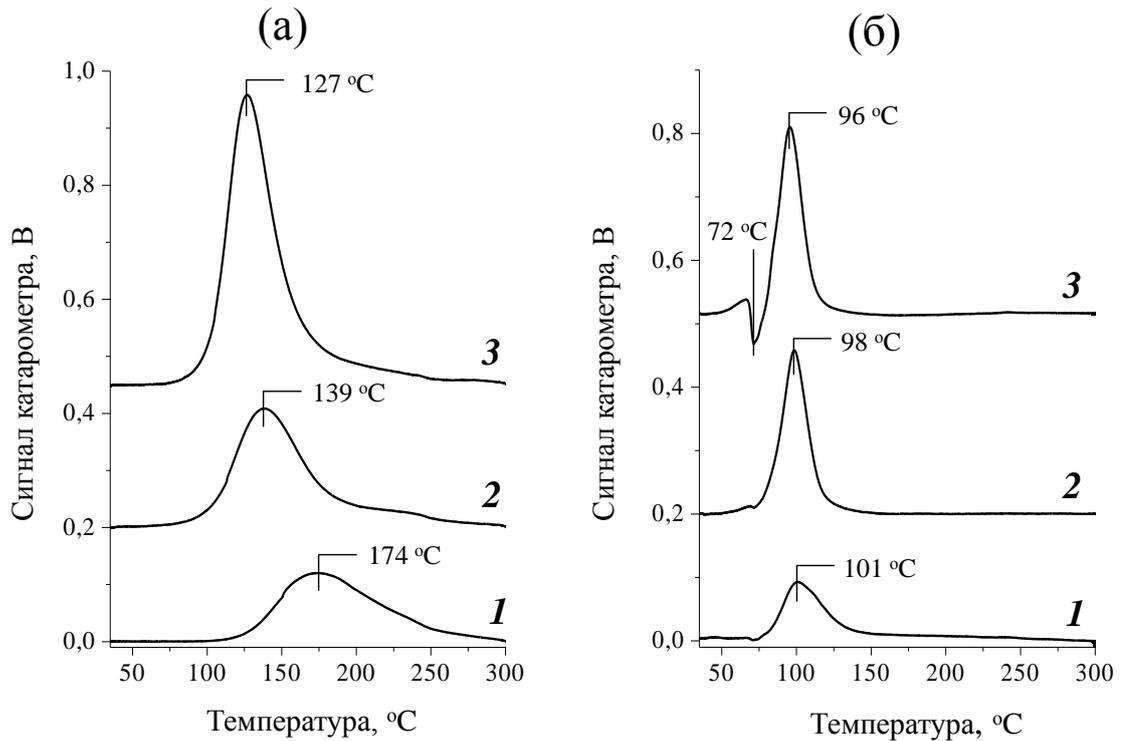


Рисунок 43 – Профили ТПВ образцов, полученных при нанесении на П278-Э (а) и Т900 (б) хлоридного предшественника палладия в количестве, соответствующем 0,5 (1), 1 (2) и 2 мас. % Pd (3)

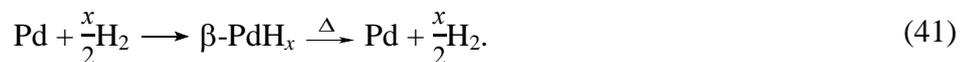
Как указано выше, поверхность печной разновидности П278-Э характеризуется разнообразием типов центров адсорбции, и нанесённые соединения палладия при низком своём содержании (0,5 мас. % Pd) связаны преимущественно с сильными центрами и восстанавливаются при повышенной температуре (максимум поглощения водорода при 174 °С). С увеличением содержания палладия доля свободных центров сильной адсорбции снижается и возрастает вклад в закреплении предшественника центров слабой адсорбции типа I (A_1). При содержании палладия 2 мас. % доля π -комплексов, связанных с этими центрами и восстанавливаемых при более низких температурах (127 °С), становится высокой, а из-за их большей однородности по составу и прочности связывания с центрами одного и того же типа восстановление происходит в более узком температурном диапазоне. Следует отметить, что с увеличением содержания палладия в катализаторах Pd(ХК)/П278-Э имеющих на углеродной поверхности кислородсодержащих групп становится всё более недостаточно для стабилизации металлических наночастиц в высокодисперсном состоянии (из-за возрастания отношения концентраций палладия и кислородсодержащих групп), что приводит к небольшому увеличению в этом направлении их среднего размера (таблица 17).

Таблица 17 – Результаты изучения образцов Pd(ХК)/П278-Э и Pd(ХК)/Т900 с различным содержанием палладия методами ТПВ и импульсной хемосорбции монооксида углерода

Образец	w, мас. % ¹⁾	t _{max} , °С ²⁾	n _{H₂} :n _{Pd} ³⁾	D _{Pd} ⁴⁾	d _{Pd} , нм ⁵⁾
0,5 % Pd(ХК)/П278-Э	0,50 ± 0,01	174	4,1	0,36	3,1
1 % Pd(ХК)/П278-Э	1,02 ± 0,01	139	3,0	0,34	3,3
2 % Pd(ХК)/П278-Э	2,06 ± 0,04	127	2,3	0,30	3,7
0,5 % Pd(ХК)/Т900	0,40 ± 0,01	101	1,2	0,44	2,5
1 % Pd(ХК)/Т900	1,00 ± 0,01	98	1,1	0,40	2,8
2 % Pd(ХК)/Т900	1,96 ± 0,01	96	0,5	0,28	4,0

¹⁾ Содержание палладия по данным АЭС-ИСП.
²⁾ Температура максимума поглощения водорода на профилях ТПВ.
³⁾ Отношение количества водорода, поглощённого в ходе ТПВ, к количеству палладия в образце.
⁴⁾ Дисперсность наночастиц палладия в восстановленных образцах, рассчитанная из данных хемосорбции СО по формуле (29).
⁵⁾ Кажущийся диаметр наночастиц палладия, рассчитанный из данных хемосорбции СО по формуле (30).

Иной характер восстановления предшественника палладия наблюдается для образцов, полученных с использованием термической разновидности Т900 (рисунок 43б). По причине того, что на поверхности данного носителя значительно преобладают центры типа I (A₁), положение и ширина пика поглощения водорода на профилях ТПВ почти не меняются – восстановление происходит в узком температурном диапазоне с максимумом вблизи 100 °С. Особенность образца с повышенным содержанием палладия (2 мас. %) заключается в том, что в нём часть нанесённого предшественника находится в форме соединений, слабо связанных с носителем и восстанавливаемых водородом уже при комнатной температуре (при установлении базовой линии перед экспериментом ТПВ). Формируемые при этом частицы металлического палладия сразу поглощают водород с образованием β-гидрида палладия [291, 487, 488], который затем в ходе ТПВ разрушается в диапазоне температур 65–80 °С с выделением водорода:



Поэтому для данного образца катализатора количество водорода, поглощённого в режиме ТПВ, оказывается меньше необходимого по стехиометрии (таблица 17). Интересно, что для катализаторов Pd(ХК)/Т900 уменьшение дисперсности наночастиц палладия при повышении его содержания оказалось более выраженным, чем для образцов на основе носителя П278-Э. Как указано выше, при использовании Т900 в качестве носителя участие кислородсодержащих групп в формировании дисперсного состояния палладия можно не учитывать по причине их очень низкой концентрации в этой разновидности НГУ. Поэтому в данном случае наблюдаемый

эффект обусловлен тем, что с повышением содержания палладия возрастает доля слабо связанных с поверхностью носителя Т900 соединений палладия и формируемых из них металлических наночастиц, которые при повышенных температурах могут мигрировать по углеродной поверхности и укрупняться при слиянии друг с другом.

Выше при обсуждении результатов исследования образцов канальной разновидности К354, подвергнутых термической обработке в потоке аргона, было показано, что данная обработка в диапазоне температур 300–900 °С приводит к существенным изменениям структуры и функциональных свойств поверхности, не затрагивая, однако, строение и морфологию материала в целом. Полученные образцы (обозначены как К354-*t*, где *t* – температура обработки, °С) далее были использованы как носители для приготовления палладиевых катализаторов с содержанием 1 мас. % Pd. Процедура их приготовления не отличалась от использованной для других катализаторов Pd(ХК)/НГУ и заключалась в пропитке образцов К354-*t* разбавленными водными растворами $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ с последующей сушкой в воздушной атмосфере при температуре 120 °С. Полученные для образцов профили ТПВ и их количественные параметры (рисунок 44, таблица 18) демонстрируют заметное влияние предварительной термической обработки носителя на характер восстановления нанесённого хлоридного предшественника палладия. Во-первых, с повышением температуры обработки носителя количество водорода, поглощённого в ходе ТПВ (отношение $n_{\text{H}_2}:n_{\text{Pd}}$), монотонно снижается. Для образца, полученного с использованием необработанного носителя К354, количество поглощённого водорода в 4,5 раза превышает необходимое по стехиометрии для восстановления нанесённых соединений палладия, что, как было указано выше, может быть обусловлено его расходом в реакциях гидрирования кислородсодержащих групп, интенсифицируемых при высоких температурах и катализируемых свежесформированными частицами металлического палладия. Тогда снижение количества поглощённого водорода с повышением температуры термической обработки К354 можно объяснить уменьшением в этом же направлении концентрации кислородсодержащих групп на поверхности носителя. Однако даже после обработки при температуре 900 °С на поверхности носителя оставались кислородсодержащие группы (в основном наиболее термостабильные карбонильные группы), которые могли подвергаться гидрированию в ходе ТПВ образца 1 % Pd(ХК)/К354-900, и поэтому для него количество поглощённого водорода превышает стехиометрическое, хотя это количество примерно в 2 раза меньше, чем для образца на основе исходного, не подвергнутого обработке носителя (таблица 18).

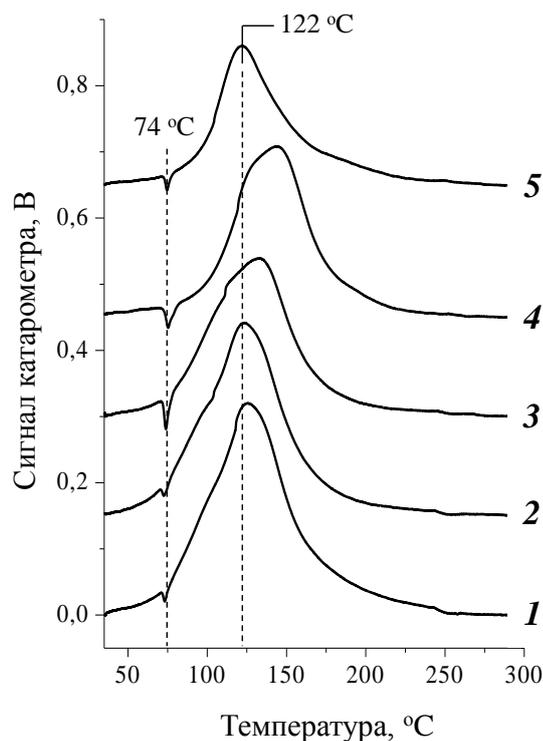


Рисунок 44 – Профили ТПВ образцов, полученных при нанесении хлоридного предшественника палладия на К354 (1), К354-300 (2), К354-500 (3), К354-700 (4) и К354-900 (5) в количестве, соответствующем 1 мас. % Pd

Таблица 18 – Результаты изучения образцов 1 % Pd(ХК)/К354-*t* методами ТПВ, импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

Образец	w , мас. % ¹⁾	$n_{\text{O}}:n_{\text{Pd}}$ ²⁾	t_{max} , °C ³⁾	$n_{\text{H}_2}:n_{\text{Pd}}$ ⁴⁾	D_{Pd} ⁵⁾	d_{Pd} , нм ⁶⁾	$\bar{d}_{\text{Pd,vs}}$, нм ⁷⁾
1 % Pd(ХК)/К354	1,03 ± 0,03	2,2	126	4,5	0,24	4,6	2,3
1 % Pd(ХК)/К354-300	1,01 ± 0,01	1,6	124	3,5	0,24	4,6	– ⁸⁾
1 % Pd(ХК)/К354-500	0,90 ± 0,01	1,2	133	3,3	0,26	4,3	– ⁸⁾
1 % Pd(ХК)/К354-700	1,03 ± 0,01	0,3	144	2,8	0,20	5,6	2,3
1 % Pd(ХК)/К354-900	1,02 ± 0,01	0,3	122	2,3	0,24	4,6	2,3

¹⁾ Содержание палладия по данным ААС.
²⁾ Отношение количества кислородсодержащих групп в носителе по данным титрования по Бёму (см. рисунок 38б) к количеству палладия в образце.
³⁾ Температура максимума поглощения водорода на профилях ТПВ.
⁴⁾ Отношение количества водорода, поглощённого в ходе ТПВ, к количеству палладия в образце.
⁵⁾ Дисперсность наночастиц Pd в восстановленных образцах, рассчитанная из данных хемосорбции СО по формуле (29).
⁶⁾ Кажущийся диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных хемосорбции СО по формуле (30).
⁷⁾ Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных ПЭМ по формуле (34).
⁸⁾ Нет данных.

Во-вторых, из-за термической обработки носителя положение максимума пика поглощения водорода на профилях ТПВ сдвигается, причём если обработка проведена при температурах до 700 °C, то по мере повышения температуры обработки наблюдается

увеличение температуры максимума поглощения водорода. Однако для образца на основе носителя, подвергнутого обработке при температуре 900 °С, пик поглощения водорода сдвигается в обратную сторону, так что температура его максимума оказывается даже меньше, чем для образца на основе исходного носителя (рисунок 44, таблица 18). Такие сдвиги пиков поглощения водорода на профилях ТПВ можно объяснить происходившими при термической обработке носителя перестройками структуры поверхностного слоя, вследствие чего на углеродной поверхности менялось соотношение адсорбционных центров различного типа и соответственно содержание связанных с ними соединений палладия, различающихся способностью восстанавливаться водородом. В ходе термической обработки НГУ краевые углеродные структуры поверхности «освобождались» от кислородсодержащих групп. С повышением температуры обработки до 700 °С потеря кислородсодержащих групп происходила всё более интенсивно (см. рисунок 38), что сопровождалось увеличением в том же направлении доли «освобождённых» от кислорода структурных фрагментов, выступающих как центры сильной и необратимой адсорбции. При этом после нанесения хлоридного предшественника палладия возрастала и доля прочно связанных с этими центрами и устойчивых к восстановлению соединений палладия, и пик поглощения водорода на профилях ТПВ поэтому сдвигался в область более высоких температур по мере увеличения температуры обработки носителя. Термическая обработка носителя при температуре 900 °С привела к частичному упорядочению структуры углеродной поверхности, как об этом косвенно свидетельствуют приведённые выше данные ЭПР-спектроскопии. В связи с этим можно полагать, что поверхность наноглобул носителя К354-900 характеризуется повышенным вкладом базальных граней углеродных кристаллитов, которые выступают как слабые адсорбционные центры типа A_1 . Как было показано выше для образцов на основе термической разновидности Т900, на поверхности которой преобладают такого типа центры, связанные с ними соединения палладия сравнительно легко восстанавливаются, формируя высокодисперсные частицы металлического палладия. По-видимому, по той же причине максимум поглощения водорода на профиле ТПВ образца 1 % Pd(ХК)/К354-900 оказался сдвинутым в область более низких температур по сравнению с другими изученными образцами.

Исследование восстановленных катализаторов 1 % Pd(ХК)/К354-*t* методом импульсной хемосорбции СО показало, что предварительная термическая обработка носителя мало влияет на дисперсность нанесённых наночастиц палладия (таблица 18). Только для катализатора 1 % Pd(ХК)/К354-700 можно отметить более низкое значение данного показателя по сравнению с остальными образцами. Согласно данным ПЭМ, термическая обработка носителя совсем не повлияла на величину среднего объёмно-поверхностного диаметра наночастиц палладия

(таблица 18, рисунок 45), а некоторые различия обнаруживаются в характере распределения наночастиц по размеру.

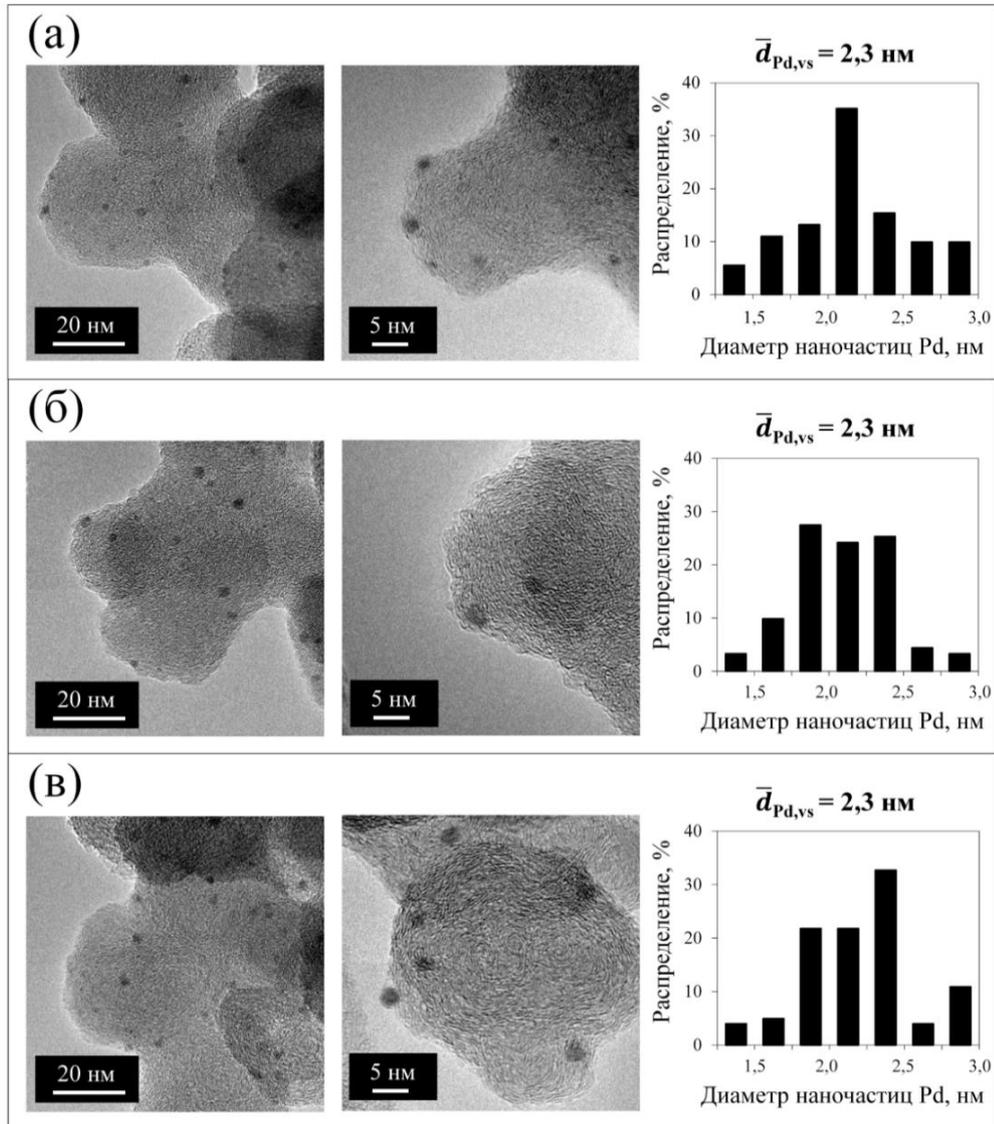


Рисунок 45 – Изображения ПЭМ при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения наночастиц палладия по размерам для восстановленных катализаторов 1 % Pd(XK)/K354 (а), 1 % Pd(XK)/K354-700 (б), 1 % Pd(XK)/K354-900 (в); $\bar{d}_{Pd,vs}$ – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный по формуле (34)

Выше было указано, что в катализаторе на основе исходного (необработанного) носителя K354 высокодисперсное состояние палладия обеспечивается возможно благодаря повышенной концентрации кислородсодержащих групп, которые формируют связи с частицами палладия и тем самым усиливают их взаимодействие с углеродной поверхностью, предотвращая укрупнение при высокотемпературной восстановительной обработке. Однако для катализаторов, которые получены с использованием образцов K354, подвергнутых термической обработке и характеризующихся низкой концентрацией кислородсодержащих групп (особенно K354-700 и K354-900), довольно малый размер наночастиц палладия вряд ли обусловлен такой

стабилизацией. Предположительно, высокодисперсное состояние палладия в этих образцах поддерживается благодаря структурным особенностям углеродной поверхности, которые формируются при термической обработке. Например, как указывалось выше, в ходе обработки носителя при температуре 900 °С происходили отжиг дефектов и процессы упорядочения углеродной поверхности, что способствовало её «сглаживанию» и повышению однородности адсорбционных центров (преимущественно гексагоны базальных граней углеродных кристаллитов). По-видимому, благодаря такой относительной однородности адсорбционных центров, достигнутой при высокотемпературной обработке носителя K354, и происходило формирование небольших и близких по размеру наночастиц палладия, что напоминает в этом отношении результаты для катализатора на основе термической разновидности Т900 с выраженной однородностью адсорбционных центров и низкой концентрацией кислородсодержащих групп (см. рисунки 41, 42 и таблицу 16).

Таким образом, было показано, что процессы формирования наночастиц палладия и их дисперсное состояние в системе Pd/НГУ в существенной степени определяются структурой и функциональными свойствами углеродной поверхности, задаваемыми условиями синтеза и постобработки НГУ. Особенности указанного влияния удалось выявить благодаря использованию в исследовании представительного набора разновидностей НГУ, различающихся условиями получения, вместе с вариацией температурных условий термической обработки одной из них.

3.3 Влияние химической природы предшественника палладия и условий формирования наночастиц палладия на их дисперсное состояние в катализаторах Pd/НГУ

Как было указано выше (см. раздел 1.3.1), в качестве предшественников палладия при получении катализаторов Pd/C могут быть использованы разнообразные соединения палладия, различающиеся по химическому составу и реакционной способности. Выбор предшественника с одной стороны определяет всю методологию приготовления катализатора Pd/C, а с другой – закономерности превращений, протекающих на всех стадиях синтеза, что в конечном итоге играет решающую роль в формировании взаимодействия Pd–C. В настоящей работе было установлено, что химический состав предшественника палладия и условия приготовления катализаторов Pd/НГУ влияют на морфологию и дисперсное состояние нанесённых наночастиц палладия, 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.

Для приготовления катализаторов в качестве соединений-предшественников выбраны хлоридные комплексы палладия(II) $H_2[PdCl_4]$, ПГК палладия(II) $\{K_n[Pd(OH)_2]_m\}Cl_n$, ацетат палладия(II) $[Pd(OAc)_2]_3$ и *трис*(дибензилиденацетон)дипалладий(0) $[Pd_2(dba)_3]$, как доступные и часто используемые при получении катализаторов Pd/C. В качестве носителей для приготовления катализаторов выбраны термическая и печная разновидности НГУ марок Т900 и П145 соответственно. Условия нанесения и дальнейшей восстановительной обработки выбраны в зависимости от состава соединения-предшественника (см. рисунок 24). Так, хлоридные комплексы палладия и ПГК палладия были нанесены на углеродные носители из водных растворов, тогда как для нанесения комплексов палладия с органическими лигандами использованы их растворы в трихлорметане. Образцы, полученные при нанесении $H_2[PdCl_4]$, $[Pd(OAc)_2]_3$ и $[Pd_2(dba)_3]$ и высушенные при температуре 120 °С, были подвергнуты восстановительной обработке в потоке водорода при температуре 300 °С, а образцы с нанесёнными ПГК палладия обработаны водным раствором формиата натрия при температуре 90 °С. Благодаря способности ПГК палладия легко восстанавливаться [229] мягкие условия жидкофазного восстановления обеспечили полное превращение данного предшественника в металлический палладий, что подтверждается результатами изучения методом ТПВ восстановленных образцов Pd(ПГК)/НГУ, содержащих 1 и 2 мас. % палладия. На полученных профилях (рисунок 46) отсутствуют пики поглощения водорода, которые соответствовали бы восстановлению нанесённых соединений палладия (ср., например, рисунок 43), но проявляются пики выделения водорода, обусловленные разложением β-гидрида палладия, который образовался при взаимодействии металлического палладия с водородом во время установления базовой линии перед экспериментом ТПВ. Интересно, что форма профиля выделения водорода зависит от разновидности НГУ, использованной в качестве носителя катализаторов Pd(ПГК)/НГУ. В случае образцов на основе Т900 профили представляют собой суперпозицию двух компонентов с минимумами при температурах 67 и 75 °С, причём из-за значительного преобладания низкотемпературного компонента (для 2 %-ного катализатора его доля составляет 96 %) результирующие профили оказываются довольно узкими и почти симметричными (рисунок 46а). Для катализаторов Pd(ПГК)/П145 профили выделения водорода имеют более сложную форму и состоят из нескольких неразделённых пиков различной интенсивности, в том числе проявляемых при повышенных температурах с минимумами в области 79–87 °С и доля которых достигает 40 % (рисунок 46б). Это указывает на неоднородность нанесённого палладия с точки зрения его реакционной способности к взаимодействию с водородом, что может быть обусловлено неоднородностью структуры поверхности углеродных наноглобул, которая более выражена в случае печной разновидности

П145. Как было указано выше, данная разновидность по сравнению с термической Т900 характеризуется большим разнообразием типов центров связывания палладия и более высокой долей среди них сильных центров. Стабилизированные различными центрами частицы металлического палладия образуют при взаимодействии с водородом формы β -гидрида палладия, различающиеся по своей термической устойчивости. Среди них формы, связанные с сильными центрами, очевидно, наиболее устойчивы, и их разложение при повышенных температурах приводит к появлению соответствующих пиков выделения водорода для образцов Pd(ПГК)/П145. Следует также отметить, что как для образцов Pd(ПГК)/П145, так и для Pd(ПГК)/Т900 с увеличением содержания палладия форма профилей выделения водорода становится более простой (ср. профили 1 и 2 на рисунке 46), что свидетельствует о «насыщении» сильных центров носителя палладием и повышении вклада слабых центров в его связывание.

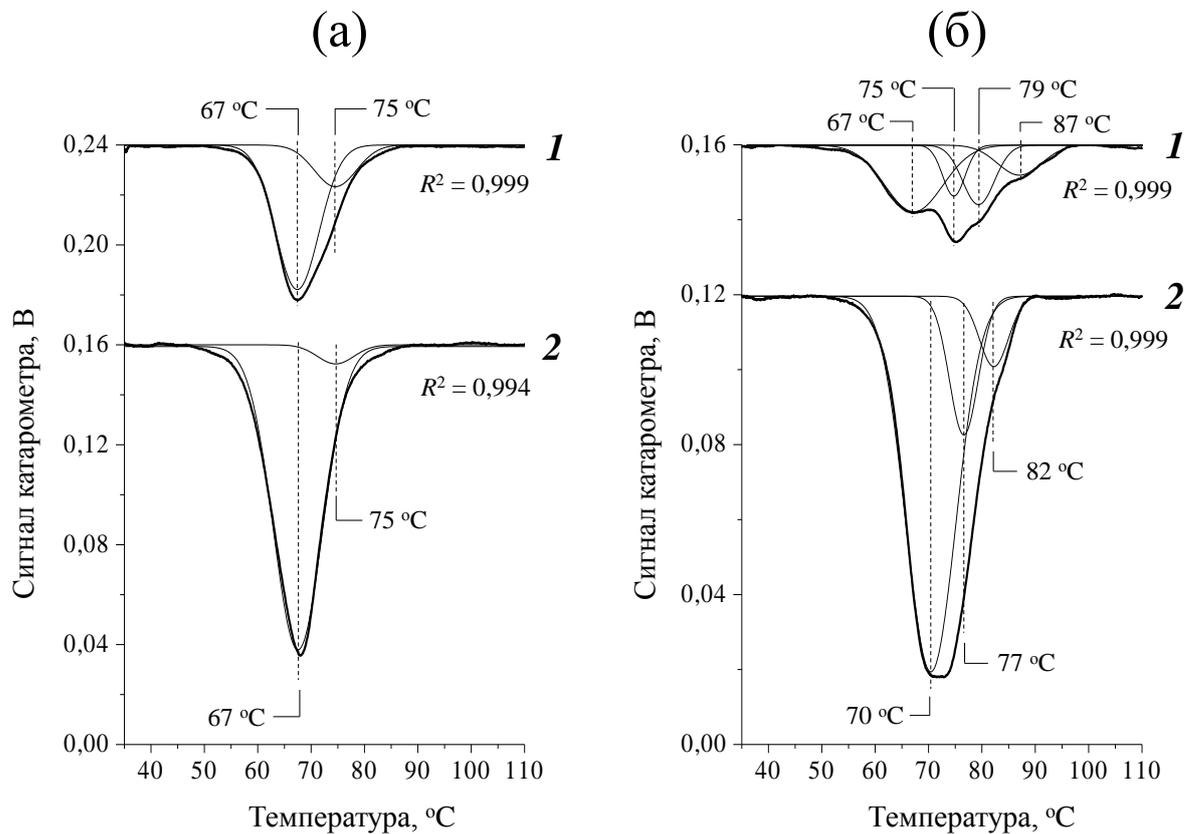


Рисунок 46 – Профили выделения водорода, зарегистрированные в режиме ТПВ образцов катализаторов, приготовленных при нанесении ПГК палладия на носители Т900 (а) и П145 (б) и содержащих 1 (1) и 2 мас. % Pd (2); тонкими линиями показаны компоненты, аппроксимирующие экспериментальные контуры, и также указаны значения коэффициента детерминации R^2 , характеризующего достоверность аппроксимации

Выявленное влияние носителя на свойство нанесённых частиц палладия формировать при взаимодействии с водородом β -гидрид, который обладает различной устойчивостью в

зависимости от локализации частиц палладия и прочности их связывания с углеродной поверхностью, может иметь важное значение при дальнейшем изучении функционирования катализаторов Pd/НГУ в реакциях гидрирования, поскольку хорошо известно [488–491], что β -гидрид палладия (β -PdH_x, $0,5 \leq x \leq 0,75$) наряду с α -гидридом (α -PdH_x, $x \leq 0,015$)¹⁾ выступает как донор активных в гидрировании форм водорода, и поэтому от его стабильности помимо прочих факторов зависят активность и селективность палладиевого катализатора.

При изучении серии катализаторов, приготовленных с использованием носителя Т900 и различных соединений-предшественников палладия, были получены следующие результаты. Восстановленный катализатор 1 % Pd(ХК)/Т900, приготовленный при нанесении хлоридных комплексов палладия, согласно данным ПЭМ содержит довольно дисперсные наночастицы палладия, равномерно распределённые по поверхности углеродных наноглобул (рисунки 47а и 48а). Эти наночастицы имеют сферическую форму и довольно узкое распределение по размерам с максимумом в области 2,0–2,5 нм.

Использование ПГК палладия в качестве предшественника для приготовления катализатора 1 % Pd(ПГК)/Т900 привело к формированию более крупных наночастиц палладия со средним диаметром 3,7 нм (часто в виде сростков сложной формы), распределённых по поверхности носителя Т900 менее равномерно, несмотря на то, что поверхность наноглобул этой разновидности НГУ довольно однородна по типу адсорбционных центров. В отличие от катализатора, полученного с использованием хлоридного предшественника, в образце 1 % Pd(ПГК)/Т900 присутствуют конгломераты, или скопления, содержащие до нескольких десятков наночастиц палладия (рисунки 47б и 48б). Данные скопления локализуются преимущественно в местах контакта наноглобул, где, по-видимому, сосредоточены центры более прочного (по сравнению с нативной поверхностью наноглобул) связывания ПГК палладия. Это объясняет появление на профиле выделения водорода для катализатора 1 % Pd(ПГК)/Т900 низкоинтенсивного пика при 75 °С (рисунок 46а), который может соответствовать разложению стабилизированного этими центрами β -гидрида палладия.

Катализатор 1 % Pd(Ас)/Т900, приготовленный при нанесении ацетата палладия из раствора в трихлорметане с последующей восстановительной обработкой водородом, согласно данным ПЭМ характеризуется довольно широким бимодальным распределением наночастиц

¹⁾ Равновесие α -PdH_x \rightleftharpoons β -PdH_x сдвигается вправо с понижением температуры и повышением парциального давления водорода [490], а стабильность обеих фаз гидроида палладия зависит от размера наночастиц палладия и их морфологии. Так, согласно работе Н. Наг (N. Nag) [487], отношение Н/Рd в гидроиде палладия и его термическая устойчивость возрастают при увеличении размера наночастиц палладия (в диапазоне 2–11 нм), а по данным работы Н. Джонсона (N. Johnson) с соавторами [492] наночастицы палладия октаэдрической формы при взаимодействии с водородом формируют гораздо более устойчивый β -гидрид, чем наночастицы кубической формы.

палладия 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, так и более сложной формы (рисунок 47в).

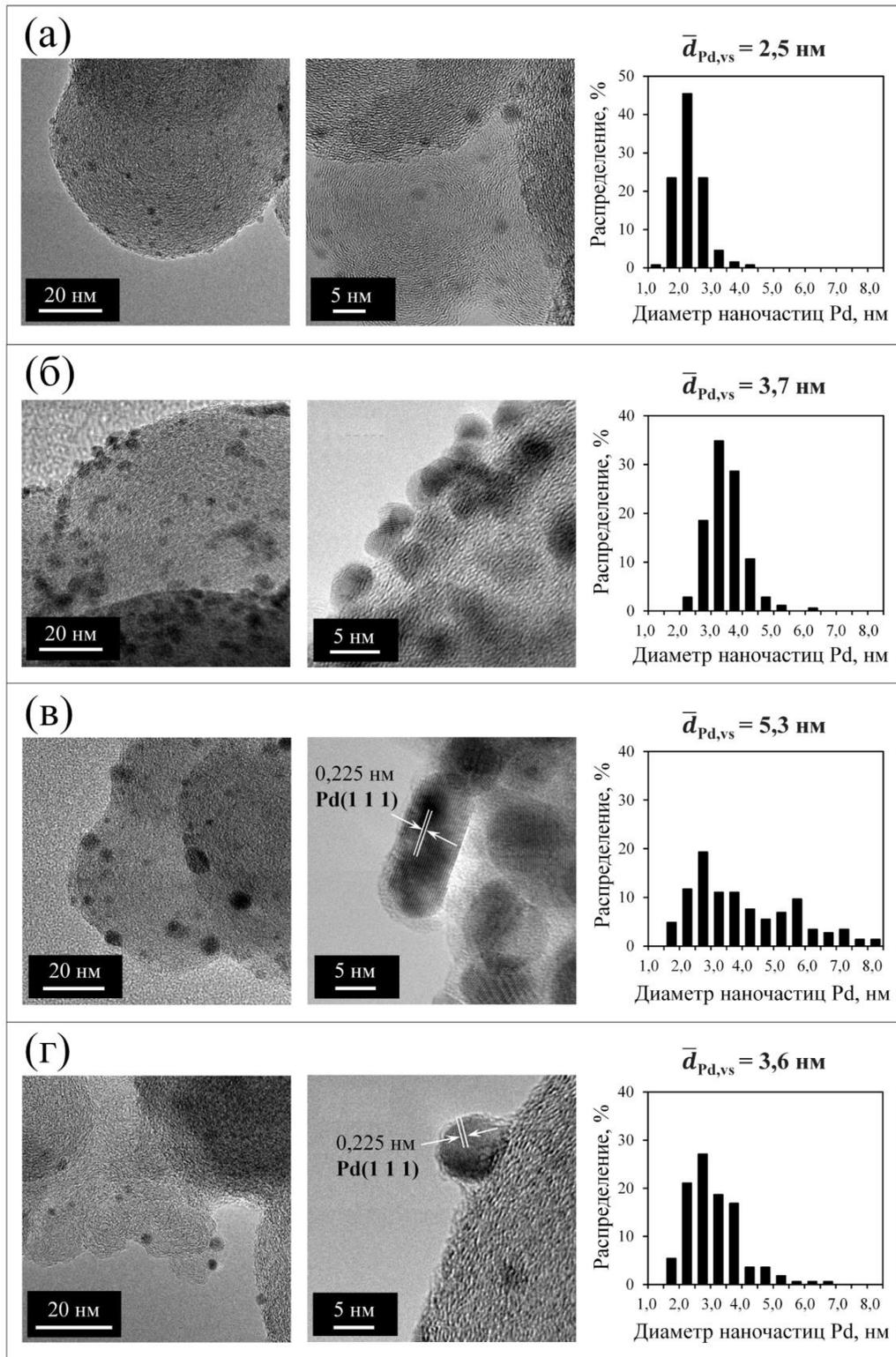


Рисунок 47 – Изображения ПЭМ при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения наночастиц палладия по размерам для восстановленных катализаторов 1 % Pd(ХК)/Т900 (а), 1 % Pd(ПГК)/Т900 (б), 1 % Pd(Ас)/Т900 (в) и 1 % Pd(dba)/Т900 (г); $\bar{d}_{Pd,vs}$ – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный по формуле (34)

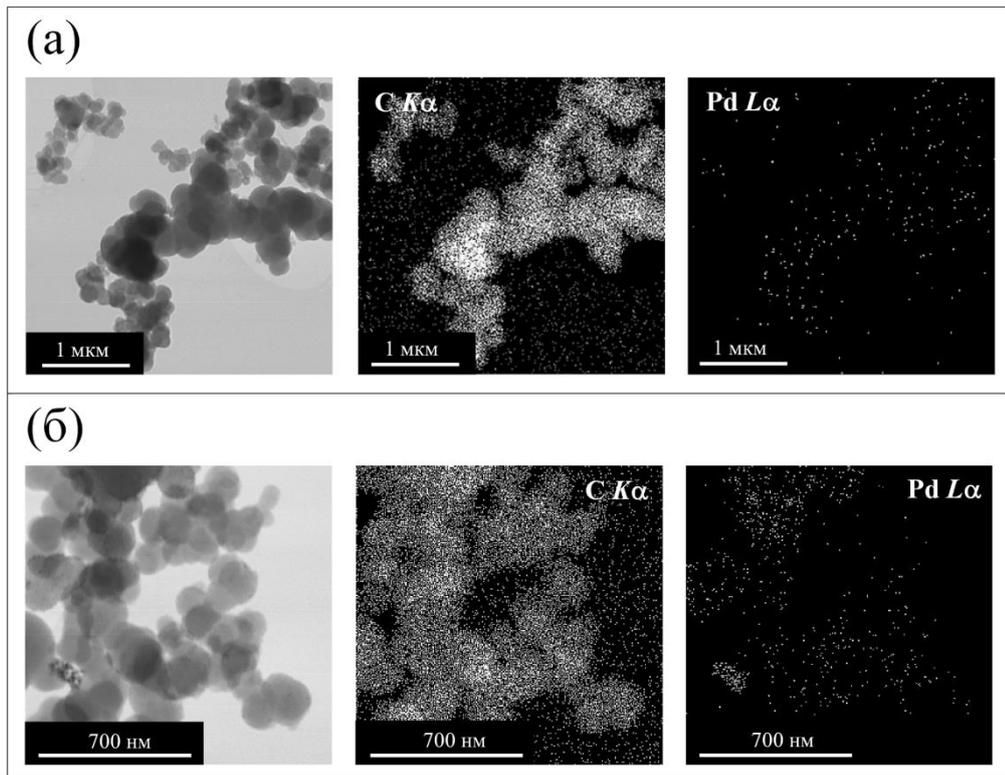


Рисунок 48 – Изображения ПЭМ и соответствующие им рентгеновские карты распределения углерода и палладия, полученные с помощью метода ЭДРС, для восстановленных катализаторов 1 % Pd(XK)/T900 (а) и 1 % Pd(ПГК)/T900 (б)

В процессе приготовления данного катализатора ацетат палладия находился в пропиточном растворе, по-видимому, преимущественно в форме циклического тримера $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ [493, 494], в молекуле которого у каждого атома палладия в координационной сфере находится по четыре ацетатных лиганда, ограничивающих пространственную доступность атомов палладия для координации с A_{π} -центрами поверхности углеродного носителя. Поэтому после пропитки и испарения растворителя ацетат палладия осаждался на поверхности носителя в виде высокодисперсной фазы, частицы которой имели широкое распределение по размеру, сохраняющееся при дальнейшей восстановительной обработке. Кроме того, на многих снимках ПЭМ образца 1 % Pd(Ac)/T900 обнаруживаются наночастицы палладия, покрытые разупорядоченным (аморфным) углеродом. Поскольку ацетатные лиганды в составе нанесённого ацетата палладия в процессе высокотемпературной восстановительной обработки, очевидно, подвергались деструкции, то не исключено, что формирование слоя аморфного углерода на свежесформированных наночастицах палладия могло произойти при конденсации (уплотнении) органических продуктов такой деструкции. На возможность отложения углерода на поверхности нанесённых наночастиц палладия по причине термической деструкции соединения-предшественника, содержащего органические лиганды, указали ранее, например, Н. Кришнанкутти (N. Krishnankutty) и М. А. Ваннис (M. A. Vannice) [495, 496],

которые подробно изучили структуру и адсорбционные свойства палладиевых катализаторов, полученных при нанесении ацетилацетоната палладия $[Pd(acac)_2]$ на печную разновидность НГУ с последующей обработкой водородом при температуре 300 °С.

При изучении катализатора 1 % Pd(dba)/T900, приготовленного нанесением комплекса $[Pd_2(dba)_3]$, на снимках ПЭМ обнаружены только отдельные (изолированные) сферические наночастицы палладия, которые имеют мономодальное распределение по размерам с максимумом при 2,5–3,0 нм (рисунок 47г). Многие из них покрыты аморфным углеродом, по-видимому, как и для катализатора, полученного при нанесении ацетата палладия, вследствие деструкции органического лиганда в ходе высокотемпературной обработки водородом и уплотнения образующихся при этом органических продуктов на формируемых наночастицах палладия. Однако в данном случае, в отличие от образца 1 % Pd(Ас)/T900, наночастицы палладия оказываются недоступными для молекул монооксида углерода, из-за чего не удалось определить их дисперсность методом импульсной хемосорбции (таблица 19). Такое выраженное капсулирование наночастиц палладия углеродом в образце 1 % Pd(dba)/T900 обусловлено высоким содержанием углерода в комплексе $[Pd_2(dba)_3]$ (на 2 атома палладия приходится 51 атом углерода) и особенно наличием в составе лигандов ароматических заместителей, которые при деструкции комплекса в условиях высокотемпературной обработки могли уплотняться на поверхности наночастиц палладия, что в конечном итоге и привело к капсулированию последних.

Таблица 19 – Результаты изучения восстановленных катализаторов Pd/T900, приготовленных с использованием различных предшественников палладия, методами импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

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

¹⁾ Содержание палладия по данным АЭС-ИСП или ААС.

²⁾ Дисперсность наночастиц палладия в восстановленных образцах, рассчитанная из данных хемосорбции СО по формуле (29).

³⁾ Кажущийся диаметр наночастиц палладия, рассчитанный из данных хемосорбции СО по формуле (30).

⁴⁾ Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный из данных ПЭМ по формуле (34).

Согласно данным ПЭМ величина среднего диаметра наночастиц палладия $\bar{d}_{Pd,vs}$ возрастает в следующем порядке образцов: 1 % Pd(ХК)/Т900 < 1 % Pd(ПГК)/Т900 \approx 1 % Pd(dba)/Т900 < 1 % Pd(Ас)/Т900. Результаты определения кажущегося диаметра наночастиц палладия методом импульсной хемосорбции (d_{Pd}) в целом хорошо согласуются с данными ПЭМ (таблица 19), демонстрируя такую же тенденцию для изученных образцов (за исключением катализатора 1 % Pd(dba)/Т900, для которого не удалось определить дисперсность). Небольшие расхождения между результатами хемосорбционных измерений и ПЭМ могут быть связаны, как указано выше, с особенностями использованных подходов определения размеров частиц [438], а также с отмеченными эффектами взаимодействия в системе Pd–С, которые приводят к декорированию наночастиц палладия углеродом и тем самым к уменьшению доли поверхности, доступной для молекул адсорбата.

Для восстановленных катализаторов на основе Т900, содержащих 2 мас. % Pd, средний диаметр наночастиц палладия оказывается заметно больше по сравнению с аналогичными 1 %-ными образцами (таблица 19). Вместе с тем при сравнении между собой пар образцов, различающихся содержанием палладия, но приготовленных при использовании одного и того же предшественника, видно, что они близки по морфологии нанесённых наночастиц палладия и характеру их распределения по размерам. Так, образец 2 % Pd(ХК)/Т900, как и аналогичный 1 % Pd(ХК)/Т900, содержит довольно дисперсные наночастицы палладия, форма которых близка к сферической, а их распределение по размерам сравнительно узкое и мономодальное (рисунок 49а). В катализаторе 2 % Pd(ПГК)/Т900, как и в случае аналогичного 1 %-ного образца, наночастицы палладия имеют сложную форму (сростки частиц) и характеризуются более широким распределением по размерам по сравнению с катализатором, полученном из хлоридного предшественника (рисунок 49б). Катализатор 2 % Pd(Ас)/Т900 содержит довольно крупные наночастицы палладия с широким многомодальным распределением (рисунок 49в), причём согласно данным импульсной хемосорбции СО капсулирование палладия углеродом более выражено по сравнению с аналогичным 1 %-ным образцом (таблица 19). Наконец, в катализаторе 2 % Pd(dba)/Т900, так же, как и в образце 1 % Pd(dba)/Т900, обнаруживаются хорошо сформированные отдельные (изолированные) наночастицы палладия сферической формы, которые, однако, недоступны для хемосорбции молекул монооксида углерода (рисунок 49г, таблица 19).

Схожесть с серией 1 %-ных образцов заключается также в том, что величина среднего диаметра наночастиц палладия по данным ПЭМ $\bar{d}_{Pd,vs}$ возрастает в аналогичном порядке: 2 % Pd(ХК)/Т900 < 2 % Pd(ПГК)/Т900 \approx 2 % Pd(dba)/Т900 < 2 % Pd(Ас)/Т900 (рисунок 49, таблица 19). Такую же тенденцию для изученных образцов демонстрируют результаты определения кажущегося диаметра наночастиц палладия методом импульсной хемосорбции СО (за исключением катализатора 2 % Pd(dba)/Т900, для которого не удалось определить

дисперсность). Схожесть между двумя сериями катализаторов Pd/T900 с различным содержанием палладия свидетельствует о том, что закономерности формирования наночастиц палладия из одного и того же предшественника и при использовании в качестве носителя одной и той же разновидности НГУ остаются неизменными независимо от количества наносимого палладия.

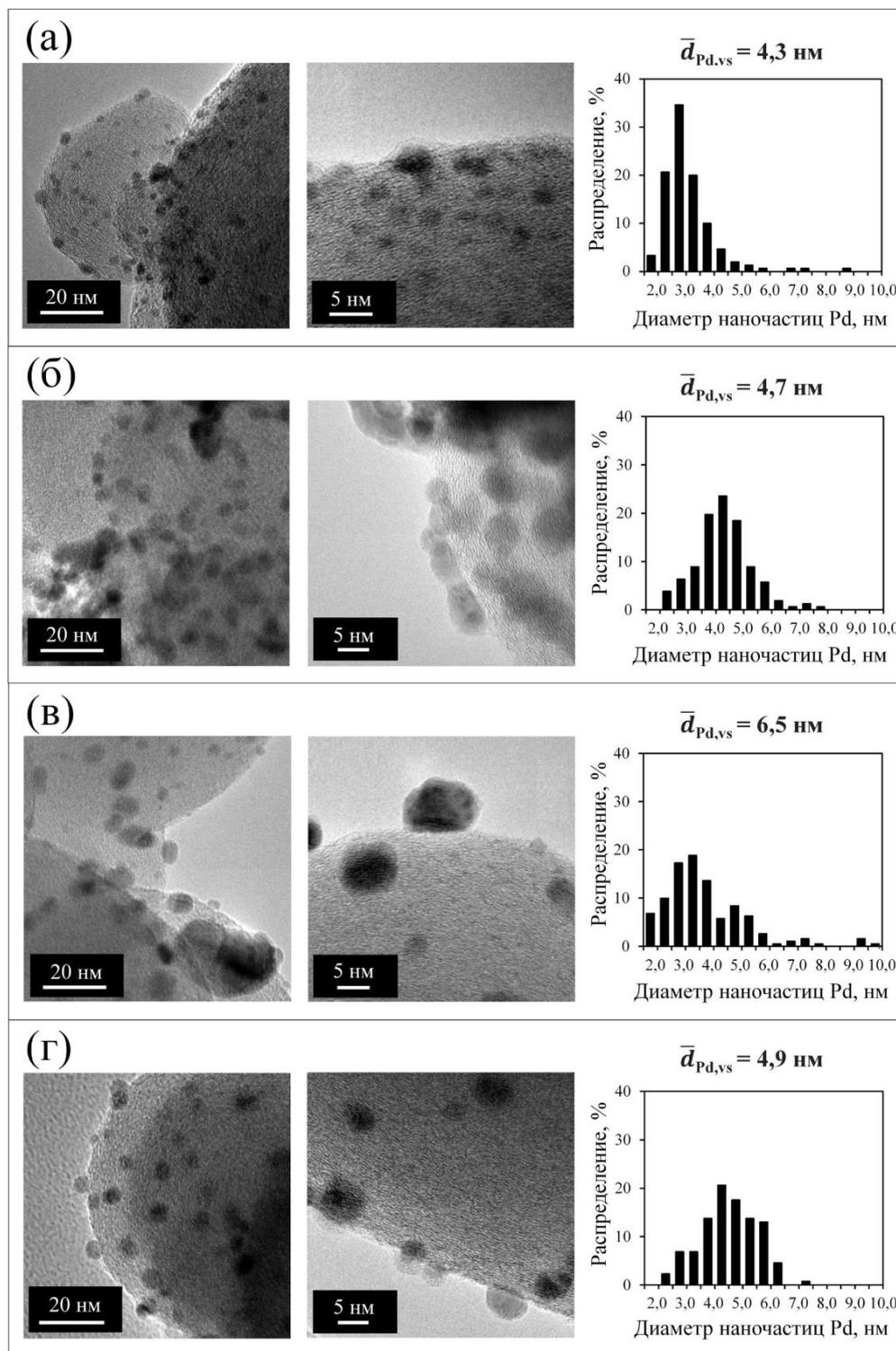


Рисунок 49 – Изображения ПЭМ при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения наночастиц палладия по размерам для восстановленных катализаторов 2 % Pd(ХК)/Т900 (а), 2 % Pd(ПГК)/Т900 (б), 2 % Pd(Ас)/Т900 (в) и 2 % Pd(dba)/Т900 (г); $\bar{d}_{Pd,vs}$ – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный по формуле (34)

Несколько иные результаты получены при исследовании серии катализаторов на основе печной разновидности НГУ марки П145. Согласно данным ПЭМ (рисунок 50) восстановленные образцы 1 % Pd/П145, приготовленные с использованием различных предшественников, содержат преимущественно отдельные (изолированные) наночастицы палладия сферической формы, которые лишь в редких случаях образуют скопления. По сравнению с катализаторами на основе носителя Т900 характер распределения наночастиц Pd по размерам в катализаторах на основе П145 в меньшей степени зависит от химической природы использованного соединения-предшественника и условий приготовления катализатора: все образцы 1 % Pd/П145 характеризуются мономодальным распределением наночастиц преимущественно в диапазоне диаметров от 2 до 5 нм. Средний диаметр наночастиц $\bar{d}_{Pd,vs}$ возрастает в ряду образцов 1 % Pd(dba)/П145 < 1 % Pd(ПГК)/П145 \approx 1 % Pd(Ас)/П145 < 1 % Pd(ХК)/П145, что отличается от тенденции, характерной для катализаторов на основе Т900. В то же время следует отметить, что параметр $\bar{d}_{Pd,vs}$ для всех образцов 1 % Pd/П145 меняется в более узком диапазоне значений (от 3,1 до 4,3 нм, рисунок 50) в сравнении с данным параметром для катализаторов 1 % Pd/Т900 (от 2,5 до 5,3 нм, рисунок 47).

Результаты изучения образцов 1 % Pd/П145 методом импульсной хемосорбции СО показали более значительные различия данных катализаторов в дисперсности и соответствующем ей кажущемся диаметре наночастиц палладия d_{Pd} . Последняя величина возрастает в следующем порядке образцов: 1 % Pd(ХК)/П145 < 1 % Pd(ПГК)/П145 < 1 % Pd(Ас)/П145 < 1 % Pd(dba)/П145 (таблица 20). Довольно низкая дисперсность наночастиц палладия в катализаторе 1 % Pd(dba)/П145 (0,12) и существенное расхождение между значениями d_{Pd} и $\bar{d}_{Pd,vs}$ для данного образца по-видимому обусловлены частичным капсулированием (декорированием) наночастиц палладия аморфным углеродом¹⁾. Однако в данном случае этот эффект менее выражен по сравнению с образцом 1 % Pd(dba)/Т900, для которого, как отмечено выше, дисперсность наночастиц палладия определить не удалось.

Основываясь на полученных результатах, можно полагать, что в катализаторах, приготовленных с использованием печной разновидности П145, дисперсное состояние нанесённого палладия задаётся не только химической природой соединения-предшественника и условиями приготовления катализатора, но в существенной степени также структурой углеродной поверхности, а именно наличием на ней центров различного типа (см. таблицу 13), в том числе сильных, которые прочно удерживают нанесённые соединения палладия и

¹⁾ Избежать капсулирования наночастиц палладия в системе Pd(dba)/НГУ возможно, если исключить стадию высокотемпературной обработки из процедуры приготовления. В настоящей работе было установлено, что при температуре 80 °С данный комплекс, контактируя с поверхностью углеродного носителя, разлагается с образованием высокодисперсных наночастиц металлического палладия и dba. Пропитка носителя П145 раствором [Pd₂(dba)₃] в трихлорметане при указанной температуре позволила получить катализатор 1 % Pd(dba)/П145, содержащий наночастицы палладия со средним диаметром 2,1 нм и доступной поверхностью.

формируемые из них наночастицы Pd. Упрочнению взаимодействия палладия с углеродной поверхностью носителя П145 способствуют также содержащиеся на ней кислородсодержащие группы, как это было отмечено выше в разделе 3.2.

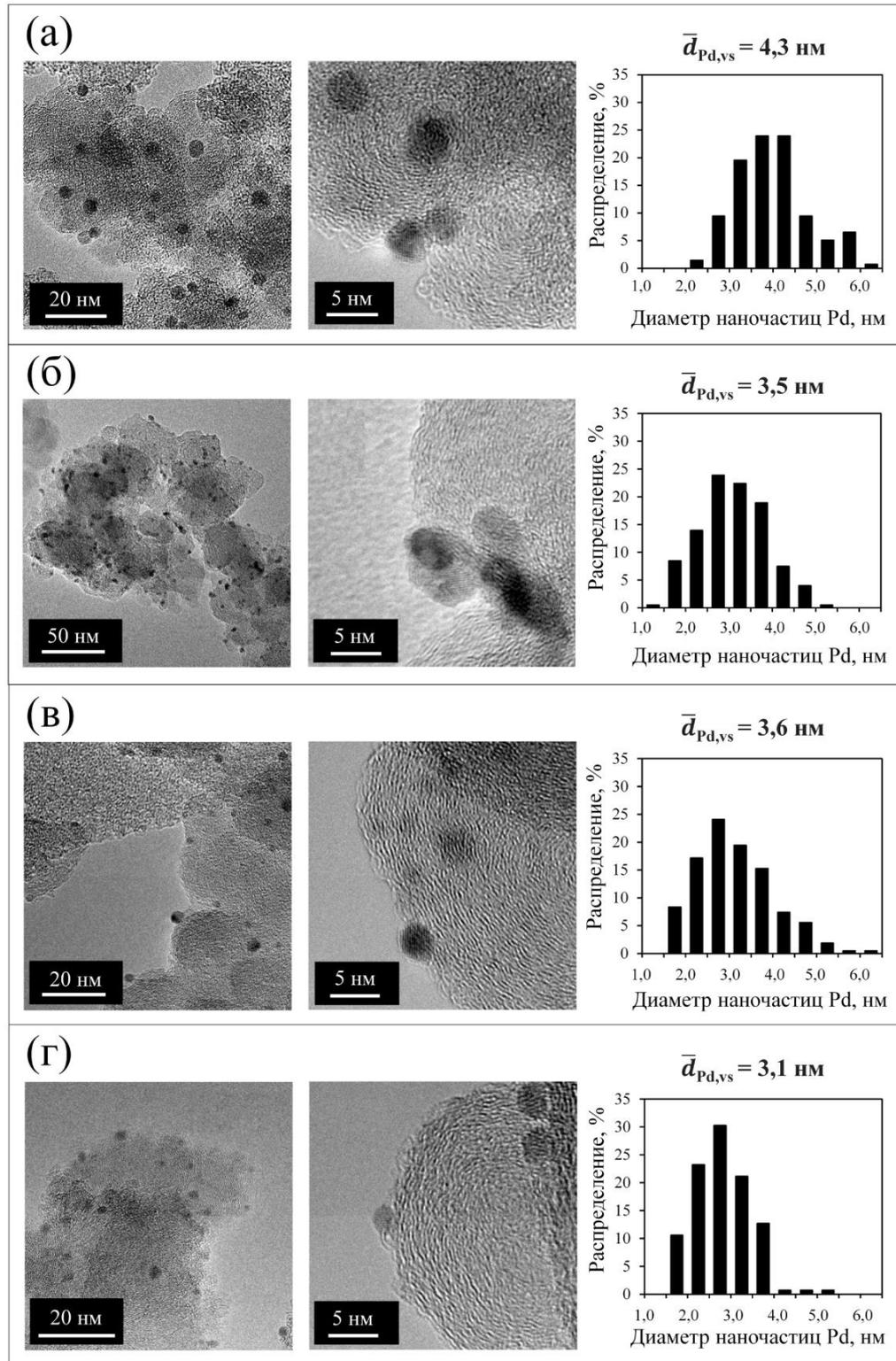


Рисунок 50 – Изображения ПЭМ при различном увеличении и соответствующие гистограммы распределения наночастиц палладия по размерам для восстановленных катализаторов 1 % Pd(ХК)/П145 (а), 1 % Pd(ПГК)/П145 (б), 1 % Pd(Ас)/П145 (в) и 1 % Pd(dba)/П145 (г); $\bar{d}_{Pd,vs}$ – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный по формуле (34)

Таблица 20 – Результаты изучения восстановленных катализаторов 1 % Pd/П145, приготовленных с использованием различных предшественников палладия, методами импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

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

¹⁾ Содержание палладия по данным АЭС-ИСП или ААС.
²⁾ Дисперсность наночастиц палладия в восстановленных образцах, рассчитанная из данных хемосорбции СО по формуле (29).
³⁾ Кажущийся диаметр наночастиц палладия, рассчитанный из данных хемосорбции СО по формуле (30).
⁴⁾ Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный из данных ПЭМ по формуле (34).

В образцах на основе термической разновидности Т900, поверхность которой содержит главным образом слабые центры адсорбции и характеризуется низкой концентрацией кислородсодержащих групп, нанесённые соединения палладия и металлические наночастицы относительно слабо удерживаются и могут мигрировать по поверхности наноглобул, особенно при высокотемпературной обработке. Поэтому для катализаторов Pd/Т900 влияние химического состава соединения-предшественника и условий приготовления на дисперсное состояние палладия выражено в большей степени, чем для образцов на основе носителя П145. Иными словами, применение в качестве носителя палладиевых катализаторов разновидности НГУ, наноглобулы которой имеют «гладкую» и однородную по типу адсорбционных центров поверхность с низкой концентрацией кислородсодержащих групп, позволяет варьировать дисперсность и распределение наночастиц палладия в относительно широких пределах в зависимости от состава соединения-предшественника, выбираемого для синтеза катализатора, тогда как использование разновидности НГУ с неоднородной по структуре поверхностью и с повышенной концентрацией кислородсодержащих групп может обеспечить 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 соответствует результатам работы К. Мёбуса (К. Möbus) с соавторами [290], согласно которой в палладиевых катализаторах, полученных при использовании в качестве носителя ацетиленовой разновидности НГУ с повышенной долей сильных центров типа III, локализация наночастиц палладия на поверхности углеродных наноглобул не является беспорядочной, а задаётся расположением этих сильных центров.

3.4 Заключение к главе 3

Таким образом, в работе установлено, что процессы формирования наночастиц палладия и их дисперсное состояние в системе Pd/НГУ в существенной степени определяются структурой и функциональными свойствами углеродной поверхности, задаваемыми условиями синтеза и постобработки НГУ. Особенности указанного влияния удалось выявить благодаря использованию в исследовании системного набора разновидностей НГУ, в качестве которых выбраны отечественные марки технического углерода П145, П278-Э, Т900 и К354, произведённые при термическом разложении углеводородов в газовой фазе. Вследствие различий в условиях процесса получения, составе и свойствах сырья эти образцы НГУ различались по своим структурным параметрам, среднему диаметру наноглобул, форме их агрегатов (структурности), текстуре, а также составу функционального покрова поверхности и соотношению на ней адсорбционных центров различной природы. Хотя структурные и физико-химические характеристики выбранных разновидностей НГУ уже были представлены и обсуждены выше, здесь для наглядности они сведены в таблице 21. Для разновидности Т900, полученной термическим пиролизом природного газа в отсутствие воздуха, поверхность углеродных наноглобул является «гладкой», а концентрация кислородсодержащих групп довольно низкая. В то же время, поверхность наноглобул печных разновидностей П145 и П278-Э и канальной К354, получаемых в условиях окислительного пиролиза углеводородов, обладает «шероховатым» рельефом, то есть характеризуется наличием «выступов» боковых граней (краёв) графитоподобных кристаллитов и «впадин» между соседними кристаллитами, а суммарная концентрация в них кислородсодержащих групп более чем в 2 раза выше, чем у термической разновидности. В целом изученные разновидности НГУ составляют системный набор марок технического углерода, имеющих различное происхождение и каждая из которых 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 при термической обработке в инертной атмосфере, не затрагивая при этом строение и морфологию материала в целом. В результате такой обработки происходит деструкция кислородсодержащих фрагментов поверхности, приводящая к потере кислорода, что сопровождается перестройкой структуры углеродной поверхности и изменением соотношения адсорбционных центров различной природы.

Таблица 21 – Структурные и физико-химические характеристики использованных в работе образцов НГУ

Характеристика	Образец НГУ			
	П145	П278-Э	Т900	К354
Способ получения	Печной	Печной	Термический	Канальный
d_{002} , нм ¹⁾	0,368	0,362	0,361	0,363
d_{\max} , нм ²⁾	0,44	0,36	0,35	0,37
L_c , нм ¹⁾	1,73	1,99	1,97	2,00
L_a , нм ¹⁾	4,61	4,74	4,96	5,40
g ¹⁾	0,35	0,47	0,49	0,45
I_D/I_G ³⁾	4,44	3,74	3,66	3,82
$d_{\text{ср}}$, нм ⁴⁾	22	31	170	29
$A_{\text{ДБФ}}$, мл·(100 г) ⁻¹	111	172	28	77
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² ·г ⁻¹ ⁵⁾	103	415	10	110
V_{Σ} , см ³ ·г ⁻¹ ⁵⁾	0,91	1,00	0,04	0,63
d_p , нм ⁵⁾	35,3	9,6	16,0	22,9
V_{μ} , см ³ ·г ⁻¹ ⁵⁾	0,004	0,079	0	0,015
$K_{\text{ш}}$ ⁵⁾	1,1	1,8	1,0	1,4
$S_{\text{КГ}}$, ммоль·г ⁻¹ ($N_{\text{КГ}}$, число групп / нм ²) ⁶⁾	0,012 (0,07)	0,016 (0,02)	0,014 (0,84)	0,074 (0,40)
$S_{\text{ФГ}}$, ммоль·г ⁻¹ ($N_{\text{ФГ}}$, число групп / нм ²) ⁶⁾	0,052 (0,30)	0,055 (0,08)	0,018 (1,08)	0,055 (0,30)
$S_{\text{ЛГ}}$, ммоль·г ⁻¹ ($N_{\text{ЛГ}}$, число групп / нм ²) ⁶⁾	0,017 (0,10)	0,016 (0,02)	0,008 (0,48)	0,080 (0,44)
¹⁾ По данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 29, таблица 10). ²⁾ По данным цифровой обработки изображений ПЭМ (рисунок 33). ³⁾ По данным КР-спектроскопии (рисунок 30, таблица 10). ⁴⁾ По данным ПЭМ (рисунок 32, таблица 11). ⁵⁾ По данным адсорбции-десорбции азота при -195,8 °С (рисунок 35, таблица 12). ⁶⁾ По данным титрования методом Бёма (таблица 14).				

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), то исключительно структурные особенности поверхности углеродных наноглобул, а именно природа и соотношение адсорбционных центров связывания соединения-предшественника, определяют процессы формирования и дисперсность наночастиц палладия, а участием кислородсодержащих групп можно пренебречь. При использовании НГУ, который получен в условиях, способствующих обогащению углеродной поверхности кислородом (печные и

канальные разновидности), кроме структуры поверхности решающую роль в связывании палладия играют кислородсодержащие группы, которые стабилизируют формируемые наночастицы, предотвращая их укрупнение. Если концентрация кислородсодержащих групп достаточно высока, что характерно для разновидностей НГУ (П278-Э, К354), производимых при повышенном времени контакта с кислородом воздуха, тогда эффект их участия в процессах формирования наночастиц палладия становится весьма значительным, определяя в конечном итоге прочность взаимодействия наночастиц с углеродной поверхностью и их дисперсное состояние. Предварительная термообработка НГУ с повышенной концентрацией кислородсодержащих групп (канальная марка К354), благодаря происходящим при этом изменениям в структуре и функциональном составе углеродной поверхности, оказывает влияние на устойчивость нанесённых хлоридных комплексов к восстановлению и на процессы формирования наночастиц палладия, не вызывая, однако, значительных изменений их дисперсного состояния.

Применение для приготовления катализаторов Pd/НГУ различных соединений-предшественников палладия, таких как $H_2[PdCl_4]$, ПГК Pd, комплексов $[Pd(OAc)_2]_3$ и $[Pd_2(dba)_3]$, позволило установить влияние их химического состава, условий нанесения и дальнейших трансформаций на поверхности носителя на морфологию и дисперсное состояние формируемых наночастиц палладия, то есть на их размеры, характер распределения и долю палладия, доступного для адсорбции молекул, причём было показано, что степень такого влияния зависит от разновидности НГУ, выбранной в качестве носителя. Применение НГУ с «гладкой» и однородной по типу адсорбционных центров поверхностью, а также низкой концентрацией кислородсодержащих групп (термической марки Т900) позволило варьировать дисперсность и распределение наночастиц палладия в относительно широких пределах в зависимости от состава соединения-предшественника, выбираемого для синтеза катализатора, тогда как использование разновидности НГУ с неоднородной поверхностью и более высокой концентрацией кислородсодержащих групп (печной марки П145) обеспечило 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. Таким образом, для приготовления катализаторов Pd/НГУ с необходимой дисперсностью и распределением наночастиц палладия предшественник может быть выбран с учётом неоднородности структуры и функциональных свойств поверхности углеродных наноглобул.

ГЛАВА 4 Селективное гидрирование ароматических нитросоединений в присутствии катализаторов Pd/НГУ

Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений (нитроаренов) молекулярным водородом в присутствии нанесённых металлических катализаторов представляет собой довольно распространённый в практике органического синтеза метод получения ароматических аминов (анилинов) [9, 372–382]. Ранее было показано (см. раздел 1.4.4), что палладийсодержащие катализаторы, получаемые при использовании НГУ как носителя, проявляют высокие показатели и в целом весьма эффективны в реакциях гидрирования различных нитроаренов до соответствующих аминов, а некоторые из разработанных катализаторов Pd/НГУ предложены для промышленного производства анилина, толуидинов и 2,4-толуилендиамина (химические компании DuPont de Nemours и Evonik Industries) [41, 393–397, 399–401, 497].

Хотя данный подход к получению ароматических аминов является хорошо отработанным и применяется в промышленности, некоторые его аспекты до сих пор вызывают интерес и требуют дальнейшего изучения. Так, механизм каталитических превращений, протекающих в ходе жидкофазного гидрирования нитробензола и его производных, несмотря на многолетние исследования, остаётся предметом дискуссий [376, 378, 380, 498–504]. Кроме того, анализ современных публикаций (см., например, работы [505–509]) показывает, 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 [374, 379, 507, 509, 510]), особенно если альтернативные способы синтеза таких соединений либо вообще 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 нитроаренов¹⁾. Основная задача состояла в выявлении и изучении взаимосвязи между структурными особенностями выбранных разновидностей НГУ, условиями формирования на их поверхности палладийсодержащих активных центров и каталитическими свойствами полученных композиций Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании нитроаренов с оценкой возможности практического (промышленного) применения результатов исследования.

¹⁾ Во всех экспериментах по гидрированию нитроаренов использована лабораторная установка, описанная в разделе 2.5.1 и общий вид которой представлен на рисунке 25.

Важно отметить, что выбранные для изучения нитроарены имели различное строение и многие из них содержали группировки, которые в условиях гидрирования могли наряду с нитрогруппами присоединять водород или подвергаться гидрогенолизу. В связи с этим несомненный интерес представляла также задача достижения с помощью катализаторов Pd/НГУ высокой хемоселективности только по одному из продуктов гидрирования.

4.1 Гидрирование этил-4-нитробензоата

В настоящей работе катализаторы Pd/НГУ были наиболее детально изучены в жидкофазном гидрировании этил-4-нитробензоата (ЭНБ). Данный процесс рассматривается как один из перспективных способов получения этил-4-аминобензоата (ЭАБ), который применяется в медицине в качестве местного обезболивающего средства, известного под наименованиями бензокаин и анестезин, а также для синтеза других лекарственных препаратов [511–514]. В настоящее время ЭАБ производят преимущественно по методу Бешана – восстановлением ЭНБ железным порошком или чугунами стружками в слабокислой среде. Этот метод характеризуется образованием значительных количеств побочных продуктов и трудноутилизируемых отходов, в частности, железного шлама, загрязнённого азотсодержащими соединениями [372, 511]. Каталитическое гидрирование молекулярным водородом лишено этого недостатка, и разработка эффективных катализаторов для получения ЭАБ гидрированием ЭНБ представляет собой актуальную задачу [515–517].

Далее приведены и обсуждены результаты изучения катализаторов Pd/НГУ в гидрировании ЭНБ при варьировании их состава (содержания Pd, разновидности НГУ), условий приготовления, задаваемых химической природой предшественника Pd, а также условий реакции (температуры, давления водорода, природы растворителя). В завершении раздела проведена оценка возможности промышленного использования катализаторов Pd/НГУ для гидрирования ЭНБ.

4.1.1 Последовательность превращений при гидрировании этил-4-нитробензоата на катализаторах Pd/НГУ

Гидрирование ЭНБ проводилось в среде этанола при температуре 50 °С, давлении водорода 0,5 МПа и при использовании нескольких различных катализаторов Pd/НГУ. Для установления последовательности превращений, протекающих в ходе жидкофазного гидрирования ЭНБ, через определённые интервалы времени из автоклава производился отбор проб реакционной смеси. После отделения катализатора пробы полученных реакционных

растворов были исследованы методами ЯМР и ГХ-МС, что позволило идентифицировать все обнаруженные в растворах продукты превращений¹⁾. Таким образом, в реакционных растворах надёжно установлено наличие ЭНБ (при его неполном превращении), ЭАБ, этил-4-(гидроксиамино)бензоата (ЭГАБ), диэтил-4,4'-азоксидбензоата (ДАОД) и диэтил-4,4'-азодибензоата (ДАД). Согласно результатам количественного анализа методом ГЖХ, среди продуктов гидрирования всегда преобладал ЭАБ, причём его содержание в реакционных растворах возрастало по мере расходования ЭНБ (рисунок 51). Концентрация остальных продуктов превращений ЭНБ была небольшой; она достигала максимальных значений в начальный период времени (спустя 5–10 минут после начала эксперимента), а затем снижалась. Для разных катализаторов Pd/НГУ качественный состав продуктов гидрирования был одинаковым. Различия между катализаторами заключались в разной скорости происходящих в их присутствии реакций.

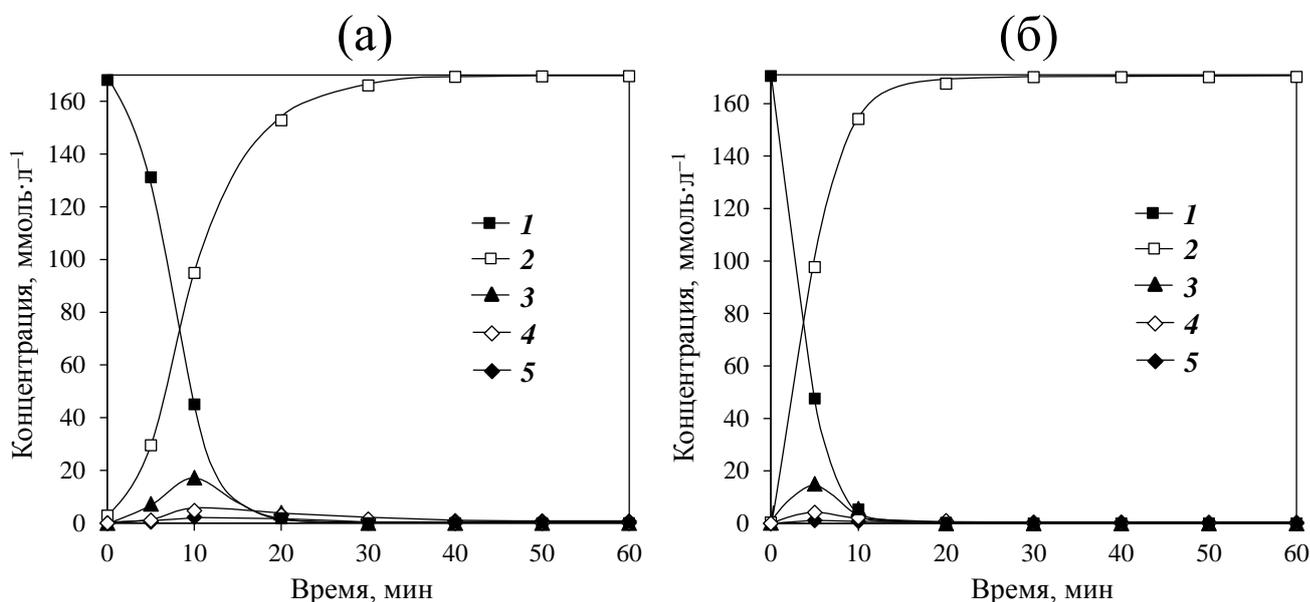


Рисунок 51 – Профили изменения концентрации ЭНБ (1), ЭАБ (2), ЭГАБ (3), ДАОД (4) и ДАД (5) по данным ГЖХ-анализа реакционных растворов, полученных при гидрировании ЭНБ в присутствии катализаторов 1 % Pd(ХК)/PI145 (а) и 1 % Pd(ПКГ)/PI278-Э (б); условия гидрирования: 150 мл EtOH (aq.), 5,000 г ЭНБ, 0,500 г катализатора, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа

Таким образом, установлено, что гидрирование ЭНБ на катализаторах Pd/НГУ протекает через ряд превращений, завершаемых образованием ЭАБ. Полученные данные свидетельствуют о том, что стадийность превращений в ходе гидрирования ЭНБ (схема 8) в целом соответствует известной схеме Габера [383], согласно которой гидрирование ароматического нитросоединения до соответствующего амина включает ряд последовательных и параллельных реакций, причём промежуточное нитрозосоединение является ключевым интермедиатом,

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.1.

участвующим в образовании продукта конденсации – азоксисоединения. Невысокая концентрация промежуточных продуктов гидрирования ЭНБ (рисунок 51) может быть обусловлена повышенной скоростью их превращений на поверхности катализатора в условиях гидрирования. Промежуточный этил-4-нитрозобензоат не обнаружен ни в одной из проб растворов, что можно объяснить его высокой реакционной способностью и прочным связыванием с палладием (по данным работы [380] ароматические нитрозосоединения прочно адсорбируются на переходных металлах, тогда как остальные промежуточные продукты гидрирования нитроаренов характеризуются слабой или средней адсорбционной способностью). То есть молекулы этил-4-нитрозобензоата после образования из ЭНБ, не покидая поверхности катализатора, сразу присоединяли водород или взаимодействовали с ЭГАБ.

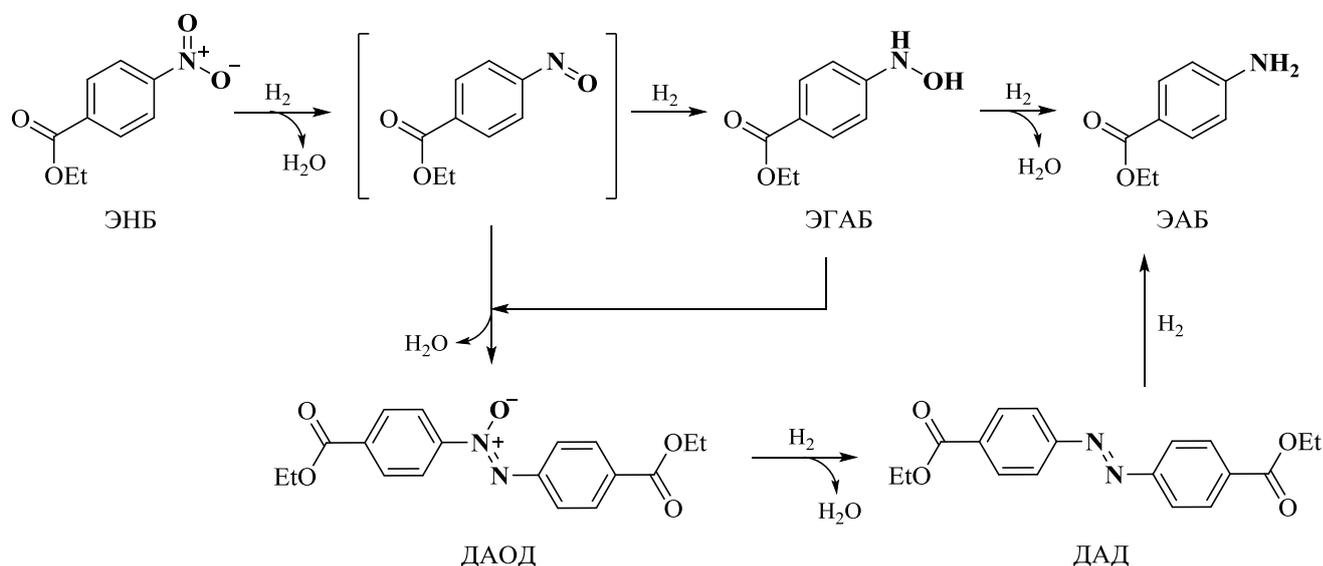


Схема 8 – Стадийность превращений в ходе гидрирования ЭНБ в присутствии катализаторов Pd/НГУ (по схеме Габера)

Принимая во внимание данные работ, посвящённых изучению механизма гидрирования нитробензола [498–500, 504], можно также предположить, что при гидрировании ЭНБ в присутствии Pd/НГУ на начальном этапе образуется не этил-4-нитрозобензоат, а связанный с палладием интермедиат $[EtO_2C(C_6H_4)NOH]^*$, который либо присоединяет адсорбированный водород и превращается в ЭГАБ, либо претерпевает самоконденсацию с отщеплением воды, что приводит к образованию ДАОД (схема 9), причём, в отличие от схемы Габера, без участия ЭГАБ. Кроме того, адсорбированный интермедиат $[EtO_2C(C_6H_4)NOH]^*$ может терять протон, образуя нитрозосоединение. Однако если при гидрировании ЭНБ образование данного интермедиата и имело место, то его депротонирование в выбранных условиях реакции и при использовании катализаторов Pd/НГУ, очевидно, было подавлено.

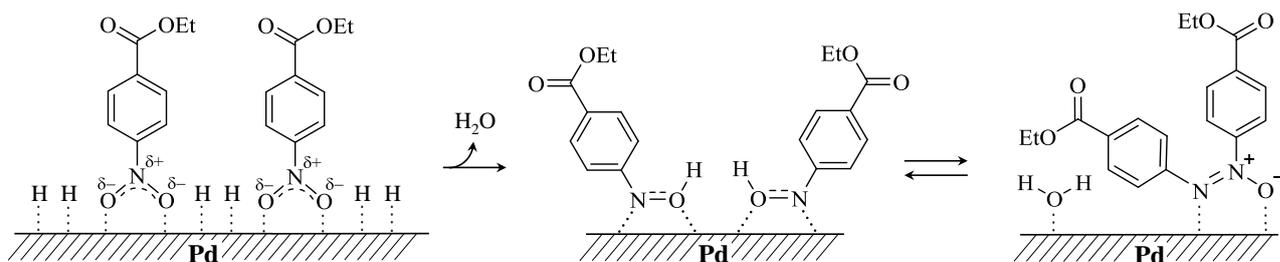


Схема 9 – Возможный механизм образования ДАОД при самоконденсации интермедиата $[\text{EtO}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NOH}]^*$, предположительно образующегося на начальном этапе гидрирования ЭНБ на палладиевом катализаторе

Следует также отметить, что в реакционных растворах, полученных при гидрировании ЭНБ на катализаторах Pd/НГУ, не обнаружен диэтил-4,4'-гидразодибензоат, образования которого можно ожидать при реализации конденсационного маршрута (см. схему 4). При изучении гидрирования ДАОД, полученного из ЭНБ и выделенного из реакционных растворов, установлено, что в тех же условиях, которые были использованы для гидрирования ЭНБ (EtOH, 50 °С, 0,5 МПа H_2 , 1 ч), и в присутствии катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э происходит быстрое превращение ДАОД в ДАД и ЭАБ, причём диэтил-4,4'-гидразодибензоат не обнаружен ни в одной из проб реакционного раствора, которые отбирались из реактора через каждые 10 минут. Отсутствие данного гидразосоединения среди продуктов гидрирования ЭНБ и ДАОД может быть обусловлено повышенной активностью катализаторов Pd/НГУ в реакции гидрогенолиза связи N–N, вследствие чего сразу после своего образования диэтил-4,4'-гидразодибензоат превращается в ЭАБ и тем самым предотвращается его накопление в реакционной смеси.

4.1.2 Влияние природы наноглобулярного углерода и условий приготовления катализаторов Pd/НГУ на их активность и селективность в гидрировании этил-4-нитробензоата

Для изучения влияния природы (разновидности) НГУ и условий приготовления катализаторов Pd/НГУ (задаваемых химической природой соединения-предшественника) на их функциональные свойства в гидрировании ЭНБ каталитические эксперименты были выполнены в одинаковых условиях: в среде этилового спирта, при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа. В результате было установлено, что большинство катализаторов, полученных при использовании в качестве носителя термической разновидности НГУ марки Т900 и содержащих 1 и 2 мас. % палладия, обеспечивают полное превращение ЭНБ в течение 1 часа с селективным образованием ЭАБ (таблица 22, эксперименты 1–8).

Таблица 22 – Каталитические свойства образцов Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании ЭНБ

№ эксп.	Образец	TOF(H), моль(H ₂)× ×моль(Pd _s) ⁻¹ ·мин ⁻¹) ¹	X _{ЭНБ} , мол. % ²)	S, мол. % ³)			
				ЭАБ	ЭГАБ	ДАОД	ДАД
1	1 % Pd(ХК)/Т900	253	>99	>99	0	0	0
2	1 % Pd(ПГК)/Т900	383	>99	>99	0	0	0
3	1 % Pd(Ас)/Т900	<116	75	67	23	9	1
4	1 % Pd(dba)/Т900	–	>99	78	12	8	2
5	2 % Pd(ХК)/Т900	169	>99	>99	0	0	0
6	2 % Pd(ПГК)/Т900	741	>99	>99	0	0	0
7	2 % Pd(Ас)/Т900	<239	>99	>99	0	0	0
8	2 % Pd(dba)/Т900	–	>99	>99	0	0	0
9	1 % Pd(ХК)/К354	333	>99	>99	0	0	0
10	1 % Pd(ХК)/П145	<79	>99	96	1	2	1
11	1 % Pd(ПГК)/П145	150	>99	>99	0	0	0
12	1 % Pd(Ас)/П145	<132	>99	88	8	2	2
13	1 % Pd(dba)/П145	<208	>99	98	0	0	2
14	1 % Pd(ХК)/П278-Э	<82	96	86	5	7	2
15	1 % Pd(ПГК)/П278-Э	328	>99	>99	0	0	0
16	1 % Pd(Ас)/П278-Э	<92	>99	89	5	4	2

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.

¹) Значения TOF(H) рассчитаны по формуле (35) из данных измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента (5–10 минут). Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.1 (рисунок Г.1). При расходе водорода <3 см³·мин⁻¹ применяемая система индикации и управления не регистрировала его поглощаемый объём, и в этом случае для соответствующих катализаторов приведены верхние границы значений TOF(H), если известна дисперсность частиц палладия по данным хемосорбции СО. Прочерк означает, что величина TOF(H) не была определена, поскольку дисперсность частиц палладия не известна (см. таблицу 19).

²) Степень превращения ЭНБ через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).

³) Селективность по продуктам гидрирования ЭНБ через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).

В зависимости от химической природы предшественника и условий нанесения катализаторы на основе носителя Т900 различались по активности (TOF) и селективности, причём наиболее выражены различия между образцами с содержанием 1 мас. % Pd. Катализаторы 1 % Pd/Т900, приготовленные при использовании хлоридных комплексов и ПГК палладия, проявили высокую активность и обеспечили полное превращение ЭНБ в ЭАБ. Активность аналогичных катализаторов, но полученных при нанесении ацетата Pd и комплекса [Pd₂(dba)₃], была гораздо меньше (таблица 22, эксперименты 3 и 4). При этом селективность в образовании ЭАБ оказалась пониженной из-за медленного превращения ЭНБ и промежуточных продуктов гидрирования. Так, в присутствии образца 1 % Pd(Ас)/Т900 полного превращения

субстрата не было достигнуто (около 75 мол. %), а селективность образования промежуточного ЭГАБ составила 23 мол. %. Пониженная активность катализаторов, полученных при использовании комплексов палладия с органическими лигандами, по-видимому, обусловлена малой доступностью палладийсодержащих активных центров для реагирующих молекул («мёртвый» палладий) по причине капсулирования наночастиц Pd аморфным углеродом в ходе высокотемпературной обработки данных образцов (как показано выше в разделе 3.3).

Довольно высокой активностью в гидрировании ЭНБ обладал катализатор на основе канальной марки K354 (таблица 22, эксперимент 9). В присутствии данного образца происходило полное превращение ЭНБ в ЭАБ за 1 час, а по величине TOF(H) он был сопоставим с наиболее активными катализаторами 1 % Pd(ХК)/Т900 и 1 % Pd(ПГК)/Т900.

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 K354 (таблица 22, эксперименты 10–16). Тем не менее в большинстве случаев они также обеспечили полное превращение ЭНБ, а их активность (TOF) и селективность зависели от химической природы соединения-предшественника палладия и условий приготовления. Так, гидрирование в присутствии катализаторов, синтезированных из ПГК Pd, протекало с высокой скоростью до полного превращения субстрата с селективным образованием ЭАБ (см. также рисунок 51б). Однако на катализаторах 1 % Pd/П145 и 1 % Pd/П278-Э, полученных при нанесении хлоридных комплексов палладия, ацетата палладия и комплекса палладия с dba, гидрирование происходило существенно медленнее. В случае образца 1 % Pd(ХК)/П278-Э, который оказался одним из наименее активных, превращение ЭНБ было неполным (96 мол. %), а в реакционной смеси кроме ЭАБ (селективность 86 мол. %) обнаружены продукты парциального гидрирования. 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 продуктов парциального гидрирования. Так, после ряда экспериментов, в которых достигнута наибольшая селективность образования ДАОД, данный продукт, благодаря своей низкой растворимости в холодном этаноле, был легко выделен из реакционных растворов в виде светло-оранжевого ватообразного вещества (данные идентификации приведены в приложении В.1). Этот 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 [518].

В целом повышенная активность катализаторов, приготовленных при использовании термической разновидности НГУ Т900 и хлоридных комплексов или ПГК палладия, может

быть обусловлена как высокой дисперсностью наночастиц палладия в них (см. таблицы 16 и 19), так и присущими носителю Т900 такими структурными характеристиками, которые обеспечивают бóльшую доступность палладиевых центров реагирующим молекулам 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 (см. рисунок 32). 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-десорбции в случае Pd/Т900 протекали быстрее, чем при использовании катализаторов Pd/П145, Pd/П278-Э, что благоприятствовало проявлению катализаторами на основе Т900 высоких показателей в жидкофазном гидрировании ЭНБ.

Кроме того, следует принять во внимание, что в гидрировании ЭНБ принимали участие не только различные лабильные формы водорода, образующиеся при его хемосорбции на поверхности наночастиц палладия, но, по-видимому, также β -гидрид палладия (как показано в ряде работ [488–491] при изучении гидрирования различных органических соединений в присутствии палладиевых катализаторов), устойчивость которого зависит от природы мест локализации и прочности связывания наночастиц палладия с углеродной поверхностью. Выше в разделе 3.3 при обсуждении результатов сравнительного изучения катализаторов 1 % Pd(ПГК)/П145 и 1 % Pd(ПГК)/Т900 методом ТПВ было показано, что доля прочно связанных с поверхностью НГУ наночастиц палладия и образующихся из них устойчивых форм β -гидрида палладия заметно больше в образце 1 % Pd(ПГК)/П145 (рисунок 46б). В то же время в катализаторе 1 % Pd(ПГК)/Т900 наночастицы палладия, связанные с однородной и «гладкой» поверхностью носителя менее прочно, образуют при взаимодействии с водородом преимущественно менее стабильный (более реакционноспособный) β -гидрид палладия (рисунок 46а), что вместе с другими указанными выше факторами могло способствовать достижению данным катализатором более высокой активности в гидрировании ЭНБ по сравнению с образцом 1 % Pd(ПГК)/П145 (таблица 22, эксперименты 2 и 11).

Что касается катализатора 1 % Pd(ХК)/К354, то несмотря на меньшую по сравнению с активными катализаторами на основе Т900 (1 % Pd(ХК)/Т900 и 1 % Pd(ПГК)/Т900) доступность палладийсодержащих центров для молекул реагирующих соединений (более низкая дисперсность наночастиц палладия по данным импульсной хемосорбции СО, а также

выраженная «шероховатость» поверхности K354, как и для печных разновидностей), его высокая активность в гидрировании ЭНБ, по-видимому, обусловлена присутствием на поверхности носителя K354 кислородсодержащих групп, концентрация которых, как показано выше, существенно больше, чем для других использованных разновидностей НГУ, и которые, как отмечается в ряде работ [11], способны модифицировать каталитические свойства системы Pd/C. Более подробно результаты изучения влияния концентрации кислородсодержащих групп в носителе на активность катализатора 1 % Pd(ХК)/K354 в реакции гидрирования ЭНБ будут рассмотрены ниже в разделе 4.1.3.

Завершая обсуждение полученных в работе данных об активности и селективности различных катализаторов Pd/НГУ в гидрировании ЭНБ, целесообразно привести результаты их сопоставления по указанным показателям в изученной реакции с аналогичными катализаторами на основе других углеродных носителей. В тех же условиях гидрирования (50 °С, 0,5 МПа, 1 ч) катализатор на основе УНТ, содержащий 1 мас. % палладия и приготовленный так же, как и образцы серии Pd(ХК)/НГУ, то есть при использовании хлоридных комплексов палладия в качестве предшественника, обеспечил полное селективное превращение ЭНБ в ЭАБ, однако заметно уступал некоторым катализаторам Pd/НГУ, например образцам 1 % Pd(ХК)/Т900 и 1 % Pd(ХК)/K354, по величине TOF(Н), 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(ХК)/АУ, демонстрировал в тех же условиях реакции ещё более низкие показатели, чем большинство образцов 1 % Pd/НГУ: гидрирование ЭНБ протекало с очень низкой скоростью (система индикации и управления не регистрировала поглощение водорода), и несмотря на полное превращение ЭНБ селективность образования ЭАБ не достигла предельного значения, а составила 96 мол. %.

В литературе описаны примеры использования различных катализаторов типа Pd/C для селективного гидрирования ЭНБ [517, 519–523]. Предложенные в этих работах катализаторы Pd/C хотя и позволяют достигать полного превращения субстрата и высокого выхода ЭАБ, однако зачастую в заметно более жёстких условиях гидрирования по сравнению с использованными в настоящей работе. Например, Ф. Висентин (F. Visentin) и соавторы [522] для достижения высокого выхода ЭАБ при гидрировании ЭНБ на катализаторе 1 % Pd/АУ применяли давление 1,3 МПа, а продолжительность гидрирования составляла около 2 ч. Ещё больше времени (4 ч) требовалось для селективного гидрирования ЭНБ в ЭАБ в присутствии 2 %-ного палладиевого катализатора на основе углеродного носителя СМК-3, допированного азотом, при температуре 60 °С и давлении 1 МПа [523].

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что катализаторы Pd/НГУ, содержащие не более 2 мас. % палладия, являются очень эффективными в жидкофазном гидрировании ЭНБ в мягких условиях (50 °С, 0,5 МПа, 1 ч), причём по своим

показателям они не уступают, а многие даже превосходят катализаторы Pd/C на основе других углеродных носителей (УНТ, АУ). Каталитическая активность изученных образцов зависит от разновидности НГУ, используемой в качестве носителя, а также метода приготовления катализатора. Хотя большинство изученных катализаторов Pd/НГУ обеспечивают высокоселективное превращение ЭНБ в ЭАБ, катализаторы, приготовленные нанесением хлоридных комплексов или ПГК палладия на термическую разновидность Т900, демонстрируют наиболее высокие показатели, по-видимому, благодаря оптимальной комбинации структуры и текстуры носителя Т900, дисперсности и однородности нанесённых на его поверхность наночастиц палладия, а также природы мест локализации палладийсодержащих активных центров.

4.1.3 Влияние термической обработки наноглобулярного углерода на активность катализатора Pd/НГУ в гидрировании этил-4-нитробензоата

Для изучения влияния предварительной термической обработки носителя на каталитические свойства системы Pd/НГУ в гидрировании ЭНБ образцы 1 % Pd(ХК)/K354-*t*, полученные при нанесении хлоридных комплексов палладия на носители K354-*t* и охарактеризованные ранее (см. раздел 3.2), были предварительно подвергнуты восстановительной обработке в потоке водорода при температуре 300 °С в течение 2 часов. Все эксперименты по гидрированию ЭНБ в присутствии полученных катализаторов выполнены при одинаковых условиях: в среде этилового спирта, при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа. Установлено, что все полученные катализаторы 1 % Pd(ХК)/K354-*t* обеспечивают за 1 час полное превращение ЭНБ с селективным образованием ЭАБ (рисунок 52а, таблица 23). Согласно данным анализа проб реакционных растворов, полученных при отборе из реактора через определённые интервалы времени, доля промежуточных продуктов гидрирования была довольно низкой: например, через 10 минут эксперимента для всех изученных катализаторов селективность образования ЭГАБ не превышала 10 мол. %, а ДАОД и ДАД обнаружены в реакционных растворах лишь в незначительных количествах. При этом катализаторы заметно различаются по скорости, с которой происходит в их присутствии превращение ЭНБ. В целом повышение температуры термической обработки носителя приводит к уменьшению средней начальной скорости гидрирования ЭНБ (рисунок 52б), хотя в случае катализатора 1 % Pd(ХК)/K354-900 скорость превращения по неясным пока причинам несколько выше, чем в присутствии образцов 1 % Pd(ХК)/K354-500 и 1 % Pd(ХК)/K354-700. Расчёт каталитической активности с учётом дисперсности наночастиц палладия (см. таблицу 18) показал, что заметное уменьшение величины TOF(S) происходит, если носитель подвергать термической обработке до температуры 500 °С;

при более высоких температурах обработки величина $\text{TOF}(S)$ мало меняется и в том числе не зависит от содержания кислорода в носителе, которое, как было показано ранее (см. рисунок 38а), существенно уменьшается при обработке в диапазоне температур 500–900 °С.

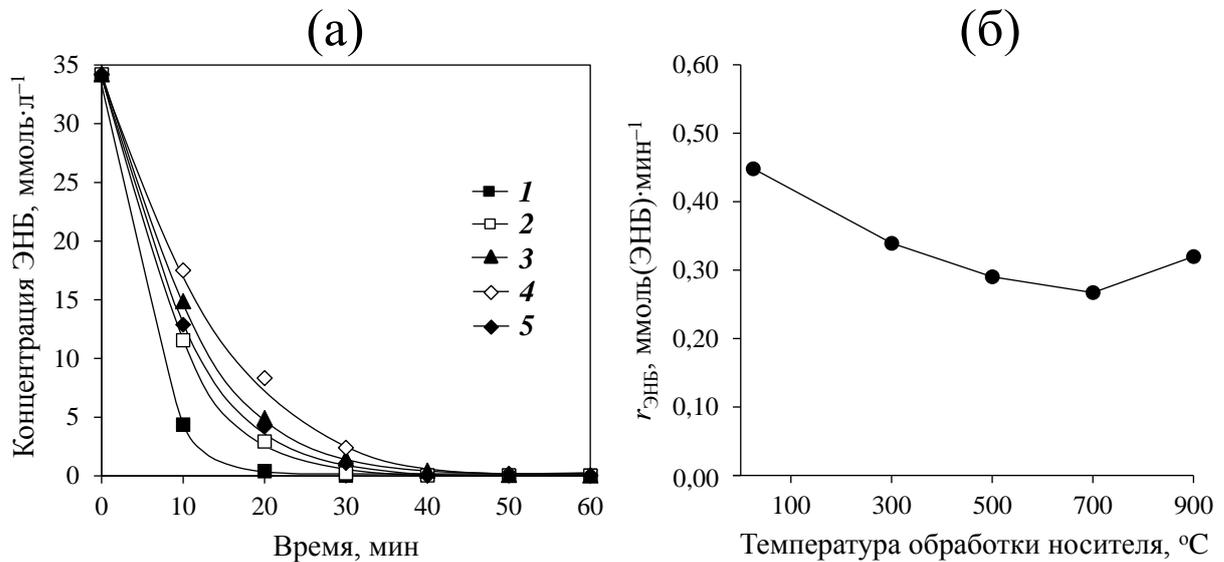


Рисунок 52 – Профили изменения концентрации ЭНБ по данным ГЖХ-анализа реакционных растворов, полученных при гидрировании в присутствии катализаторов 1 % Pd(ХК)/К354 (1), 1 % Pd(ХК)/К354-300 (2), 1 % Pd(ХК)/К354-500 (3), 1 % Pd(ХК)/К354-700 (4), 1 % Pd(ХК)/К354-900 (5) (а), и зависимость средней начальной скорости гидрирования ЭНБ (за 10 минут эксперимента) от температуры предварительной обработки носителя К354 (б); условия гидрирования приведены в примечании к таблице 23

Таблица 23 – Каталитические свойства образцов 1 % Pd(ХК)/К354-*t* в жидкофазном гидрировании ЭНБ

Образец	TOF(S), моль(ЭНБ)·моль(Pd _s) ⁻¹ ·мин ⁻¹ 1)	X _{ЭНБ} , мол. % 2)		S _{ЭАБ} , мол. % 3)	
		10 мин	60 мин	10 мин	60 мин
1 % Pd(ХК)/К354	193	87	>99	88	>99
1 % Pd(ХК)/К354-300	149	66	>99	95	>99
1 % Pd(ХК)/К354-500	132	57	>99	95	>99
1 % Pd(ХК)/К354-700	138	52	>99	93	>99
1 % Pd(ХК)/К354-900	139	62	>99	96	>99

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 150 мл EtOH (aq.), 1,000 г ЭНБ, 0,100 г катализатора, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа, продолжительность 1 ч.
¹⁾ Значения TOF(S) рассчитаны по формуле (36) из данных определения средней скорости превращения ЭНБ в начале эксперимента (10 минут).
²⁾ Степень превращения ЭНБ через 10 или 60 минут, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).
³⁾ Селективность образования ЭАБ через 10 или 60 минут, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).

Ранее в ряде работ [25, 324, 405, 406] было показано, что предварительная функционализация поверхности НГУ кислородсодержащими группами при обработке, например, азотной кислотой позволяет повысить активность катализаторов Pd/НГУ в реакциях

гидрирования. В настоящей работе концентрация кислородсодержащих групп на поверхности НГУ, наоборот, была снижена в результате его высокотемпературной обработки. При этом выявленная тенденция уменьшения активности катализатора при уменьшении концентрации кислородсодержащих групп на поверхности носителя, как видно, соответствует данным литературы. Эта тенденция соблюдается до определённого предела, когда дальнейшее снижение концентрации кислородсодержащих групп с ростом температуры обработки носителя мало влияет на активность катализатора.

Поскольку дисперсность нанесённых наночастиц палладия почти не зависела от предварительной высокотемпературной обработки НГУ (см. таблицу 18, рисунок 45), то выявленное влияние этой обработки на активность катализатора Pd/НГУ может быть связано со снижением гидрофильности поверхности данного углеродного носителя при уменьшении концентрации кислородсодержащих групп, как это показано ранее при изучении катализаторов типа Pd/C [11, 524, 525]. Можно предположить, что такие полярные кислородсодержащие группы, как фенольные, лактонные и карбоксильные, концентрация которых повышена на поверхности катализатора, приготовленного при использовании исходного, не подвергнутого обработке носителя K354, способствовали как адсорбции молекул ЭНБ посредством формирования водородных связей с нитрогруппами, так и спилловеру активных форм водорода (H , H^+ , H^-), образующихся при диссоциативной адсорбции молекул H_2 на наночастицах палладия. В недавней работе X. Наварро-Руиса (J. Navarro-Ruiz) с соавторами [525], посвящённой изучению механизма спилловера водорода на катализаторах Pd/УНТ, было установлено, что ключевую роль в этом процессе играют карбоксильные и фенольные группы поверхности углеродного носителя, а полярный протонный растворитель (например, вода) участвует как переносчик протонов и тем самым способствует спилловеру. В настоящей работе возможность спилловера водорода на катализаторе 1 % Pd(ХК)/K354 была проверена при помощи простого теста с оксидом вольфрама(VI), который заключается в том, что спилловерный водород даже при комнатной температуре восстанавливает светло-жёлтый WO_3 до вольфрамовой бронзы H_xWO_3 ($x < 1$) тёмно-синего цвета [180, 524–528] (при действии молекулярного водорода такое превращение WO_3 происходит только при температурах выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ [526, 528]). Положительный результат этого теста¹⁾ подтвердил возможность спилловера водорода для образца 1 % Pd(ХК)/K354. Таким образом, можно полагать, что при гидрировании ЭНБ на указанном катализаторе высокая скорость каталитических превращений обеспечивалась в том числе спилловером водорода, которому способствовали кислородсодержащие группы на

¹⁾ Тест выполнялся следующим образом. Однородная смесь 2 г порошкообразного WO_3 и 50 мг катализатора помещалась в стеклянную трубку и увлажнялась несколькими каплями дистиллированной воды. Молекулярный водород пропускался ($50\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$) через трубку со смесью при комнатной температуре. В течение 10 минут наблюдалось постепенное изменение цвета смеси со светло-жёлтого на тёмно-синий. В холостом эксперименте без катализатора изменения цвета не происходило. В ходе теста какие-либо количественные измерения не проводились, поэтому полученный результат не позволяет судить о скорости спилловера.

поверхности носителя K354 и молекулы полярного протонного растворителя (этанола). Уменьшение концентрации кислородсодержащих групп при термической обработке носителя, по-видимому, приводило к снижению их вклада в активацию молекул ЭНБ и в спилlover водорода, в результате чего скорость гидрирования также снижалась (рисунок 52). Следует, однако, иметь в виду, что независимо от того, был ли НГУ подвергнут термической обработке или нет, все катализаторы 1 % Pd(ХК)/K354-*t* обеспечивали исчерпывающее гидрирование ЭНБ в ЭАБ (таблица 23), а выявленное влияние этой обработки на скорость превращения ЭНБ и активность катализатора нельзя считать значительным, что отличается от эффектов, которые достигаются в результате предварительного окисления поверхности НГУ, зачастую приводящие к весьма существенным изменениям каталитических свойств композиции Pd/НГУ (см., например, рисунок 19).

Таким образом, предварительная термическая обработка НГУ (на примере канальной разновидности K354) позволяет изменять активность полученного на его основе палладиевого катализатора в реакции гидрирования ЭНБ, причём, как видно из полученных результатов, варьирование температуры такой обработки в довольно широких пределах (что оказывает существенное влияние на структурные и функциональные свойства поверхности носителя) 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, например, в процессах конкурентного гидрирования, когда различие гидрофобно-гидрофильных свойств субстратов может в значительной степени проявляться на стадии их адсорбционного взаимодействия с поверхностью катализатора.

4.1.4 Влияние условий гидрирования этил-4-нитробензоата в присутствии катализаторов Pd/НГУ на скорость каталитических превращений

Влияние температуры и давления водорода. Выше было показано, что катализаторы Pd/T900, содержащие 1 или 2 мас. % Pd, довольно эффективны в мягких условиях гидрирования, поскольку обеспечивают полное превращение ЭНБ и высокую селективность в образовании ЭАБ. Для изучения влияния температуры и давления водорода на показатели гидрирования ЭНБ был использован образец с ещё более низким содержанием палладия, 0,5 % Pd(ПГК)/T900, причём отношение массы субстрата (2,000 г) к массе катализатора (0,200 г) как и в предыдущих экспериментах составляло 10. С точки зрения экономии дорогостоящего Pd разработка катализаторов с низким содержанием этого металла, но при этом проявляющих высокие показатели в каталитической реакции, до сих пор остаётся актуальной задачей.

Каталитические эксперименты проводились в среде этанола при варьировании температуры от 30 до 70 °С, но при одинаковом давлении водорода 0,5 МПа, либо при варьировании давления водорода от 0,5 до 5,0 МПа, но при одинаковой температуре 50 °С. Установлено, что независимо от выбранных температуры и давления водорода катализатор 0,5 % Pd(ПГК)/Т900 обеспечивает полное превращение ЭНБ и образование ЭАБ с предельной селективностью (>99 мол. %). В то же время варьируемые параметры оказывают влияние на скорость реакции, которая в данных экспериментах была определена при измерении количества водорода, поглощаемого в ходе гидрирования. При изучении влияния температуры установлено, что начальная скорость гидрирования возрастает более чем в 1,5 раза при увеличении температуры на 20 °С (таблица 24).

Таблица 24 – Влияние температуры и давления водорода на скорость гидрирования ЭНБ на катализаторе 0,5 % Pd(ПГК)/Т900

Температура, °С	Давление водорода, МПа	r_{H_2} , мкмоль(H ₂)·мин ⁻¹ ¹⁾
30	0,5	1909
50	0,5	3371
70	0,5	5249
50	1,0	5217
50	2,0	6144
50	3,0	6474
50	4,0	5307
50	5,0	4627

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 100 мл растворителя, 2,000 г ЭНБ, 0,200 г катализатора, продолжительность 1 ч.
¹⁾ Скорость гидрирования r_{H_2} рассчитана по результатам измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента. Кривые поглощения водорода приведены в [приложении Г.1](#) (рисунки Г.2 и Г.3).

Изучение влияния давления водорода показало, что при его повышении от 0,5 до 3,0 МПа начальная скорость реакции постепенно возрастает и достигает почти двукратно более высокого значения (таблица 24). Однако при дальнейшем повышении давления от 3,0 до 5,0 МПа скорость реакции быстро снижается, что указывает на отрицательный порядок реакции по водороду в этом диапазоне повышенных давлений. Аналогичный эффект ранее обнаружен при исследовании кинетических закономерностей реакций гидрогенолиза различных органических соединений [529, 530] и обусловлен конкурентной адсорбцией на поверхности палладия молекул органического субстрата и водорода. При достаточно высоких давлениях происходит так называемое «водородное отравление», когда адсорбированный на частицах палладия

водород не вытесняется молекулами субстрата. Это затрудняет каталитические превращения и приводит к снижению скорости гидрирования при дальнейшем повышении давления водорода.

Влияние химической природы растворителя. Согласно опубликованным данным для жидкофазного гидрирования ЭНБ могут применяться такие растворители как метанол [522], этанол [531–533], пропан-2-ол [517, 521], этилацетат [534], тетрагидрофуран (ТГФ) [535], циклогексан [536]. Перечисленные растворители хорошо растворяют ЭНБ, однако могут различаться по влиянию на скорость гидрирования и выход продуктов вследствие различия в способности к образованию аддуктов с углеродной поверхностью и палладиевыми центрами катализатора.

Эффекты растворителя в кинетике жидкофазных реакций обусловлены изменением энергии Гиббса активации из-за изменений энергии сольватации молекул реагирующих соединений и активированного комплекса в том или ином растворителе [537]. Для количественной оценки влияния растворителя на скорость реакций могут быть использованы различные параметры, учитывающие полярность и эффекты сольватации [537]. Эти параметры группируются в корреляционных уравнениях типа

$$\lg k = \lg k_0 + \sum_i a_i A_i, \quad (42)$$

где k – константа скорости реакции в применяемом растворителе;

k_0 – константа скорости реакции в некотором «инертном» растворителе, выбранном как стандартный;

a_i – коэффициенты, показывающие вклад свойства (например, полярности) применяемого растворителя в значение константы скорости;

A_i – параметры, характеризующие свойства (например, полярность) данного растворителя.

Среди параметров, описывающих влияние растворителя на скорость реакций и учитывающих сольватацию, распространение получили спектроскопические эмпирические параметры полярности растворителей, такие как параметры Камлета – Тафта и параметр Райхардта. Так, нормализованный параметр полярности Райхардта E_T^N входит в следующее эмпирическое уравнение [537]:

$$\lg k = \lg k_0 + c(32,4E_T^N + 30,7), \quad (43)$$

где c – коэффициент, характеризующий вклад параметра Райхардта в константу скорости. Значения этого параметра для растворителей определены ранее [537] на основе данных по сдвигу волновых чисел в УФ-спектрах растворов сольватохромных красителей.

Эффект растворителя в каталитической реакции можно анализировать при построении зависимости скорости реакции, степени превращения субстрата или селективности образования

продукта реакции от характеристики полярности растворителя. Выявление и анализ таких зависимостей для жидкофазных реакций гидрирования представляет большой интерес не только с теоретической точки зрения, но и с практической при оптимизации условий каталитического процесса.

В настоящей работе исследовано влияние химической природы растворителя на скорость и другие показатели гидрирования ЭНБ в присутствии катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э, который среди других изученных образцов Pd/НГУ является одним из наиболее активных и селективных в данной реакции (см. таблицу 22). Используемые в этом исследовании растворители различаются по полярности: циклогексан, бензол и 1,4-диоксан представляют собой неполярные растворители ($E_T^N = 0,006-0,16$), ТГФ, этилацетат и *N,N*-диметилформамид (ДМФА) – полярные апротонные растворители ($E_T^N = 0,21-0,39$), а пропан-2-ол, этанол и метанол – полярные протонные растворители ($E_T^N = 0,55-0,76$). Результаты каталитических экспериментов в данных растворителях приведены на рисунке 53 и в таблице 25. Как видно, при гидрировании ЭНБ в растворах алифатических спиртов и циклогексана при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа за 1 час происходило полное превращение субстрата, а селективность образования ЭАБ достигла предельного значения. При этом начальная скорость гидрирования имела наибольшие значения, особенно при использовании циклогексана.

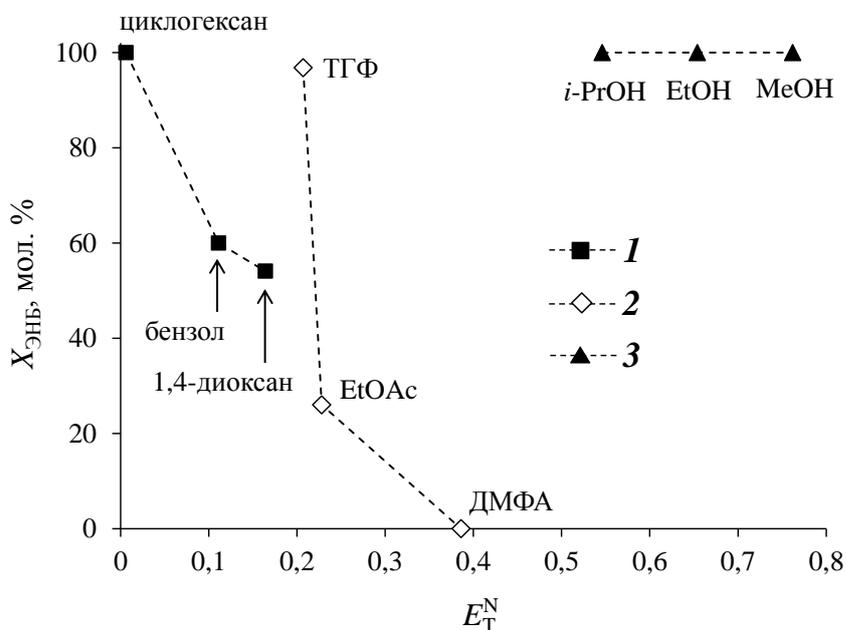


Рисунок 53 – Степень превращения ЭНБ ($X_{ЭНБ}$), достигаемая за 1 час гидрирования на катализаторе 1 % Pd(ПГК)/П278-Э в среде растворителей, которые различаются нормализованным параметром полярности Райхардта: неполярные растворители, $E_T^N = 0,006-0,16$ (1); полярные апротонные растворители, $E_T^N = 0,21-0,39$ (2); полярные протонные растворители, $E_T^N = 0,55-0,76$ (3); условия гидрирования приведены в примечании к таблице 25

Таблица 25 – Результаты гидрирования ЭНБ на катализаторе 1 % Pd(ПГК)/П278-Э в среде различных растворителей

Растворитель	r_{H_2} , мкмоль(Н ₂)·мин ⁻¹ 1)	X _{ЭНБ} , мол. % 2)	S, мол. % 3)			
			ЭАБ	ЭГАБ	ДАОД	ДАД
Метанол	938	>99	>99	0	0	0
Этанол	1117	>99	>99	0	0	0
Пропан-2-ол	491	>99	98	2	0	0
ТГФ	<134	97	96	3	1	0
Этилацетат	<134	26	>99	0	0	0
ДМФА	<134	0	–	–	–	–
1,4-Диоксан	<134	54	87	13	0	0
Бензол	<134	60	>99	0	0	0
Циклогексан	1265	>99	>99	0	0	0

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 100 мл растворителя, 1,000 г ЭНБ, 0,100 г катализатора, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа, продолжительность 1 ч.

1) Скорость гидрирования r_{H_2} рассчитана по результатам измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента (5–10 минут). Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.1 (рисунок Г.4). При расходе водорода <3 см³·мин⁻¹ применяемая система индикации и управления не регистрировала его поглощаемый объём, и в этом случае приведена верхняя граница r_{H_2} .

2) Степень превращения ЭНБ через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).

3) Селективность по продуктам гидрирования ЭНБ через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).

Гидрирование ЭНБ в тех же условиях, но в растворах этилацетата, ТГФ, бензола и 1,4-диоксана протекало очень медленно, так что система индикации и управления не регистрировала поглощение водорода. Поэтому ЭНБ не успевал за 1 час полностью превратиться (степень превращения от 26 до 97 мол. % в зависимости от растворителя), а селективность образования ЭАБ не всегда достигала предельного значения. При использовании ДМФА в качестве растворителя превращения ЭНБ вообще не происходило.

Обнаруженное влияние природы растворителя качественно можно объяснить тем, что при переходе от одного растворителя к другому меняется термодинамическое состояние системы, поскольку изменяются энергии взаимодействия молекул растворителя с молекулами ЭНБ и продуктов его превращений, а также с поверхностью катализатора. Среди таких взаимодействий следует выделить эффекты сольватации, обусловленные наличием у молекул как дипольных моментов, так и протонных или апротонных донорно-акцепторных свойств. Взаимодействие между ЭНБ и неполярным циклогексаном очень слабое. Адсорбция молекул циклогексана на поверхности наночастиц палладия также слаба. Гидрирование ЭНБ в циклогексане, таким образом, не затруднено и происходит с высокой скоростью. С увеличением полярности в ряду циклогексан < бензол < 1,4-диоксан указанные выше

взаимодействия усиливаются, что приводит к снижению в этом ряду растворителей скорости гидрирования и степени превращения ЭНБ.

Атомы кислорода в молекулах полярного апротонного растворителя могут донировать неподелённые пары электронов на свободные атомные орбитали палладия (донорно-акцепторное взаимодействие), что обеспечивает прочное связывание молекул растворителя с поверхностью частиц палладия и, таким образом, приводит к блокировке активных центров катализатора. В результате скорость реакции оказывается пониженной из-за конкуренции между молекулами реагирующего соединения и растворителя за активные центры. В то же время взаимодействие между молекулами растворителя и реагирующего соединения (сольватация) затрудняет адсорбцию последнего на поверхности катализатора [538]. По-видимому, в случае ДМФА взаимодействия его молекул с поверхностью частиц палладия и с растворённым ЭНБ настолько сильны, что гидрирование ЭНБ в растворе ДМФА полностью подавляется. Этот результат согласуется с данными некоторых работ [539, 540]. Например, Х. Такаги (H. Takagi) и соавторы [539] сообщили об отсутствии превращения бензилового спирта при попытке его гидрирования в растворе ДМФА на рутениевом катализаторе.

Высокая скорость гидрирования ЭНБ, которая достигается в полярных протонных растворителях (алифатических спиртах), обеспечивается способностью их молекул образовывать водородные связи. Образование водородных связей между молекулами растворителя и молекулами продуктов реакции способствует десорбции последних с поверхности катализатора и увеличению скорости реакции [540]. Кроме того, протонные растворители могут взаимодействовать с нитрогруппой адсорбированного субстрата посредством образования водородных связей. Такое взаимодействие приводит к поляризации связей N=O и облегчает дальнейшее присоединение хемосорбированного водорода [540, 541]. Гидрирование ЭНБ в среде этанола происходило с заметно более высокой скоростью, чем гидрирование в растворах других спиртов (таблица 25), что можно объяснить присутствием в использованном этаноле воды (см. раздел 2.1.4), молекулам которой в большей степени свойственно образовывать водородные связи по сравнению с молекулами спиртов [537]. Ранее в работе [541] было показано, что добавление даже 5 % воды к этанолу приводит к значительному повышению скорости гидрирования нитросоединения.

Высокие значения скорости гидрирования ЭНБ в растворах циклогексана и алифатических спиртов можно было объяснить также протекающими процессами переноса водорода, поскольку указанные растворители в определённых условиях выступают как доноры водорода и гидрируют нитроарены в присутствии катализатора [542–546]. Однако в реакционных растворах, полученных при гидрировании ЭНБ в этих растворителях, не обнаружено даже следов продуктов (например, карбонильных соединений), образования

которых следовало ожидать при таком трансферном гидрировании. Отдельный эксперимент в отсутствие молекулярного водорода показал, что в использованных достаточно мягких условиях реакции возможность трансферного гидрирования ЭНБ исключена.

Таким образом, в работе показано, что условия жидкофазного гидрирования ЭНБ (температура, давление водорода) и химическая природа применяемого для этого растворителя оказывают существенное влияние на скорость реакции, степень превращения субстрата и селективность образования ЭАБ. Повышение температуры от 30 до 70 °С или давления водорода от 0,5 до 3,0 МПа позволяет заметно увеличить скорость гидрирования, однако независимо от варьируемых параметров катализатор Pd/НГУ с содержанием даже 0,5 мас. % Pd обеспечивает полное превращение ЭНБ и образование ЭАБ с предельной селективностью. Закономерности влияния химической природы растворителя, обнаруженные для катализатора Pd/НГУ, в целом близки к описанным в литературе для палладиевых катализаторов на основе АУ, однако отсутствие выраженной микропористости у НГУ привело к большему проявлению эффекта растворителя. При использовании носителей с развитой микропористостью каталитически активные центры, локализованные в микропорах, блокируются молекулами растворителя, что «сглаживает» его влияние на каталитические превращения. С практической точки зрения полярные протонные растворители – алифатические спирты – оптимальны для проведения гидрирования ЭНБ на катализаторе Pd/НГУ и получения ЭАБ с высоким выходом, поскольку в их среде реакция протекает с высокой скоростью до полного превращения нитросоединения и не сопровождается накоплением продуктов неполного гидрирования. Применение циклогексана в качестве растворителя при гидрировании ЭНБ также позволяет достигать высоких каталитических показателей, однако в отличие от спиртов циклогексан – весьма опасный для окружающей среды загрязнитель [547], и, кроме того, проведение реакции в циклогексане, особенно в больших масштабах (то есть при высокой концентрации субстрата в реакционном растворе), может привести к нежелательному образованию эмульсии, так как гидрирование нитроаренов всегда сопровождается образованием воды.

4.1.5 Стабильность катализаторов Pd/НГУ в условиях жидкофазного гидрирования этил-4-нитробензоата и оценка возможности их промышленного использования для получения этил-4-аминобензоата

Для демонстрации возможности многократного использования системы Pd/НГУ в условиях жидкофазного гидрирования ЭНБ до ЭАБ были проведены ресурсные испытания одного из катализаторов в ходе многоциклового эксперимента. В данном эксперименте использован образец 1 % Pd(ПГК)/Т900, как один из наиболее активных среди

изученных катализаторов Pd/НГУ (см. таблицу 22). Для каждого цикла применялись те же условия, что и в предыдущих экспериментах, но с бóльшими нагрузками по катализатору и субстрату: 5,000 г ЭНБ и 0,500 г катализатора, этанол в качестве растворителя, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа, продолжительность 1 ч. После каждого цикла образец катализатора был отделён от реакционной смеси, промыт этанолом, высушен и использован в следующем цикле. Установлено, что изученный катализатор может использоваться в гидрировании ЭНБ не менее шести раз без потери активности (полное превращение ЭНБ) и с сохранением предельной селективности образования ЭАБ (рисунок 54). Это открывает возможность применения системы Pd/НГУ для синтеза данного соединения в большом масштабе¹⁾. Все оставшиеся после многоциклового эксперимента реакционные растворы были объединены, и ЭАБ выделен из объединённого раствора в виде белого мелкокристаллического порошка. Его выход составил 72 % от теоретического.

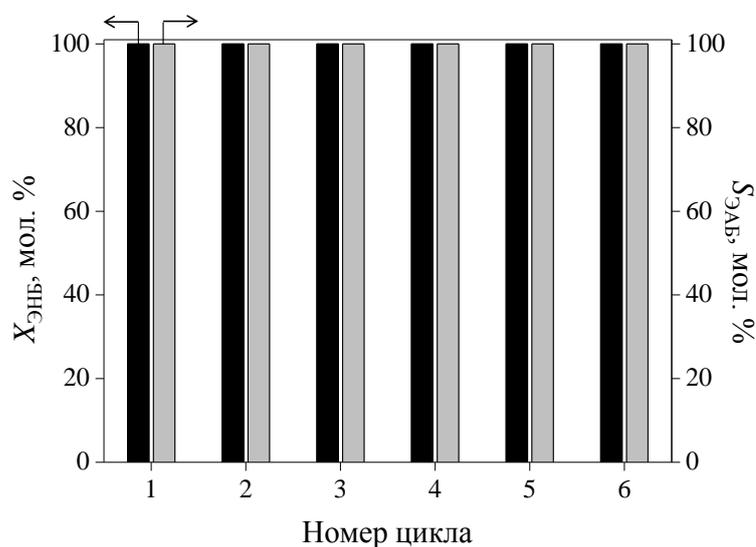


Рисунок 54 – Степень превращения ЭНБ ($X_{\text{ЭНБ}}$) и селективность образования ЭАБ ($S_{\text{ЭАБ}}$), достигаемые при многократном использовании катализатора 1 % Pd(ПГК)/Т900 в гидрировании ЭНБ; условия реакции для каждого цикла: EtOH (aq.), температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа, продолжительность 1 ч, отношение массы ЭНБ к массе катализатора составляло 10 и поддерживалось одинаковым в каждом цикле

¹⁾ Катализаторы Pd/НГУ зачастую довольно трудно отделить от реакционных растворов фильтрованием, поскольку размеры их частиц (агрегатов/агломератов наноглобул) сопоставимы с размерами пор стандартных бумажных фильтров (1–15 мкм в зависимости от марки фильтра). Однако это не может служить препятствием для применения катализаторов на основе НГУ в промышленных суспензионных процессах, так как подходы к отделению высокодисперсных палладий-углеродных катализаторов от жидкой фазы уже разработаны и внедрены в промышленную практику. Так, например, при промышленном получении циклогексанкарбонической кислоты гидрированием бензойной кислоты (одна из стадий в производстве ϵ -капролактама по способу SNIA Viscosa) отработанный высокодисперсный катализатор 5 % Pd/C отделяют с помощью центрифугирования [548]. В химической компании Evonik Industries с целью улучшения фильтруемости палладийсодержащих катализаторов на основе НГУ, используемых в процессе гидрирования 2,4-динитротолуола (см. раздел 1.4.4), был разработан способ, который заключается в смешивании катализатора с крупнозернистой инертной добавкой (Сибунит™ или АУ), предотвращающей проникновение катализатора через поры фильтра [549].

Для исследования стабильности системы Pd/НГУ в условиях гидрирования ЭНБ был проведён многоцикловый эксперимент с неполным превращением субстрата (чтобы учесть возможное отравляющее влияние промежуточных продуктов). При этом был использован менее активный катализатор 1 % Pd(ПГК)/П278-Э, а реакция в каждом цикле останавливалась через такое время, чтобы степень превращения ЭНБ составляла 70–85 мол. %. Условия данного эксперимента были аналогичны описанному выше. После каждого цикла образец катализатора был отделён от реакционной смеси, промыт этанолом, высушен и использован в следующем цикле. Полученные результаты показали, что катализатор 1 % Pd(ПГК)/П278-Э обеспечивает высокую селективность образования ЭАБ в пяти циклах гидрирования ЭНБ (рисунок 55). Небольшие отклонения в селективности для разных циклов (в пределах 79 и 84 мол. %) связаны с тем, что в выбранных условиях реакция протекала очень быстро: для достижения необходимых значений степени превращения ЭНБ и селективности по ЭАБ было достаточно 5–8 минут. Поэтому при использовании методики контроля реакции по измерению количества поглощённого водорода (см. рисунок Г.5 в приложении Г.1) не удавалось чётко определить момент прекращения эксперимента, чтобы превращение ЭНБ было неполным, а селективность по ЭАБ была одинаковой для каждого цикла.

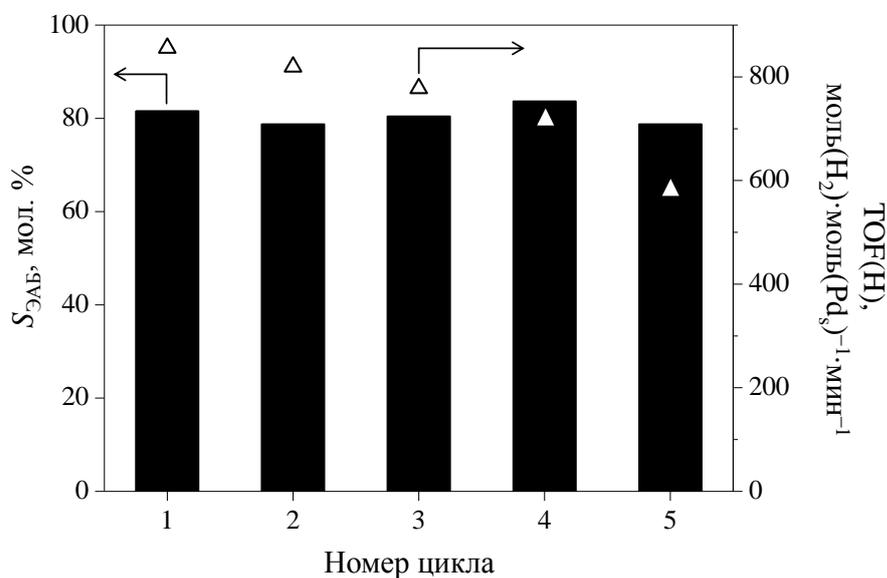


Рисунок 55 – Результаты испытания катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э на стабильность в гидрировании ЭНБ; условия реакции для каждого цикла: EtOH (aq.), температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа, продолжительность 5–8 мин, отношение массы ЭНБ к массе катализатора составляло 10 и поддерживалось одинаковым в каждом цикле

Испытываемый образец катализатора демонстрировал высокую активность во всех циклах, хотя величина TOF(H) несколько снижалась от цикла к циклу (с 856 до 582 моль(Н₂)·моль(Pd_s)⁻¹·мин⁻¹), что, однако, связано не с дезактивацией (отравлением)

катализатора¹⁾, а с его неизбежными потерями во время рециклов. Анализ отработанного катализатора (после пятого цикла) показал немного меньшее содержание в нём палладия (на 0,2 мас. % по данным ААС) по сравнению с исходным катализатором, что обусловлено накоплением трудно удаляемых с поверхности катализатора продуктов, которые вносили вклад в массу навески образца для анализа.

Таким образом, каталитическая композиция Pd/П278-Э с содержанием палладия 1 мас. % проявляет стабильность в жидкофазном гидрировании ЭНБ, сохраняя каталитические показатели на высоком уровне при многократном использовании. Это может быть обусловлено почти полным отсутствием микропор у носителя, благодаря чему каталитически активные центры не блокируются промежуточными продуктами конденсации (хотя такой процесс должен быть выражен при неполном превращении субстрата), а гидрирование протекает с высокой селективностью по ЭАБ.

В целом результаты ресурсных испытаний демонстрируют высокий потенциал катализаторов 1 % Pd/НГУ для их применения в жидкофазном гидрировании ЭНБ в промышленном масштабе. Важно подчеркнуть, что изученные катализаторы обеспечивают полное и селективное превращение ЭНБ в ЭАБ при довольно низком содержании палладия, что выгодно их отличает от известных промышленных катализаторов, которые применяются в процессах гидрирования ароматических нитросоединений и характеризуются существенно более высоким (около 5 мас. %) содержанием этого дорогостоящего металла [389, 395–397, 399, 400]. Кроме того, единственным дополнительным продуктом исчерпывающего гидрирования ЭНБ молекулярным водородом является вода. В этом отношении данный каталитический процесс удовлетворяет принципам «зелёной» химии. Величина атомной эффективности, которая характеризует степень полезного использования химических элементов, входящих в состав исходных соединений, и рассчитывается как отношение молярной массы целевого продукта к сумме молярных масс всех продуктов в стехиометрическом уравнении реакции [552, 553], составляет 82 % для каталитического гидрирования ЭНБ в ЭАБ молекулярным водородом. То есть данный процесс значительно более «зелёный» по сравнению с методами химического восстановления ЭНБ, например, методом Бешана, применяемым в промышленности для получения ЭАБ и для которого атомная

¹⁾ Можно было полагать, что снижение каталитической активности образца 1 % Pd(ПГК)/П278-Э от цикла к циклу обусловлено постепенным отравлением палладиевых центров серой, следы которой в виде сульфата могли присутствовать в исходном ЭНБ (это соединение производят этерификацией 4-нитробензойной кислоты по Фишеру – Шпайеру в присутствии серной кислоты или гидросульфата аммония [511, 550]). Однако анализ на наличие серы в образце ЭНБ с помощью теста Лассеня – сплавления с металлическим натрием и растворения в воде полученного остатка – и очень чувствительной качественной реакции с нитропруссидом натрия [551] показал отрицательный результат. Более того, исчерпывающее гидрирование ЭНБ в ЭАБ происходило даже если отношение массы субстрата к массе катализатора составляло 50, то есть в 5 раз более высокое, чем при ресурсном испытании. В целом полученные результаты дают основание полагать, что гидрирование ЭНБ не сопровождалось отравлением палладиевых центров катализатора.

эффективность составляет лишь 49 %. Таким образом, жидкофазное гидрирование ЭНБ молекулярным водородом в присутствии катализаторов 1 % Pd/НГУ не только обеспечивает высокий выход ЭАБ, но и обладает преимуществами перед технологиями, традиционно используемыми для получения данного продукта из ЭНБ. Эти преимущества заключаются в возможности достигать высоких показателей в мягких условиях процесса и при низком содержании дорогостоящего палладия в катализаторе (экономичность), а также в безопасности для окружающей среды (экологичность), которой в последнее время в химической отрасли уделяется огромное внимание [553].

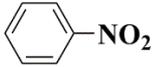
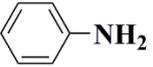
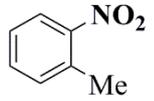
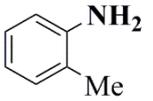
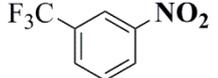
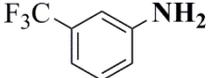
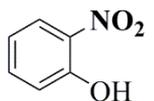
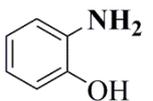
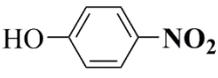
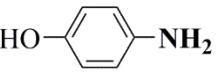
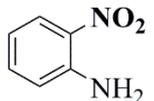
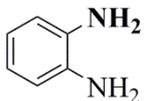
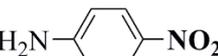
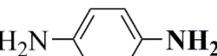
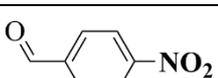
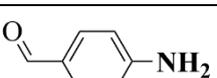
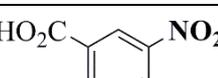
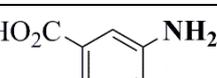
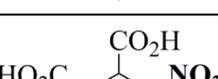
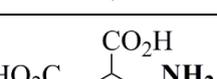
4.2 Гидрирование других ароматических нитросоединений в присутствии Pd/НГУ

Один из катализаторов, который проявил высокую активность в гидрировании ЭНБ до ЭАБ, а именно образец 1 % Pd(ПКК)/П278-Э, был исследован в практически значимых реакциях гидрирования различных замещённых нитроаренов, что позволило установить возможность широкого применения системы Pd/НГУ для получения анилинов различного строения. Все эксперименты выполнены в тех же условиях, которые были использованы для гидрирования ЭНБ: 1,000 г нитросоединения, 0,100 г катализатора, этанол в качестве растворителя, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа. Согласно полученным результатам (таблица 26), в указанных условиях гидрирования почти все нитроарены в течение 1 часа полностью превращаются в соответствующие анилины с предельной селективностью (>99 мол. %). Для подавляющего большинства нитроаренов, молекулы которых содержат реакционноспособные функциональные группы, не происходило побочных реакций с участием этих групп, что могло бы привести к снижению селективности в образовании анилинов. Исключением является гидрирование 4-нитробензальдегида (эксперимент 9), при котором селективность образования 4-аминобензальдегида хотя и была довольно высока, однако не достигла предельного значения как при гидрировании других нитроаренов. Это связано с высокой реакционной способностью альдегидной группы в выбранных условиях гидрирования. Как результат, происходило накопление в реакционной смеси продуктов гидрирования по альдегидной группе: 4-нитробензилового и 4-аминобензилового спиртов, 4-метиланилина.

Результаты каталитических экспериментов свидетельствуют также о том, что скорость гидрирования существенно зависит от структуры гидрируемого нитроарена, а именно от природы заместителя в его молекуле. Известно, что 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 [554], что особенно выражено при

использовании катализаторов на основе микропористых носителей и приводит к искажению выявляемых зависимостей. Поэтому общую картину влияния заместителей на скорость гидрирования соединений определённого класса (в частности, нитроаренов) на гетерогенных катализаторах представить довольно сложно.

Таблица 26 – Результаты гидрирования различных ароматических нитросоединений в присутствии катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э

№ эксп.	Гидрируемое нитросоединение	Продукт гидрирования ¹⁾	r_{H_2} , мкмоль(H ₂)·мин ^{-1 2)}	X, мол. % ³⁾	S, мол. % ⁴⁾
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, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа, длительность 1 ч.

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации продуктов гидрирования приведены в приложении В.1.

²⁾ Скорость гидрирования r_{H_2} рассчитана по результатам измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента. Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.1 (рисунки Г.6 и Г.7).

³⁾ Степень превращения нитросоединения через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).

⁴⁾ Селективность по продукту гидрирования через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).

Тем не менее, 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 следующие частные случаи влияния заместителей на скорость гидрирования ароматических нитросоединений.

1. Скорость гидрирования *para*-замещённых нитроаренов увеличивается в ряду 4-нитроанилин < 4-нитроанизол < нитробензол (таблица 26, эксперименты 1, 6, 8)¹⁾, что можно объяснить, если принять во внимание нуклеофильный механизм гидрирования нитроаренов [555, 556] и уравнение Гаммета, учитывающее электронные эффекты заместителей:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma, \quad (43)$$

где k и k_0 – константы скорости реакции для *para*-замещённых и незамещённых соединений соответственно;

σ – константа заместителя;

ρ – параметр чувствительности реакции к изменениям, вызванным замещением.

При нуклеофильной атаке ароматического соединения наличие в *para*-положении электроноакцепторного заместителя приводит к увеличению скорости реакции. Электронодонорный / акцепторный характер заместителя можно оценить с помощью параметра σ , который возрастает в ряду $-\text{NH}_2$ ($-0,66$) < $-\text{OMe}$ ($-0,27$) < $-\text{H}$ (0) [557]. Поэтому согласно уравнению Гаммета скорость гидрирования *para*-замещённых нитробензолов возрастает пропорционально увеличению константы заместителя σ .

2. Гидрирование 2-нитрофенола происходит с гораздо более высокой скоростью, чем гидрирование 4-нитрофенола (таблица 26, эксперименты 4 и 5). При сравнении гидрирования данных нитросоединений следует учитывать эффект сопряжения и индуктивный эффект [558]. Вследствие эффекта сопряжения в молекулах нитрофенолов отрицательный заряд иона нитрофеноксида делокализуется и нитрогруппа стабилизируется. С другой стороны, индуктивный эффект, зависящий от расстояния между заместителем и нитрогруппой, более выражен в 2-нитрофеноле, который оказывается поэтому более реакционноспособным по сравнению с 4-нитрофенолом. Важно, что в выбранных условиях гидрирования побочные реакции конденсации при участии ОН-групп нитрофенолов не происходили и поэтому достигалась предельная селективность в образовании соответствующих аминфенолов.

¹⁾ Гидрирование 4-нитробензальдегида (эксперимент 9) исключено из этого сопоставления, поскольку в данном случае скорость реакции определяется не только гидрированием по нитрогруппе, но также, как отмечено выше, параллельными превращениями при участии заместителя – альдегидной группы.

3. В случае гидрирования *орто*-замещённых нитроаренов, таких как 2-нитроанилин и 3-нитрофталева кислота (таблица 26, эксперименты 7 и 11), скорость реакции заметно меньше, чем при гидрировании большинства *мета*- и *пара*-замещённых, что может быть обусловлено стерическими затруднениями, которые создаёт заместитель в *орто*-положении.

Кроме гидрирования перечисленных выше нитросоединений несколько более подробно в настоящей работе была изучена другая практически важная реакция – гидрирование 1-(2,3-дифтор-6-нитрофенокси)пропан-2-она (ДНП), сопровождаемое внутримолекулярной циклизацией с образованием 7,8-дифтор-3,4-дигидро-3-метил-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазина (ДДМБ). Эта реакция, обычно осуществляемая при использовании никеля Ренея как катализатора, является промежуточной стадией промышленного синтеза левофлоксацина – антибактериального препарата широкого спектра действия [559, 560]. В работе показано, что в ходе гидрирования ДНП в присутствии катализаторов Pd/НГУ, полученных при нанесении ПГК палладия на носители Т900 и П278-Э, происходит внутримолекулярное восстановительное аминирование кетогруппы, завершаемое дегидратацией и образованием 7,8-дифтор-3-метил-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазина (ДМБ), дальнейшее гидрирование которого приводит к ДДМБ¹⁾ (схема 10).

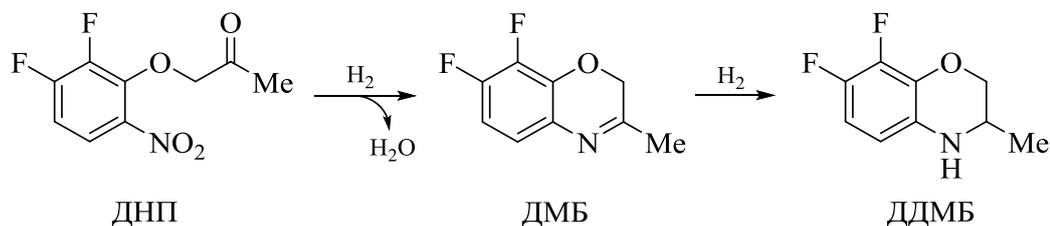


Схема 10 – Превращения, протекающие при гидрировании ДНП на катализаторах Pd/НГУ

Степень превращения ДНП и селективность образования ДМБ и ДДМБ зависят от разновидности НГУ, использованной для приготовления катализатора, содержания палладия в катализаторе и условий проведения реакции (таблица 27). Так, в присутствии катализатора, полученного при нанесении 0,5 мас. % Pd на термическую разновидность Т900, гидрирование ДНП в растворе этилового спирта при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа протекало очень медленно (рисунок 56), так что за 1 час ДНП не успевал полностью превратиться, а основным продуктом был промежуточный ДМБ. Повышение температуры до 70 °С и применение катализатора с бóльшим содержанием палладия, 1 % Pd(ПГК)/П278-Э, позволили достигнуть полного превращения ДНП за 6 часов. Вместе с тем, даже в этих условиях присоединение водорода по связи С=N в ДМБ было затруднено, из-за чего селективность образования ДДМБ не превышала 90 мол. %. Однако, это достаточно высокая селективность по

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.1.

ДДМБ, которая обеспечивается, по-видимому, за счёт почти полного отсутствия в носителе микропор, как это было показано ранее при изучении в данной реакции палладиевых катализаторов на основе мезопористого углеродного материала Сибунит™ [561].

Таблица 27 – Результаты гидрирования ДНП в присутствии катализаторов Pd/НГУ

Катализатор	Условия гидрирования	r_{H_2} , мкмоль(Н ₂)× ×мин ⁻¹ 1)	X _{ДНП} , мол. % 2)	S, мол. % 3)		
				ДМБ	ДДМБ	н/и
0,5 % Pd(ПГК)/Т900	EtOH (aq.), 50 °С, 0,5 МПа, 1 ч	<134	76	77	11	12
1 % Pd(ПГК)/П278-Э	EtOH (aq.), 70 °С, 0,5 МПа, 6 ч	520	>99	10	90	0
5 % Pd(ПГК)/П278-Э	EtOH (aq.), 70 °С, 0,5 МПа, 1 ч	1110	>99	0	>99	0

1) Скорость гидрирования r_{H_2} рассчитана по результатам измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента (5–10 минут). Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.1 (рисунок Г.8).
2) Степень превращения ДНП, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).
3) Селективность образования продуктов гидрирования, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38); н/и – неидентифицированные продукты.

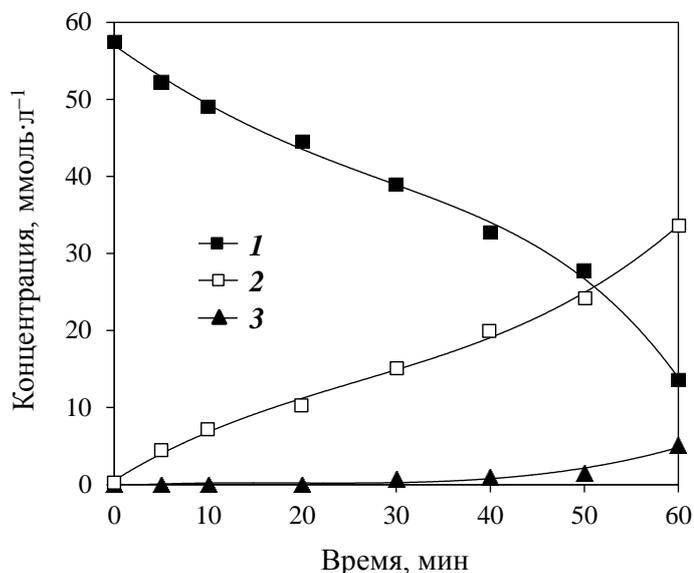


Рисунок 56 – Профили изменения концентрации ДНП (1), ДМБ (2) и ДДМБ (3) по данным ГЖХ-анализа реакционных растворов, полученных при гидрировании ДНП в присутствии катализатора 0,5 % Pd(ПГК)/Т900; условия гидрирования: 150 мл EtOH (aq.), 2,000 г ДНП, 0,200 г катализатора, температура 50 °С, давление водорода 0,5 МПа

Важно отметить, что в реакционном растворе, полученном при гидрировании ДНП на катализаторе 1 % Pd(ПГК)/П278-Э, не было обнаружено даже следов продуктов гидродефторирования, которые образуются, например, при использовании для гидрирования ДНП никеля Ренея [561]. С количественным выходом ДДМБ был получен в результате

гидрирования ДНП на катализаторе 5 % Pd(ПГК)/П278-Э при температуре 70 °С и давлении 0,5 МПа в течение 1 часа (таблица 27). Полученный продукт был выделен из реакционного раствора в виде коричневого масла, а его структура подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таким образом, катализаторы Pd/НГУ демонстрируют высокую эффективность 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 4), и реакция протекает селективно до амина.

4.3 Заключение к главе 4

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что катализаторы Pd/НГУ, содержащие не более 2 мас. % палладия, являются очень эффективными в жидкофазном гидрировании ароматических нитросоединений. В частности, при детальном изучении гидрирования ЭНБ было установлено, что катализаторы Pd/НГУ по своим показателям не уступают, а многие даже превосходят катализаторы Pd/C на основе других углеродных носителей. Активность катализаторов Pd/НГУ зависит от разновидности НГУ, используемой в качестве носителя, а также метода приготовления катализатора. Хотя большинство изученных катализаторов Pd/НГУ обеспечивают высокоселективное превращение ЭНБ в ЭАБ, катализаторы, приготовленные нанесением хлоридных комплексов или ПГК палладия на термическую разновидность Т900, демонстрируют наиболее высокие показатели.

Показано, что предварительная термическая обработка НГУ (на примере канальной разновидности К354) позволяет изменять активность полученного на его основе палладиевого катализатора в реакции гидрирования ЭНБ, причём варьирование температуры такой обработки в довольно широких пределах (что оказывает существенное влияние на функциональные свойства поверхности носителя) 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.

Существенное влияние на скорость жидкофазного гидрирования ЭНБ оказывают температура, давление водорода и химическая природа применяемого для этого растворителя. Повышение температуры от 30 до 70 °С или давления водорода от 0,5 до 3,0 МПа позволяет заметно увеличить скорость гидрирования, однако независимо от варьируемых параметров катализатор Pd/НГУ с содержанием даже 0,5 мас. % Pd обеспечивает полное превращение ЭНБ и предельную селективность образования ЭАБ. С практической точки зрения алифатические спирты оптимальны для проведения гидрирования ЭНБ на катализаторах Pd/НГУ и получения ЭАБ с высоким выходом, поскольку в их среде реакция протекает с высокой скоростью до полного превращения и не сопровождается накоплением продуктов неполного гидрирования.

Результаты ресурсных испытаний катализаторов 1 % Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании ЭНБ показали сохранение каталитических показателей на высоком уровне при многократном использовании, что демонстрирует высокий потенциал данных катализаторов для применения в промышленном масштабе.

Показано, что катализаторы Pd/НГУ высокоэффективны в гидрировании не только ЭНБ, но и других замещённых ароматических нитросоединений, поскольку обеспечивают в большинстве случаев полное превращение субстрата при довольно мягких условиях реакции и предельную селективность в образовании соответствующего анилина даже при наличии в молекуле гидрируемого нитросоединения реакционноспособных функциональных групп.

На основании полученных результатов можно выделить несколько преимуществ палладиевых катализаторов на основе НГУ для их применения в реакциях жидкофазного гидрирования нитроаренов.

1. Катализаторы Pd/НГУ, содержащие всего 1–2 мас. % Pd и полученные с использованием простых и хорошо отработанных подходов, проявляют высокие показатели в реакциях гидрирования нитроаренов, что выгодно отличает их от традиционно используемых катализаторов с существенно более высоким содержанием этого дорогостоящего металла.

2. По сравнению с другими углеродными наноматериалами НГУ является более дешёвым и доступным, производится в промышленности в широком ассортименте. Варьирование условий получения НГУ и постобработки позволяют независимо регулировать структуру его частиц и физико-химических свойства поверхности углеродных наноглобул и,

таким образом, условия формирования и каталитические свойства палладийсодержащих активных центров.

3. Композиции Pd/НГУ обеспечивают высокие каталитические показатели в мягких условиях жидкофазного гидрирования, причём они сохраняют высокий уровень активности и селективности по целевому продукту при многократном испытании.

Перечисленные преимущества позволяют рассматривать композиции Pd/НГУ как весьма перспективные для их практического применения в гидрировании нитроаренов как важной стадии при производстве многих продуктов тонкого и малотоннажного органического синтеза. Эти преимущества обусловлены, в частности, такими особенностями структуры НГУ, как глобулярная морфология, «богатая» координационная («лигандная») химия его поверхности при отсутствии выраженной микропористости, а также химическая стойкость к различным жидким средам.

ГЛАВА 5 Селективное гидрирование ароматических альдегидов в присутствии катализаторов Pd/НГУ

Выше было отмечено (см. раздел 1.4.2), что каталитическое гидрирование ароматических альдегидов молекулярным водородом является довольно распространённым методом получения соответствующих спиртов. Применение для этого катализаторов типа Pd/C предпочтительно, поскольку они обладают высокой активностью в мягких условиях гидрирования и в ряде случаев позволяют достигать приемлемого выхода целевого спирта [9, 326, 327]. Селективность образования спирта существенно зависит от строения гидрируемого альдегида и может снижаться при наличии в его молекуле других функциональных групп, обладающих высокой реакционной способностью в условиях гидрирования. Однако даже при отсутствии таких групп в ходе гидрирования может происходить гидрогенолиз связи С–О в молекуле образующегося спирта, что приведёт к снижению селективности. Кроме того, при проведении процесса в жидкой фазе большое значение имеет химическая природа используемого растворителя, особенно если его молекулы достаточно реакционноспособны и могут вступать во взаимодействия с молекулами гидрируемого альдегида и продуктов его превращений. В связи с вышеизложенным задача разработки катализаторов для селективных процессов гидрирования ароматических альдегидов до соответствующих спиртов является непростой, но, как следует из анализа современных публикаций, представляет несомненный интерес и во многом обусловлена высокой практической значимостью данных процессов.

В настоящей работе катализаторы Pd/НГУ были изучены в практически важных реакциях жидкофазного гидрирования бензальдегида и фурфурола. 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 [2, 11–13]. Регулирование каталитических показателей осуществлялось при варьировании условий гидрирования (природы растворителя, температуры, давления водорода), а также модифицированием катализаторов при добавлении второго активного металла – рутения.

5.1 Гидрирование бензальдегида

Гидрирование бензальдегида в присутствии нанесённых металлических катализаторов используется в производстве бензилового спирта (БС), который находит применение как растворитель лаков и смол, а также в качестве исходного соединения в промышленном синтезе

ряда душистых веществ [1, 334, 562, 563]. Каталитическое гидрирование бензальдегида часто сопровождается гидрогенолизом связи С–О, что приводит к образованию толуола и снижению селективности по целевому БС (схема 11). Анализ современных публикаций [563, 564] показывает, что задача создания катализаторов, высокоселективных в гидрировании бензальдегида до БС, не теряет актуальности.

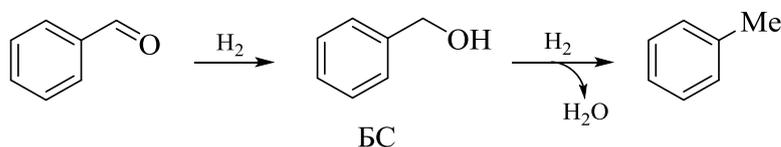


Схема 11 – Превращения, протекающие при гидрировании бензальдегида

В настоящей работе для гидрирования бензальдегида были использованы палладиевые, рутениевые и биметаллические палладий-рутениевые катализаторы, полученные при нанесении хлоридных комплексов палладия и/или рутения на печную разновидность НГУ марки П278-Э и на УНТ марки Baytubes[®] С 150 НР. Монометаллические катализаторы содержали 1,5 мас. % палладия или рутения. В биметаллических катализаторах суммарное содержание металлов было близко 1,5 мас. %, но они различались мольным отношением $n_{Pd}:n_{Ru}$, которое составляло 1 или 0,4 (таблица 28).

Таблица 28 – Обозначения и состав по данным АЭС-ИСП биметаллических палладий-рутениевых катализаторов, использованных в гидрировании бензальдегида

Катализатор	Содержание Pd, мас. %	Содержание Ru, мас. %	Мольное отношение $n_{Pd}:n_{Ru}$
1Pd-1Ru(ХК)/П278-Э	0,81 ± 0,05	0,76 ± 0,05	1,0 ± 0,1
2Pd-5Ru(ХК)/П278-Э	0,48 ± 0,01	1,15 ± 0,07	0,40 ± 0,03
1Pd-1Ru(ХК)/УНТ	0,85 ± 0,02	0,80 ± 0,05	1,0 ± 0,1
2Pd-5Ru(ХК)/УНТ	0,49 ± 0,01	1,22 ± 0,02	0,38 ± 0,01

При изучении невосстановленных образцов катализаторов методом ТПВ было обнаружено, что профили восстановления хлоридных предшественников в составе биметаллических образцов (рисунок 57а, профили 5 и 6) характеризуются наличием единственной области поглощения водорода и в этом отношении они похожи на профили ТПВ монометаллических палладиевых образцов (рисунок 57а, профили 1 и 2). Высокотемпературный пик поглощения водорода, который появляется на профилях восстановления монометаллических рутениевых катализаторов (рисунок 57а, профили 3 и 4), отсутствует при восстановлении биметаллических образцов. Это свидетельствует о том, что

нанесённые соединения палладия ускоряют восстановление нанесённых соединений рутения, и восстановительные превращения нанесённых предшественников происходят совместно. Такое совместное восстановление соединений палладия и рутения в биметаллической системе при высокотемпературной обработке в потоке водорода подтверждается данными ряда работ [565–567] и указывает на взаимодействие этих соединений между собой.

Результаты, полученные при изучении восстановленных биметаллических катализаторов методом ПЭМ в сочетании с ЭДРС, свидетельствуют о том, что совместное восстановление соединений палладия и рутения приводит к формированию биметаллических PdRu наночастиц. Так, например, согласно данным ПЭМ высокого разрешения для образца 1Pd-1Ru(ХК)/УНТ (рисунок 57б) кристаллическая решётка контрастных наночастиц характеризуется межплоскостным расстоянием 0,217 нм, что не соответствует каким-либо межплоскостным расстояниям в кристаллических решётках палладия и рутения, но очень близко межплоскостному расстоянию для грани (1 1 1) гранецентрированной кубической решётки палладий-рутениевого сплава состава Pd_{0,5}Ru_{0,5} – 0,219 нм [568, 569]. Согласно результатам ЭДРС, подавляющее большинство наночастиц во всех изученных биметаллических катализаторах содержат палладий и рутений.

Сопоставление данных метода ПЭМ для образцов катализаторов, приготовленных с использованием одного и того же носителя, показывает, что средний диаметр наночастиц в биметаллических катализаторах меньше, чем в соответствующих монометаллических (таблица 29). Это согласуется с результатами изучения образцов методом импульсной хемосорбции монооксида углерода: биметаллические катализаторы содержат гораздо более дисперсные наночастицы по сравнению с монометаллическими палладиевыми и рутениевыми катализаторами.

С помощью метода РФЭС была выполнена оценка электронного (зарядового) состояния палладия и рутения в восстановленных моно- и биметаллических катализаторах. В РФЭС-спектрах Pd3d всех палладийсодержащих образцов обнаружены сигналы, которые могут быть отнесены к металлическому палладию Pd⁰ (в области Pd3d_{5/2} максимумы линий при энергиях связи 335,9–336,4 эВ) и электронодефицитным формам палладия Pd^{δ+} (при 337,2–338,2 эВ). Из анализа РФЭС-спектров Pd3d (рисунок 57в, г) следует, что по сравнению с монометаллическими палладиевыми образцами для биметаллических образцов положения максимумов линий Pd⁰ и Pd^{δ+} заметно сдвинуты в область более высоких энергий связи, а атомное отношение Pd⁰:Pd^{δ+} оказывается более низким (таблица 29). При анализе РФЭС-спектров в области Ru3p_{3/2} (рисунок 57д, е) было обнаружено, что по сравнению с монометаллическими рутениевыми катализаторами сигнал Ru3p_{3/2} для биметаллических образцов сдвинут в сторону меньших значений энергии связи и соответствует металлическому рутению (462,2 эВ).

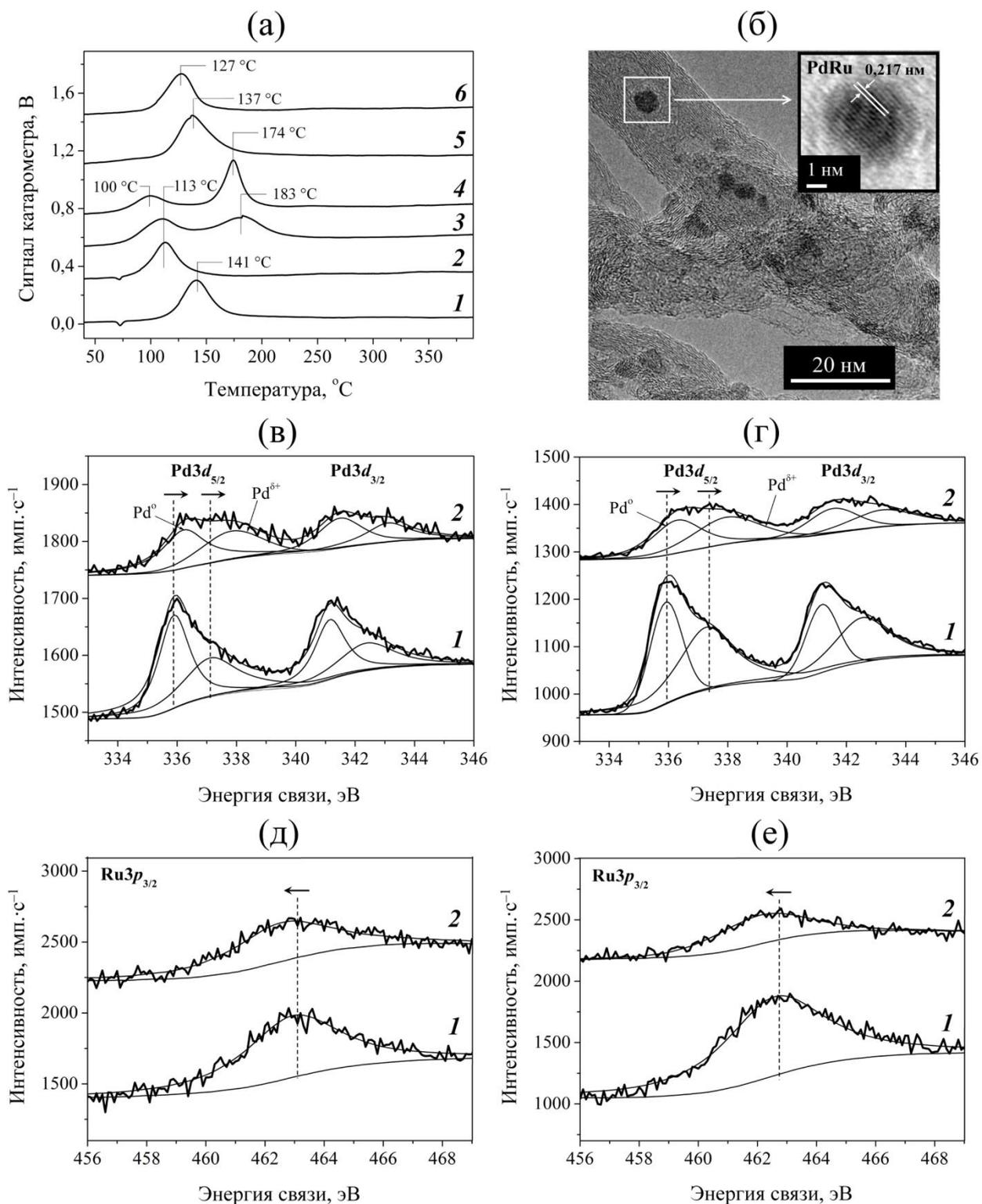


Рисунок 57 – Результаты изучения палладиевых, рутениевых и палладий-рутениевых катализаторов на основе носителей П278-Э и УНТ методами ТПВ, ПЭМ и РФЭС: (а) профили ТПВ хлоридных предшественников Pd и Ru в образцах 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э (1), 1,5 % Pd(ХК)/УНТ (2), 1,5 % Ru(ХК)/П278-Э (3), 1,5 % Ru(ХК)/УНТ (4), 1Pd-1Ru(ХК)/П278-Э (5), 1Pd-1Ru(ХК)/УНТ (6); (б) снимок ПЭМ катализатора 1Pd-1Ru(ХК)/УНТ и изображение одной из наночастиц при высоком разрешении; (в) РФЭС-спектры Pd3d катализаторов 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э (1) и 1Pd-1Ru(ХК)/П278-Э (2); (г) РФЭС-спектры Pd3d катализаторов 1,5 % Pd(ХК)/УНТ (1) и 1Pd-1Ru(ХК)/УНТ (2); (д) РФЭС-спектры Ru3p_{3/2} катализаторов 1,5 % Ru(ХК)/П278-Э (1) и 1Pd-1Ru(ХК)/П278-Э (2); (е) РФЭС-спектры Ru3p_{3/2} катализаторов 1,5 % Ru(ХК)/УНТ (1) и 1Pd-1Ru(ХК)/УНТ (2)

Таблица 29 – 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 ¹⁾	D_M ²⁾	$\bar{d}_{M,vs,}$ нм ³⁾	$Pd^0:Pd^{\delta+}$ ⁴⁾	X, мол. % ⁵⁾	S, мол. % ⁶⁾			
					БС	Толуол	ДЭМБ	ЭМБ
1,5 % Pd(ХК)/П278-Э	0,16	2,1	1,3	>99	42	52	0	5
1Pd-1Ru(ХК)/П278-Э	0,79	1,4	1,1	>99	86	10	0	3
2Pd-5Ru(ХК)/П278-Э	0,69	0,9	Нет данных	>99	90	8	0	2
1,5 % Ru(ХК)/П278-Э	0,62	1,4	–	43	44	<1	50	0
1,5 % Pd(ХК)/УНТ	0,36	3,3	1,0	32	83	<1	13	1
1Pd-1Ru(ХК)/УНТ	0,54	2,0	0,7	>99	42	56	0	2
2Pd-5Ru(ХК)/УНТ	0,43	2,1	Нет данных	>99	57	40	0	2
1,5 % Ru(ХК)/УНТ	0,30	2,1	–	40	81	<1	18	0

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 95 мл EtOH (aq.), 5,0 мл бензальдегида, 0,500 г катализатора, температура 40 °С, давление водорода 0,5 МПа, продолжительность 5 ч.

¹⁾ Содержание палладия и рутения в катализаторах определено методом АЭС-ИСП. Состав биметаллических катализаторов приведён в таблице 28.

²⁾ Дисперсность нанесённых наночастиц металлов М (Pd, Ru, PdRu) в образцах катализаторов, рассчитанная из данных хемосорбции СО по формулам (29), (31) и (32).

³⁾ Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц металла М (Pd, Ru, PdRu) в образцах катализаторов, рассчитанный из данных ПЭМ по формуле (34).

⁴⁾ Атомное отношение металлической и электронодефицитных форм палладия в палладийсодержащих катализаторах по данным РФЭС.

⁵⁾ Степень превращения бензальдегида через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).

⁶⁾ Селективность образования продуктов превращений бензальдегида при его гидрировании в течение 1 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).

Такое изменение электронного состояния нанесённых палладия и рутения в биметаллических палладий-рутениевых катализаторах наблюдалось ранее [565, 566, 570, 571] и обусловлено взаимодействием металлов друг с другом при образовании сплава. Направление переноса электронов (от палладия к рутению) объясняется большей поверхностной электроотрицательностью рутения по сравнению с палладием [572].

Изучение функциональных свойств полученных моно- и биметаллических катализаторов в жидкофазном гидрировании бензальдегида было выполнено в периодическом режиме при одинаковых условиях: в среде этилового спирта, при температуре 40 °С и давлении водорода 0,5 МПа¹⁾. Установлено, что гидрирование бензальдегида даже в таких мягких условиях сопровождается не только гидрогенолизом, но также побочными реакциями с участием растворителя, продуктами которых являются (этоксиметил)бензол (ЭМБ) и (диэтоксиметил)бензол (ДЭМБ), обнаруженные в реакционных растворах²⁾. Можно полагать,

¹⁾ В экспериментах использован автоклав, изображённый на рисунке 26 (см. раздел 2.5.1).

²⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.2.

что эти реакции с растворителем катализируются электронодефицитными формами нанесённых металлов [573], присутствующих в изученных катализаторах как это было установлено с помощью метода РФЭС. Результаты исследования состава продуктов гидрирования бензальдегида на катализаторах Pd/C, Ru/C и PdRu/C в среде этанола позволили предположить схему протекающих при этом превращений (схема 12), которая в целом соответствует литературным данным [574].

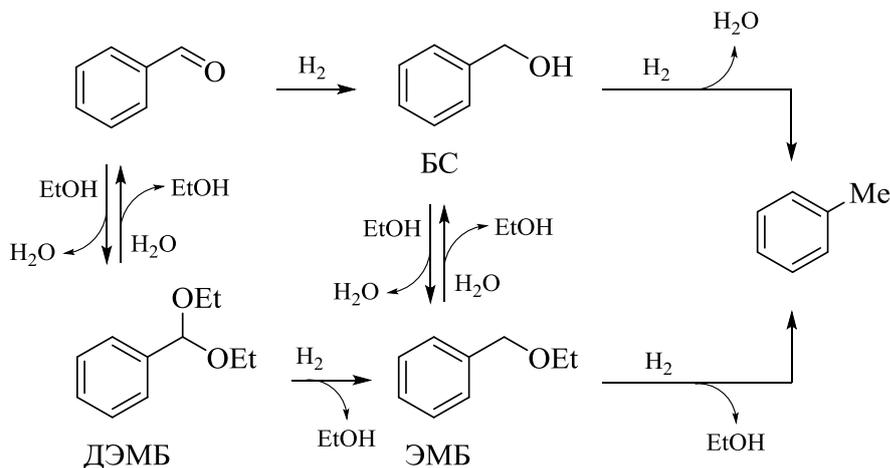


Схема 12 – Стадийность превращений в ходе гидрирования бензальдегида на катализаторах Pd/C, Ru/C и PdRu/C в среде этилового спирта

Изученные в гидрировании бензальдегида катализаторы различались по активности (с точки зрения степени превращения бензальдегида, достигаемой через 1 час) и селективности в образовании продуктов превращений. В присутствии катализатора 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э достигалось полное превращение бензальдегида в указанных выше условиях, тогда как при использовании аналогичного образца на основе УНТ, 1,5 % Pd(ХК)/УНТ, степень превращения бензальдегида составила лишь 32 мол. % (таблица 29). В то же время катализатор 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э, несмотря на высокую активность, не обеспечивал высокой селективности в образовании БС (42 мол. %) вследствие дальнейшего гидрирования последнего до толуола. При использовании рутениевых катализаторов степень превращения бензальдегида через 1 час не достигла высокого уровня (40 или 43 мол. %), а среди продуктов была повышена доля побочного ДЭМБ.

Гидрирование бензальдегида в присутствии биметаллических катализаторов происходило с гораздо более высокой скоростью, чем при использовании монометаллических образцов, и в мягких условиях реакции в течение 1 часа достигалось полное превращение бензальдегида (таблица 29). Однако биметаллические катализаторы на основе УНТ проявили высокую активность не только в присоединении водорода к альдегидной группе бензальдегида, но и в гидрогенолизе связи С–О, в результате чего селективность образования БС была заметно ниже, чем при использовании монометаллических 1,5 % Pd(ХК)/УНТ и 1,5 % Ru(ХК)/УНТ.

Катализаторы Pd-Ru(ХК)/П278-Э выгодно отличались как от монометаллических образцов 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э и 1,5 % Ru(ХК)/П278-Э, так и от аналогичных биметаллических на основе УНТ: обеспечивая полное превращение бензальдегида, они позволили достигнуть довольно высокого уровня селективности в образовании БС – до 90 мол. %.

Таким образом, результаты каталитических экспериментов ясно демонстрируют синергический эффект, который проявляют биметаллические палладий-рутениевые катализаторы, обеспечивая значительно более высокую активность в гидрировании бензальдегида по сравнению с соответствующими монометаллическими катализаторами¹⁾. Основываясь на структурных данных, полученных при изучении образцов катализаторов методами ПЭМ, импульсной хемосорбции СО и РФЭС, можно полагать, что этот эффект обусловлен взаимодействием нанесённых частиц палладия и рутения 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. С точки зрения электронного фактора затруднительно однозначно оценить степень участия различных форм палладия и рутения как центров активации реагирующих молекул. Наиболее вероятный механизм промотирующего действия второго металла (рутения) включает формирование так называемых смешанных центров, в которых оба металлических компонента катализируют превращения реагирующих молекул, но один из них не полностью восстанавливается в условиях реакции [575, 576]. В этом случае промотирующее действие обусловлено присутствием электронодефицитных форм металла, облегчающих поляризацию связей С=О бензальдегида. В результате электронного переноса в направлении рутения в биметаллическом катализаторе возрастает доля электронодефицитных форм Pd^{δ+}, которые можно рассматривать как малые кластеры палладия и/или ионы палладия, стабилизированные химическим окружением, например, кислородсодержащими группами носителя [577, 578]. В ходе гидрирования бензальдегида электронодефицитные формы палладия могут выступать как электрофильные центры адсорбции и активации молекул бензальдегида по связи С=О (рисунок 58). При электрофильной активации связь С=О ослабляется, и последующее присоединение хемосорбированного водорода облегчается [579]. Вследствие электронного переноса с палладия на рутений последний присутствует в биметаллическом катализаторе в металлической форме (Ru⁰) и, по-видимому, участвует в адсорбции и активации молекул водорода.

¹⁾ Биметаллические катализаторы на основе П278-Э проявляют синергический эффект также с точки зрения селективности в образовании БС. Однако в отличие от них биметаллические катализаторы на основе УНТ, как указано выше, заметно уступают по данному показателю соответствующим монометаллическим образцам, то есть проявляют эффект антагонизма.

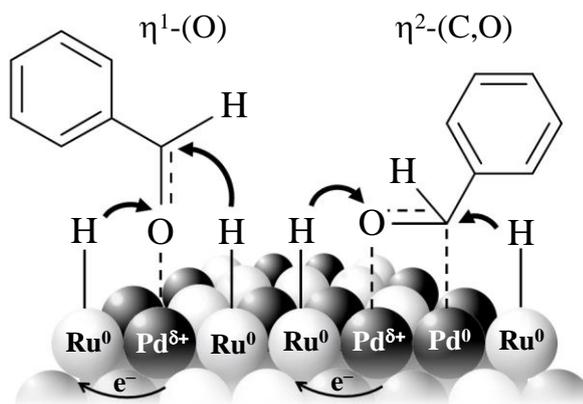


Рисунок 58 – Иллюстрация изменения электронного состояния палладия и рутения в биметаллической наночастице и преимущественные способы активации бензальдегида на её поверхности

Таким образом, в настоящей работе установлено, что нанесённая система Pd/НГУ проявляет более высокую активность в жидкофазном гидрировании бензальдегида по сравнению с Pd/УНТ. Причём введение рутения в систему на основе НГУ позволяет минимизировать нежелательные реакции гидрогенолиза до толуола и тем самым существенно повысить селективность образования БС при сохранении высокого уровня активности. Основываясь на данных литературы [301–305], можно полагать, что для улучшения каталитических показателей системы Pd/НГУ в гидрировании бензальдегида помимо рутения можно использовать и другие металлы, взаимодействие палладия с которыми приведёт к формированию биметаллических наночастиц и вызовет изменения структуры и электронного состояния активных центров и, как следствие, их каталитических свойств. Очевидно, что варьирование соотношения нанесённых металлов в биметаллической системе является эффективным подходом для регулирования её функциональных свойств и достижения высоких активности и селективности. При этом следует принимать во внимание физико-химические свойства биметаллической системы и условия её существования (устойчивости). Так, ранее при детальном изучении палладий-рутениевых систем было показано, что формирование наночастиц PdRu сплава происходит только в узком диапазоне соотношений металлов [571].

5.2 Гидрирование фурфурола

Среди полупродуктов, производимых из растительного сырья, фурфурол является одним из наиболее ценных и востребованных в органическом синтезе. Его получают при гидролизе лигноцеллюлозной биомассы (древесных опилок или различных сельскохозяйственных отходов) в присутствии серной кислоты или других катализаторов с последующей дегидратацией образующихся пентоз, главным образом, ксилозы [580–584]. В настоящее время

объём мирового производства фурфурола по некоторым оценкам достигает 652 000 тонн в год [582]. В России фурфурол промышленно получают только на Кировском биохимическом заводе (по состоянию на 2023 г.), производственные мощности которого позволяют вырабатывать из отходов деревообработки более 2000 тонн этого продукта в год [583, 585].

Из широкого спектра каталитических процессов с участием фурфурола его жидкофазное гидрирование молекулярным водородом в присутствии нанесённых металлических катализаторов является одним из наиболее распространённых и изученных [337–340]. Прежде всего, каталитическое гидрирование фурфурола представляет собой традиционный способ синтеза фурфурилового спирта (ФС), тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) и 2-метилфурана (МФ) [9, 335, 336]. Кроме того, при гидрировании фурфурола могут быть получены и другие кислородсодержащие соединения, например, пентандиолы [586, 587], когда катализатор и условия гидрирования обеспечивают раскрытие фуранового цикла. Ввиду этого обстоятельства, а также с точки зрения достижения необходимой селективности, природа растворителя, используемого при жидкофазном гидрировании, имеет первостепенное значение, особенно если в условиях гидрирования растворитель достаточно реакционноспособен для химических взаимодействий с фурфуролом и продуктами его каталитических превращений. В качестве растворителя для процессов жидкофазного гидрирования фурфурола может применяться и вода. В целом вода, будучи доступным и безопасным в обращении растворителем, предпочтительна при проведении органических реакций с точки зрения как принципов «зелёной» химии, так и экономических соображений [588–590]. С другой стороны, в ходе аквафазного гидрирования фурфурола при определённых условиях вода может выступать как активный участник процесса. Так, например, в работе [591] показано, что в ходе аквафазного гидрирования фурфурола в присутствии палладиевого катализатора молекулы воды принимают участие в переносе активированных форм водорода к адсорбированным молекулам фурфурола, обеспечивая тем самым снижение активационного барьера гидрирования карбонильной группы. Более того, согласно данным ряда работ [337–339], в определённых условиях вода может вовлекаться в гидролитические реакции раскрытия и перегруппировки фуранового цикла, что значительно расширяет спектр образующихся соединений, но в то же время затрудняет достижение высокой селективности в направлении одного определённого продукта. Из фурфурола при его аквафазном каталитическом гидрировании могут быть получены различные спирты и карбонильные соединения, такие как циклопентанол (ЦПОЛ), циклопентанон (ЦПН), 5-гидроксипентан-2-он (ГПН) [337–340]. Данные соединения производятся в промышленности исходя из нефтехимического сырья и имеют разнообразное применение. Так, например, ЦПН используется как промежуточный продукт в производстве фунгицида пенцикурона [592], лекарственных препаратов циклопентолата (цикломеда) [593] и хлорозила [511], душистого вещества гедиона [334]; ГПН является ключевым интермедиатом в синтезе ряда противомаларийных препаратов

[594, 595], витамина В₁ [594] и инициаторов полимеризации синтетического каучука [594, 596], а ранее, кроме того, применялся в производстве синтина – энергоёмкого ракетного топлива [597]. Селективное получение ЦПН и ГПН при каталитическом гидрировании фурфурола как субстрата растительного происхождения весьма привлекательно, но до сих пор представляет собой непростую задачу, решение которой связано главным образом с разработкой эффективных катализаторов, обеспечивающих высокий выход целевого продукта.

Далее приведены и обсуждены результаты изучения катализаторов Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании фурфурола и сопоставление их по достигаемым показателям с аналогичными катализаторами на основе УНТ. Наибольшее внимание в настоящей работе было уделено исследованию закономерностей гидрирования фурфурола в водных растворах (аквафазное гидрирование), как очень перспективного процесса, позволяющего получать ряд специфических продуктов, которые находят разнообразное применение.

5.2.1 Влияние природы углеродного носителя на функциональные свойства катализаторов Pd/C в аквафазном гидрировании фурфурола

Для аквафазного гидрирования фурфурола в работе были использованы палладиевые катализаторы, полученные при нанесении хлоридных комплексов палладия на выбранные разновидности НГУ: печные марки П145 и П278-Э, термическую Т900 и канальную К354. Перед каталитическими экспериментами все образцы катализаторов были подвергнуты восстановительной обработке в потоке водорода при температуре 300 °С. Для сравнительных экспериментов аналогичным образом были приготовлены катализаторы с использованием в качестве носителя УНТ. Содержание палладия в образцах составляло от 0,5 до 2 мас. %.

Установлено, что в мягких условиях аквафазного гидрирования фурфурола¹⁾ в присутствии катализаторов Pd/НГУ и Pd/УНТ происходит присоединение водорода к альдегидной группе или по связям С=С фуранового цикла (см. схему 2 в разделе 1.4.2) без реакций гидрогенолиза. Продуктами указанных превращений являются фурфуриловый спирт (ФС)²⁾, тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) и тетрагидрофурфуrol (ТГФЛ)³⁾. Катализаторы Pd/НГУ проявили высокие показатели, превосходя аналогичные образцы на основе УНТ. Так, при гидрировании фурфурола в присутствии катализатора 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа получен ФС с высокой селективностью (99 мол. %), тогда как

¹⁾ В экспериментах по гидрированию фурфурола при температуре 50 °С использован автоклав, изображённый на рисунке 26.

²⁾ Расшифровка аббревиатур, обозначающих названия продуктов гидрирования фурфурола, приведена ниже в списке сокращений и условных обозначений (стр. 274). Однако из-за довольно значительного количества этих продуктов автор считает целесообразным для удобства чтения повторно приводить их полные названия в некоторых местах текста данного раздела, а также разделов 5.2.2 и 5.3.

³⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.2.

образец 1,5 % Pd(ХК)/УНТ в тех же условиях реакции не проявил активности (таблица 30). Для обоих катализаторов при увеличении давления до 2 МПа возрастала степень превращения фурфурола, но сохранялась высокая селективность в направлении ФС. При этом величина TOF(H) для катализатора на основе УНТ была более чем в 5 раз меньше, чем для образца 1,5 % Pd(ХК)/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=C-связям фуранового цикла – ТГФС и ТГФЛ. 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 30 – 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 ¹⁾	TOF(H), моль(Н ₂)× ×моль(Pd _s) ⁻¹ ·мин ^{-1 2)}	X, мол. % ³⁾	S, мол. % ⁴⁾		
				ФС	ТГФС	ТГФЛ
1,5 % Pd(ХК)/П278-Э	0,5	32	29	99	<1	0
1,5 % Pd(ХК)/УНТ	0,5	0	0	–	–	–
1,5 % Pd(ХК)/П278-Э	2,0	53	46	98	<1	0
1,5 % Pd(ХК)/УНТ	2,0	10	40	97	<1	0
1 % Pd(ХК)/П145	3,0	52	71	85	6	5
1 % Pd(ХК)/УНТ	3,0	25	52	70	11	13

1) Давление водорода в процессе гидрирования.
2) Значения TOF(H) рассчитаны по формуле (35) из результатов измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента. Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.2 (рисунок Г.9).
3) Степень превращения фурфурола, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).
4) Селективность образования фурфурилового спирта (ФС), тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) и тетрагидрофурфурола (ТГФЛ), рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).

Разница свойств катализаторов Pd/НГУ и Pd/УНТ в гидрировании фурфурола связана с различиями в дисперсности и электронном состоянии нанесённого палладия, которые определяются природой углеродного носителя. Как было показано выше (см. таблицу 29), согласно данным РФЭС катализаторы 1,5 % Pd(ХК)/УНТ и 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э различались атомным отношением металлической и электронодефицитных форм палладия (Pd⁰:Pd^{δ+}), и доля палладия в металлическом состоянии была заметно выше в катализаторе, полученном при использовании носителя П278-Э и проявившем более высокую активность (таблица 30). Как известно [598], разрыв связи Н–Н в молекуле водорода в ходе гидрирования происходит легче на богатых электронами металлических центрах за счёт взаимодействия заполненной *d*-зоны металла с незаполненной разрыхляющей σ*-орбиталью Н₂. При использовании катализатора 1,5 % Pd(ХК)/УНТ из-за повышенной доли в нём электронодефицитных форм палладия

активация молекул водорода и разрыв связи Н–Н были затруднены и, по-видимому, по этой причине данный катализатор проявил более низкие значения TOF(Н) по сравнению с образцом 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э¹⁾.

С другой стороны, изученные катализаторы существенно различались дисперсностью нанесённого палладия: по данным импульсной хемосорбции СО катализаторы, полученные с использованием НГУ, содержали более крупные наночастицы палладия (для образцов 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э и 1 % Pd(ХК)/П145 кажущийся диаметр наночастиц палладия составил 6,9 и 3,4 нм соответственно) по сравнению с катализаторами на основе УНТ (3,1 и 1,9 нм для 1,5 % Pd(ХК)/УНТ и 1 % Pd(ХК)/УНТ соответственно). Согласно опубликованным данным [339], гидрирование фурфурола является структурно-чувствительной реакцией, то есть скорость и направления превращений зависят от размера наночастиц металла и структуры их поверхности, причём характер этой зависимости может быть различным. Так, в соответствии с результатами работы С. М. Роджерса (S. M. Rogers) с соавторами [599] селективность нанесённых палладиевых катализаторов в гидрировании фурфурола до ФС может как уменьшаться, так и возрасти с увеличением размера наночастиц палладия, что определяется условиями их формирования. Зависимость селективности от размера наночастиц металла в катализаторе обусловлена преобладанием для наночастиц с определённым размером (и геометрией поверхности) той или иной конфигурации адсорбированных на них молекул фурфурола [339]. Принимая во внимание литературные данные, можно полагать, что адсорбция молекулы фурфурола на высокодисперсных частицах Pd происходит преимущественно при участии π -электронной системы фуранового цикла (схема 13а), а на крупных частицах с большей площадью поверхности Pd (1 1 1) фурфуrol адсорбируется по связи C=O, и в этом случае присоединение водорода происходит по альдегидной группе (схема 13б). По этой причине катализатор 1 % Pd(ХК)/П145, содержащий менее дисперсные наночастицы палладия, обеспечил более высокую селективность образования ФС по сравнению с катализатором 1 % Pd(ХК)/УНТ (таблица 30).

Как было указано выше, при гидрировании фурфурола в водных растворах при определённых условиях вода может вступать в гидролитические реакции раскрытия и перегруппировки фуранового цикла. В настоящей работе при сравнительном изучении катализаторов 1 % Pd(ХК)/УНТ и 1 % Pd(ХК)/П145 было обнаружено, что такие реакции интенсифицируются, если гидрирование фурфурола проводить в гидротермальных условиях – при температурах более 100 °С и повышенных давлениях²⁾. Анализ состава реакционных растворов, полученных за 1 час гидрирования при температуре 50 или 100 °С и давлении 3,0

¹⁾ Это также может объяснять существенно более низкую активность катализатора 1,5 % Pd(ХК)/УНТ по сравнению с образцом 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э в реакции гидрирования бензальдегида, как было показано выше в разделе 5.1 (см. таблицу 29).

²⁾ Эксперименты по гидрированию фурфурола в гидротермальных условиях выполнены с использованием лабораторной установки, описанной в разделе 2.5.1 и общий вид которой представлен на рисунке 25.

МПа, показал, что основным продуктом в этих условиях является ФС, селективность образования которого (от 62 до 85 мол. %) зависит от применяемого катализатора (рисунок 59). В более жёстких (гидротермальных) условиях аквафазного гидрирования (при температуре 150 или 200 °С и общем давлении 3,0 МПа) продуктами превращений фурфурола спустя 1 час являются главным образом циклопентанон (ЦПН), 4-оксопентаналь (ОП) и 5-гидроксипентан-2-он (ГПН)¹⁾.

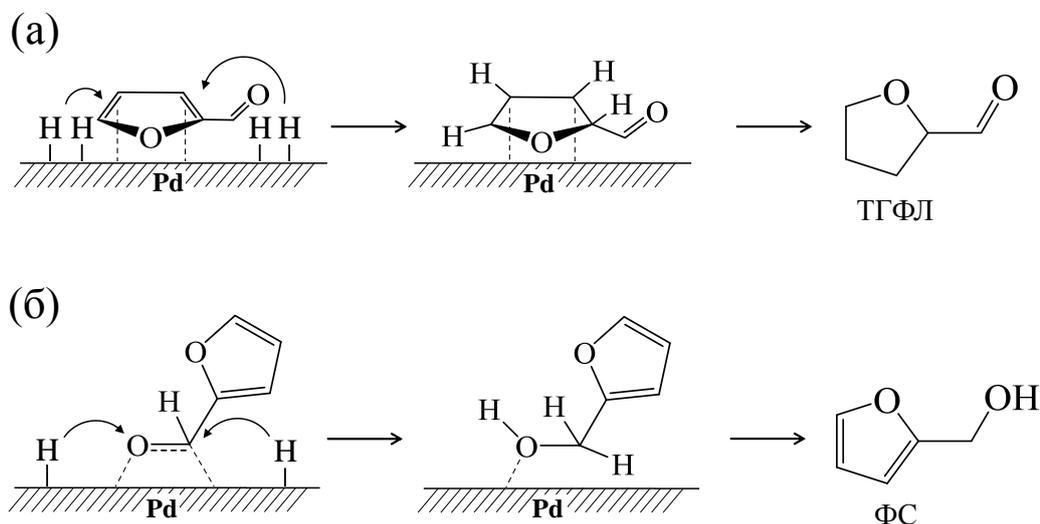


Схема 13 – Возможные конфигурации адсорбированных на поверхности палладия молекул фурфурола, присоединение водорода к которым происходит либо по связям С=С фуранового цикла, что приводит к образованию ТГФЛ (а), либо по связи С=О, в результате чего образуется ФС (б)

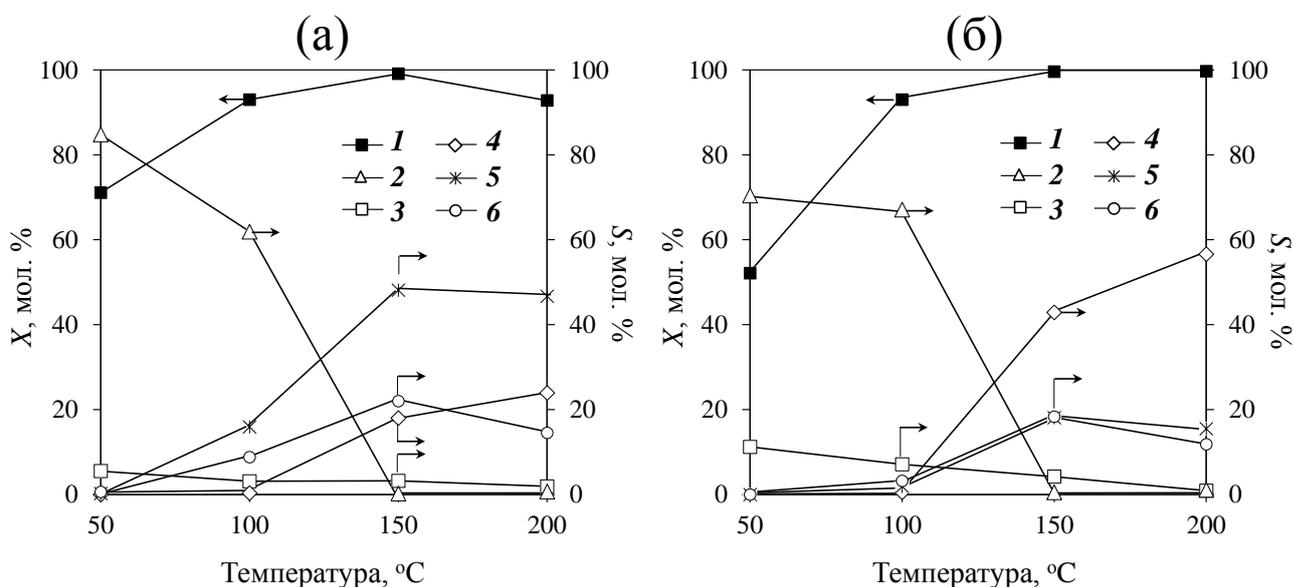


Рисунок 59 – Влияние температуры на степень превращения фурфурола X (**1**) и селективности S образования ФС (**2**), ТГФС (**3**), ЦПН (**4**), ОП (**5**) и ГПН (**6**) при аквафазном гидрировании фурфурола при давлении 3,0 МПа в присутствии катализаторов 1 % Pd(XK)/П145 (а) и 1 % Pd(XK)/УНТ (б)

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.2.

Попытки установить механизм образования этих соединений при аквафазном каталитическом гидрировании фурфурола предпринимались неоднократно [600–604]. Согласно данным большинства работ ФС – первоначальный продукт гидрирования фурфурола – при дальнейшем взаимодействии с водой на кислотных центрах катализатора претерпевает перегруппировку Пианкателли (схема 14) [605]. Последующие превращения продукта этой перегруппировки в условиях гидрирования приводят к образованию ЦПН [600–602]. Что касается ОП, ГПН, а также 1,5-дигидроксипентан-2-она (ДГПН), который иногда обнаруживается среди продуктов аквафазного гидрирования фурфурола, то прямые подтверждения предполагаемых механизмов их образования до последнего времени отсутствовали в литературе.

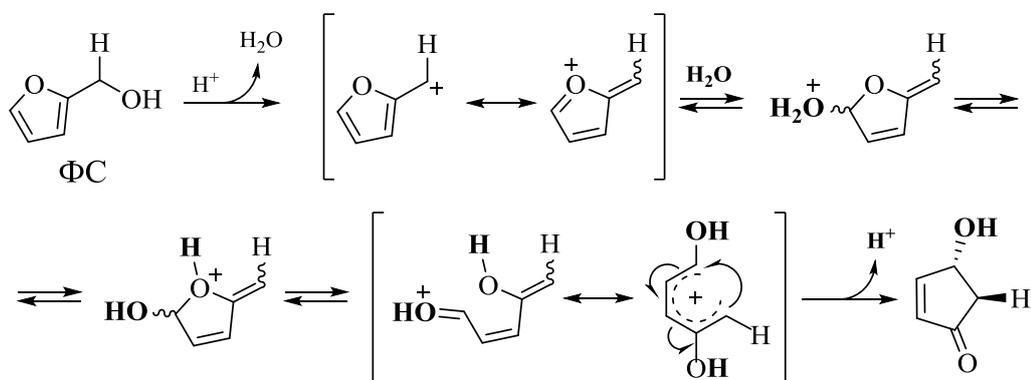


Схема 14 – Механизм перегруппировки Пианкателли [605]

В настоящей работе для установления механизма образования указанных выше продуктов превращений фурфурола в гидротермальных условиях гидрирования на катализаторах Pd/C были использованы следующие подходы: 1) гидрирование в тех же условиях (при температуре 150 °C и общем давлении 3,0 МПа) некоторых идентифицированных продуктов превращений, образцы которых были приобретены или синтезированы; 2) гидрирование фурфурола в гидротермальных условиях в среде D₂O с тщательным изучением структуры полученных дейтерированных продуктов методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии. Последний подход – метод изотопной метки – позволил однозначно установить последовательность превращений, протекающих при гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях на катализаторах Pd/C и, таким образом, обосновать предполагаемый в литературе механизм некоторых маршрутов этого довольно сложного процесса.

Согласно полученным результатам, в процессе аквафазного гидрирования фурфурола в гидротермальных условиях на катализаторах Pd/C вода принимает участие как дополнительный субстрат, присоединяясь к фурановому циклу и вызывая его раскрытие с последующими превращениями по крайней мере по трём маршрутам (схема 15). Один из маршрутов включает перегруппировку Пианкателли: протонирование и

дегидратацию фурфурилового спирта (ФС), нуклеофильную атаку молекулы воды по атому С-5 фуранового цикла, раскрытие фуранового цикла и, на завершающей стадии, 4π -конротаторную циклизацию с образованием 4-гидроциклопент-2-ен-1-она (ГЦПН-2). При гидрировании этого продукта перегруппировки последовательно образуются 3-гидроциклопентан-1-он (ГЦПН), циклопент-2-ен-1-он (ЦПН-2) и циклопентанон (ЦПН). Другой маршрут также начинается с кислотно-катализируемого 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-гидропентан-2-он (ГПН). Последний может претерпевать циклизацию до 2-метилтетрагидрофурана (МТГФ), который всегда обнаруживается среди продуктов гидрирования фурфура в гидротермальных условиях. Третий маршрут, обычно слабо выраженный, включает протонирование ФС с последующим 2,3-присоединением воды. Дальнейшее гидрирование и раскрытие цикла приводят к образованию 1,5-дигидропентан-2-она (ДГПН). «Необычное» 2,3-присоединение воды к фурановому циклу ФС может быть обусловлено такой ориентацией его молекулы на поверхности катализатора, которая неблагоприятна для нуклеофильной атаки по атому С-5 фуранового цикла, имеющей место при реализации первых двух маршрутов.

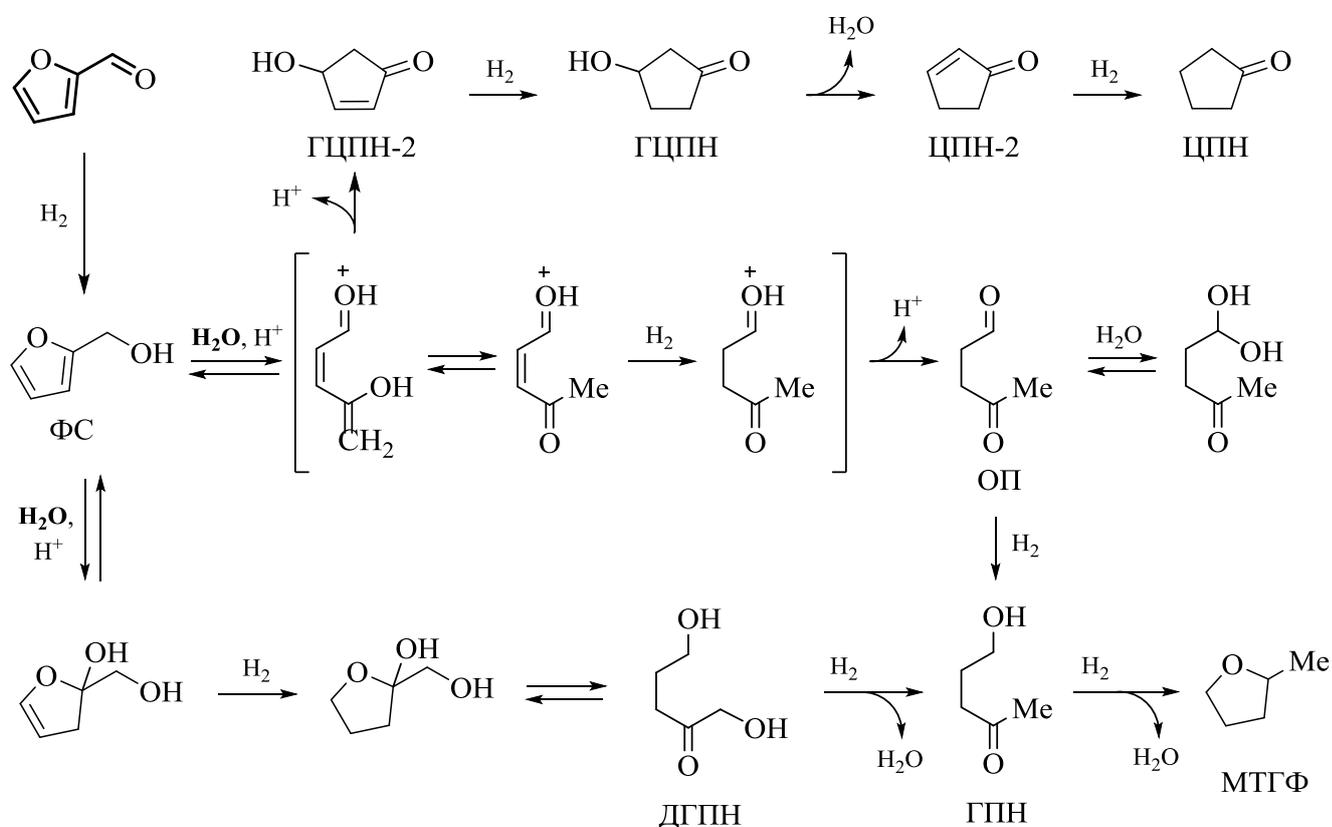


Схема 15 – Стадийность превращений в процессе аквафазного гидрирования фурфура в гидротермальных условиях в присутствии катализаторов Pd/C

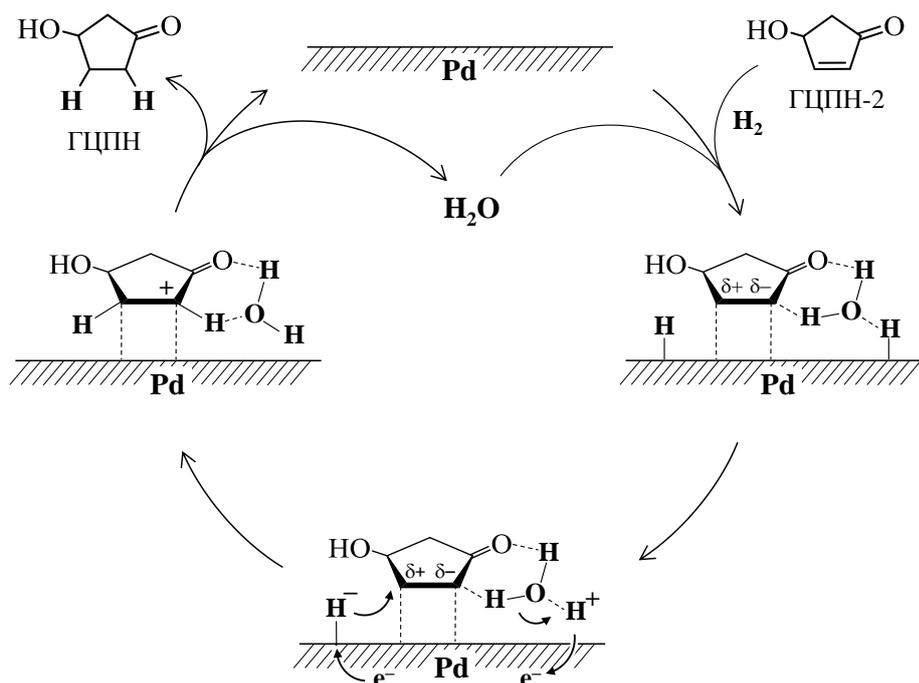
Следует отметить, что в выбранных условиях гидрирования (150 °С, 3,0 МПа) циклопентанон (ЦПН) оказался стабильным продуктом и вопреки ожиданиям его дальнейшее превращение в циклопентанол (ЦПОЛ) не происходило. Тем не менее отдельные эксперименты показали, что такое превращение осуществляется в более жёстких условиях гидрирования фурфурола и интенсифицируется при использовании биметаллического палладий-рутениевого катализатора¹⁾. Так, например, в результате аквафазного гидрирования фурфурола при температуре 200 °С, общем давлении 8,0 МПа и в присутствии катализатора 1Pd-1Ru(ХК)/УНТ за 3 часа происходило полное превращение фурфурола, а селективность образования ЦПОЛ достигла 77 мол. %.

Другими стабильными продуктами гидрирования фурфурола являются тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) и 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ). Было установлено, что ТГФС в выбранных условиях (150 °С, 3,0 МПа) не претерпевает каких-либо превращений, в том числе гидрогенолиза до МТГФ. Поэтому единственным маршрутом, который приводил к образованию МТГФ в процессе гидрирования фурфурола, могла быть только циклизация 5-гидроксипентан-2-она (ГПН). Это было подтверждено отдельными экспериментами по гидрированию 4-оксопентанала (ОП) и 5-гидроксипентан-2-она (ГПН) в тех же условиях, в которых изучалось гидрирование фурфурола.

С помощью метода изотопной метки было доказано, что вода кроме своего непосредственного участия в каталитических реакциях в качестве дополнительного субстрата также выполняет функцию переносчика водорода и принимает участие в процессах генерации его активных форм на поверхности катализатора, выступая как сокатализатор. В частности, установлено, что образование ГПН и 3-гидроксициклопентан-1-он (ГЦПН) при гидрировании соответственно ОП и 4-гидроксициклопент-2-ен-1-она (ГЦПН-2) может происходить по механизму протонно-электронного переноса (схема 16). В соответствии с этим механизмом, описанным, например, в работе [606], молекулы воды, как полярного протонного растворителя, вызывают поляризацию адсорбированных на поверхности катализатора атомов водорода, после чего образующиеся гидратированные протоны и гидрид-ионы взаимодействуют с молекулой адсорбированного соединения, а перенос электронов с одного атома водорода на другой осуществляется через *d*-зону металла-катализатора.

¹⁾ Эксперименты выполнены на лабораторной установке, описанной в разделе 2.5.1 и общий вид которой представлен на рисунке 27.

(a)



(б)

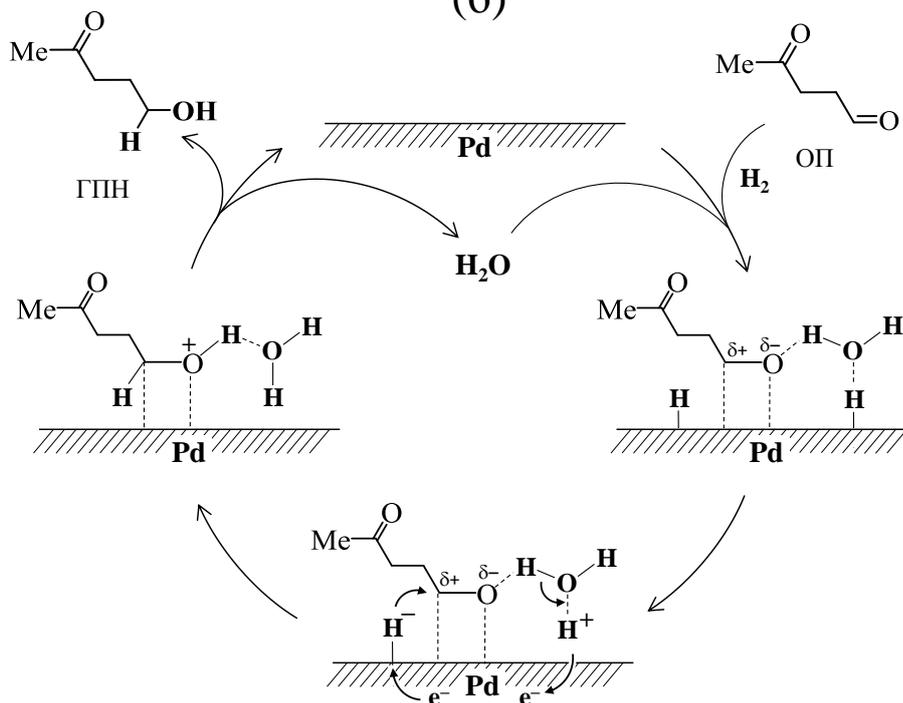


Схема 16 – Механизм протонно-электронного переноса с участием воды, предположительно реализуемый при гидрировании ГЦПН-2 в ГЦПН (а) и ОП в ГПН (б) на поверхности палладиевого катализатора

При определении активности и селективности катализаторов Pd/C в аквафазном гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях было установлено, что эти функциональные свойства зависят от природы использованного углеродного носителя. Среди

изученных катализаторов, содержащих 1 мас. % палладия, образцы на основе носителей Т900 и К354 показали наибольшие значения величины TOF(H) (таблица 31). Образец 1 % Pd(ХК)/П278-Э оказался наименее активным и не обеспечил как другие катализаторы высокого уровня степени превращения фурфурола >97 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 4-оксопентанала (ОП) и 5-гидроксипентан-2-она (ГПН), тогда как в присутствии Pd/УНТ основным продуктом гидрирования фурфурола был циклопентанон (ЦПН) (таблица 31), причём эта разница сохранялась и для катализаторов с различным содержанием палладия (рисунок 60). Выше было указано, что 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 в связи с более низкой дисперсностью 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.

Таблица 31 – Каталитические свойства образцов 1 % Pd(ХК)/С в аквафазном гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях

Катализатор	TOF(H), моль(H ₂)× ×моль(Pd _s) ⁻¹ ·мин ⁻¹)	X, мол. % ²⁾	S, мол. % ³⁾			
			ЦПН	ОП	ГПН	Другие
1 % Pd(ХК)/П145	249	99	18	48	22	12
1 % Pd(ХК)/П278-Э	195	72	21	58	3	18
1 % Pd(ХК)/Т900	346	98	22	57	6	15
1 % Pd(ХК)/К354	419	97	32	40	12	16
1 % Pd(ХК)/УНТ	234	98	49	21	3	27

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 95 мл H₂O, 5,0 мл фурфурола, 0,500 г катализатора, температура 150 °С, общее давление 3,0 МПа, продолжительность 1 ч.

¹⁾ Значения TOF(H) рассчитаны по формуле (35) из результатов измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента. Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.2 (рисунок Г.10).

²⁾ Степень превращения фурфурола через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).

³⁾ Селективность образования продуктов превращений фурфурола (см. схему 15) при его гидрировании в течение 1 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38); другие продукты: ГЦПН-2, ГЦПН, ЦПН-2, ДГПН, ТГФЛ, ТГФС, МТГФ (данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.2).

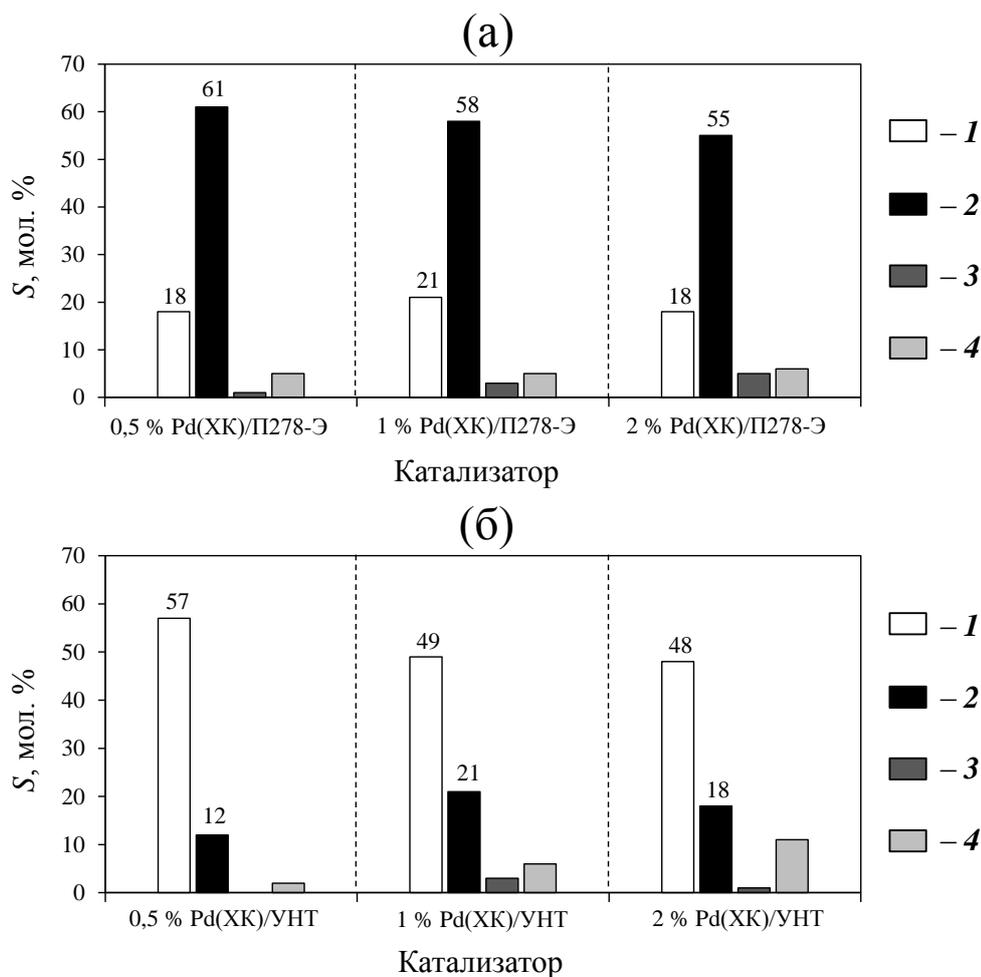


Рисунок 60 – Селективности S образования ЦПН (1), ОП (2), ГПН (3) и МТГФ (4), достигнутые за 1 час аквафазного гидрирования фурфурола при температуре 150 °С и общем давлении 3,0 МПа в присутствии палладиевых катализаторов, полученных с использованием носителей П278-Э (а) и УНТ (б) и различающихся содержанием палладия

Следует отметить, что полученные результаты, хотя и демонстрируют важную роль, которую играют функциональные группы углеродного носителя и дисперсное состояние нанесённого палладия в «выборе» катализатором предпочтительного направления превращений в ходе гидрирования фурфурола, однако они не позволяют оценить степень участия указанных компонентов катализатора как активных центров в тех или иных превращениях. Например, в кислотно-катализируемых реакциях раскрытия фуранового цикла фурфурилового спирта (ФС) наряду с функциональными группами кислотного характера могли принимать участие электронодефицитные формы палладия $\text{Pd}^{\delta+}$, доля которых возрастает с уменьшением размера наночастиц палладия, а также пары $[\text{Pd}_n\text{-H}]^+$, которые образуются при взаимодействии кластеров или малых наночастиц палладия с протонами близлежащих кислородсодержащих групп носителя [578].

В то же время, поскольку концентрация функциональных групп носителя, как указано выше, существенно влияет на селективность образования продуктов гидролитических

превращений ФС, то целесообразным представлялось изучить по крайней мере характер этого влияния при использовании для аквафазного гидрирования фурфурола катализаторов на основе одного носителя (НГУ), образцы которого различаются концентрацией кислородсодержащих групп. В настоящей работе для этого были использованы катализаторы 1 % Pd(ХК)/К354-*t*, которые получены на основе образцов К354, подвергнутых термической обработке в атмосфере аргона при различных температурах, и результаты изучения которых обсуждены выше. Как видно из данных таблицы 31, катализатор 1 % Pd(ХК)/К354 среди других аналогичных образцов 1 % Pd(ХК)/НГУ проявил довольно высокую активность в гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях, что, как и в случае гидрирования ЭНБ (см. раздел 4.1.3), можно объяснить повышенной концентрацией функциональных групп кислотного характера на поверхности исходного носителя К354. Предварительная термическая обработка данного носителя при температурах 500 и 700 °С, приводя к существенному снижению концентрации этих групп (карбоксильных, лактонных, фенольных; см. рисунок 38б), тем самым стала причиной уменьшения как величины TOF(Н) катализатора, так и достигаемой за 1 час степени превращения фурфурола (таблица 32). Однако катализатор на основе носителя К354-900 с наименьшей среди других образцов К354-*t* концентрацией кислородсодержащих групп показал повышенную активность, обеспечив практически полное превращение фурфурола, что, по-видимому, связано с изменениями структуры поверхности носителя, которые произошли в результате его термообработки при температуре 900 °С и, как отмечено выше, способствовали восстановлению нанесённого предшественника и могли повлиять на электронное состояние палладия.

Таблица 32 – Каталитические свойства образцов 1 % Pd(ХК)/К354-*t* в аквафазном гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях

Катализатор	TOF(Н), моль(H ₂)·моль(Pd _s) ⁻¹ ·мин ⁻¹ 1)	X, мол. % 2)	S ₁ :S ₂ 3)
1 % Pd(ХК)/К354	419	97	1,5
1 % Pd(ХК)/К354-300	441	97	2,5
1 % Pd(ХК)/К354-500	349	91	2,7
1 % Pd(ХК)/К354-700	332	90	2,7
1 % Pd(ХК)/К354-900	376	99	2,2

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 95 мл Н₂О, 5,0 мл фурфурола, 0,500 г катализатора, температура 150 °С, общее давление 3,0 МПа, продолжительность 1 ч.

¹⁾ Значения TOF(Н) рассчитаны по формуле (35) из результатов измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента. Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.2 (рисунок Г.11).

²⁾ Степень превращения фурфурола через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).

³⁾ S₁ – сумма селективностей образования 4-оксопентанала (ОП), 5-гидроксипентан-2-она (ГПН) и 2-метилтетрагидрофурана (МТГФ) через 1 час гидрирования фурфурола, S₂ – сумма селективностей образования 4-гидроксициклопент-2-ен-1-она (ГЦПН-2), 3-гидроксициклопентан-1-она (ГЦПН) (следы), циклопент-2-ен-1-она (ЦПН-2) и циклопентанона (ЦПН) через 1 час гидрирования фурфурола; селективности для каждого продукта рассчитаны из данных ГЖХ по формуле (38).

Предварительная термическая обработка носителя К354 оказала влияние не только на активность полученного на его основе катализатора в гидрировании фурфурола, но и на направления протекающих при этом каталитических превращений (таблица 32, рисунок 61). В присутствии катализатора на основе носителя, не подвергнутого термической обработке, селективность в направлении образования 4-оксопентанала (ОП), 5-гидроксипентан-2-она (ГПН) и 2-метилтетрагидрофурана (МТГФ) несколько более выражена, чем в направлении перегруппировки Пианкателли и образования циклопентанона (ЦПН) (см. схему 15). В результате термической обработки К354 эта разница стала ещё больше, на что указывает заметное увеличение соотношения селективностей этих параллельных маршрутов превращений (таблица 32). При использовании катализаторов 1 % Pd/К354-500 и 1 % Pd/К354-700 селективность образования ОП составила 53 мол. %, а селективность по ЦПН – 20 мол. %.

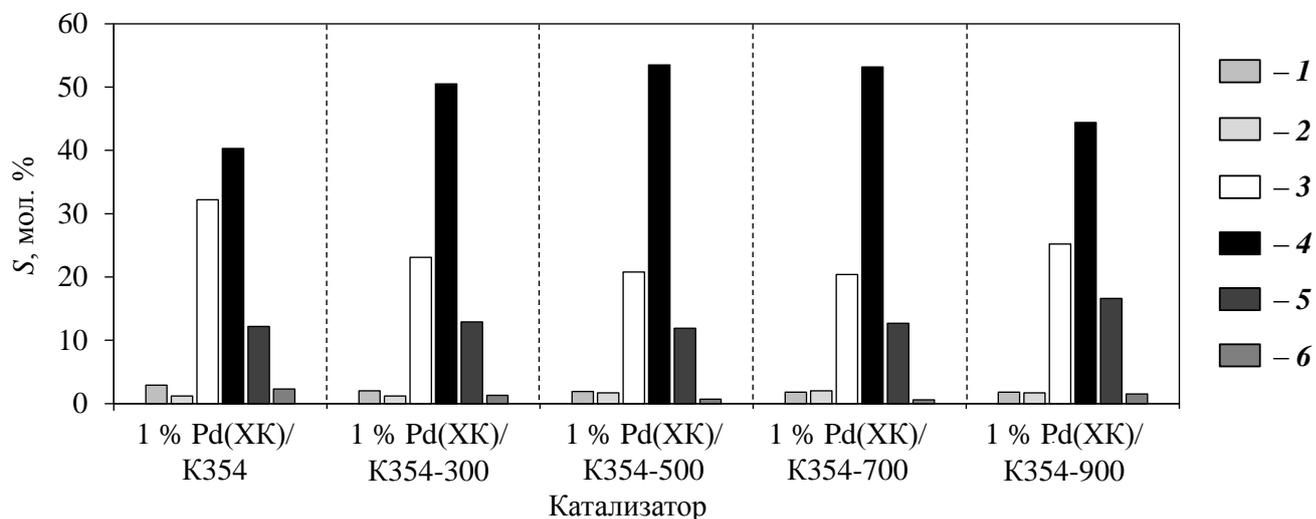


Рисунок 61 – Селективности S образования ГЦПН-2 (1), ЦПН-2 (2), ЦПН (3), ОП (4), ГПН (5) и МТГФ (6), достигнутые за 1 час аквафазного гидрирования фурфурола при температуре 150 °С и общем давлении 3,0 МПа в присутствии катализаторов 1 % Pd(XK)/К354- t

Достигнутые в присутствии изученных катализаторов показатели есть результат совместного действия активных центров различной природы, и, как отмечено выше, оценить степень участия каждого из них в общем процессе аквафазного гидрирования пока затруднительно. Если снижение селективности образования ЦПН с повышением температуры обработки носителя можно объяснить, по крайней мере, уменьшением концентрации функциональных групп кислотного характера, которые могли участвовать в гидролитических реакциях раскрытия фуранового цикла, то увеличение при этом селективности в направлении ОП нельзя объяснить таким же образом, поскольку для образования этого продукта также необходимы кислотные центры. Тем не менее, полученные результаты, ясно демонстрирующие характер влияния термической обработки углеродного носителя на активность и селективность

палладиевого катализатора в аквафазном гидрировании фурфурола, будут полезны для дальнейших более глубоких исследований, направленных на установление роли различных активных центров катализаторов Pd/C в этом сложном процессе.

5.2.2 Влияние природы растворителя на скорость и направления превращений фурфурола в ходе его гидрирования на катализаторе Pd/НГУ

Как видно из представленных выше результатов изучения аквафазного гидрирования фурфурола, вода – довольно реакционноспособный растворитель, при определённых условиях принимающий участие в каталитических превращениях, что приводит к образованию целого ряда специфических продуктов. Для жидкофазного гидрирования фурфурола вполне могут применяться и другие растворители, которые обладают хорошей растворяющей способностью в отношении фурфурола и продуктов его превращений. Однако при использовании любого растворителя следует принимать во внимание то обстоятельство, что он может оказывать большое влияние на скорость и направление протекающих реакций и принимать участие в каталитических превращениях совместно с фурфуолом. Например, при гидрировании фурфурола в растворах алифатических спиртов в присутствии нанесённых металлических катализаторов часто наряду с гидрированием на металлических центрах происходит ацетализация альдегидной группы фурфурола при участии кислотных центров [607, 608].

Выше было указано (см. раздел 4.1.4), что для количественной оценки влияния растворителя на скорость реакций используют различные параметры (например, нормализованный параметр Райхардта E_T^N [537]), которые учитывают полярность растворителя и группируются в корреляционных уравнениях типа (42). Выявление и анализ таких зависимостей в случае каталитического гидрирования фурфурола в последнее время вызывают повышенный интерес не только с теоретической точки зрения, но и с практической при оптимизации условий каталитического процесса [609–612]. Следует, однако, отметить, что несмотря на большое количество публикаций, посвящённых жидкофазному гидрированию фурфурола, данные о влиянии физико-химических свойств растворителя на направления каталитических превращений в ходе гидрирования фурфурола до сих пор очень скудны [611].

В настоящей работе исследовано влияние химической природы растворителя на скорость и другие показатели гидрирования фурфурола в присутствии катализатора Pd/НГУ. Во всех экспериментах использован образец 5 % Pd(ХК)/П278-Э, который предварительно был подвергнут восстановительной обработке в потоке водорода при температуре 300 °С.

Гидрирование фурфурола в среде различных растворителей проводилось в периодическом режиме в одинаковых условиях: при температуре 150 °С и общем давлении 3,0 МПа¹⁾.

Согласно полученным результатам, начальная скорость гидрирования и степень превращения фурфурола существенно зависят от применяемого растворителя (таблица 33). В растворах алифатических спиртов, ароматических углеводородов, 1,4-диоксана и воды достигались высокие значения степени превращения фурфурола (>78 мол. % за 1 час), причём при использовании этилового спирта скорость реакции была наиболее высокой, а фурфурол превращался полностью. В то же время гидрирование в растворах этилацетата и ДМФА протекало с невысокой скоростью, а степень превращения фурфурола в этих растворителях была самой низкой: 41 мол. % в этилацетате и 52 мол. % в ДМФА через 1 час гидрирования.

Таблица 33 – Результаты гидрирования фурфурола на катализаторе 5 % Pd(ХК)/П278-Э в среде различных растворителей

Растворитель	r_{H_2} , мкмоль(H ₂)·мин ⁻¹ 1)	X, мол. % 2)	S, мол. % 3)				
			ФС	МФ	МТГФ	ТГФС	АМФ
Вода 4)	4268	87	2	<1	3	<1	–
Метанол	1779	91	12	2	1	3	65
Этанол	6975	>99	9	0	7	<1	37
Пропан-2-ол	2020	82	26	5	2	4	52
Пентан-1-ол	2325	88	17	2	1	3	59
Этилацетат	804	41	50	23	0	10	–
ДМФА	474	52	92	2	<1	2	–
1,4-Диоксан	5158	93	38	19	13	14	–
Бензол	5710	89	24	15	14	14	–
<i>n</i> -Ксилол	2168	78	34	14	8	17	–

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 70 мл растворителя, 5,0 мл фурфурола, 0,500 г катализатора, температура 150 °С, общее давление 3,0 МПа, продолжительность 1 ч.

¹⁾ Скорость гидрирования r_{H_2} рассчитана по результатам измерений количества поглощённого водорода в начале эксперимента. Кривые поглощения водорода приведены в приложении Г.2 (рисунки Г.12 и Г.13).

²⁾ Степень превращения фурфурола через 1 час, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).

³⁾ Селективность по продуктам превращений фурфурола в ходе его гидрирования в течение 1 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38); ФС – фурфуриловый спирт, МФ – 2-метилфуран, МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран, ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт, АМФ – 2-(алкоксиметил)фураны (алкилфуриловые эфиры): 2-(метоксиметил)фуран получен в метаноле, 2-(этоксиметил)фуран – в этаноле, 2-(изопропоксиметил)фуран – в пропан-2-оле, 2-[(пентилокси)метил]фуран – в пентан-1-оле (данные спектроскопической идентификации приведены в приложении В.2).

⁴⁾ Среди продуктов гидрирования фурфурола в воде преобладали циклопентанон (ЦПН), 4-оксопентаналь (ОП) и 5-гидроксиципентан-2-он (ГПН).

¹⁾ Эксперименты выполнены на лабораторной установке, описанной в разделе 2.5.1 и общий вид которой представлен на рисунке 25.

Обнаруженное влияние природы растворителя качественно можно объяснить эффектами изменения термодинамического состояния системы, поскольку при смене растворителя изменяются энергии взаимодействий молекул растворителя с молекулами фурфурола и продуктов его превращений, а также с поверхностью катализатора. Среди таких взаимодействий в первую очередь следует выделить эффекты сольватации, обусловленные наличием у молекул как дипольных моментов, так и протонных или апротонных донорно-акцепторных свойств. Все использованные в работе растворители различались по полярности, и по этому признаку их можно разделить на три группы: 1) полярные протонные растворители ($E_T^N = 0,55-1,00$), 2) полярные апротонные растворители ($E_T^N = 0,23-0,39$) и 3) неполярные растворители ($E_T^N = 0,07-0,16$). Неполярные растворители (бензол, *n*-ксилол и 1,4-диоксан) слабо взаимодействуют с молекулами фурфурола и продуктов его превращений, а адсорбция молекул этих растворителей на палладиевых центрах также является слабой. Поэтому можно полагать, что в ходе гидрирования неполярные растворители не затрудняли адсорбцию фурфурола на катализаторе, в результате чего достигалась высокая степень превращения.

Полярные протонные растворители (вода, алифатические спирты), напротив, склонны к сильному взаимодействию с молекулами органических соединений и поверхностью металла-катализатора. Эти растворители могут образовывать водородные связи с продуктами гидрирования фурфурола, тем самым облегчая их десорбцию с поверхности катализатора. Кроме того, следует иметь в виду, что при гидрировании фурфурола в среде полярных протонных растворителей реализуется механизм протонно-электронного переноса [606], в котором растворитель выполняет функцию переносчика водорода и выступает в качестве сокатализатора, принимая участие в процессах генерации активных форм водорода на поверхности палладия, как это было экспериментально доказано для случая аквафазного гидрирования фурфурола (раздел 5.2.1). Эти соображения позволяют объяснить высокую степень превращения фурфурола, которая достигалась при его гидрировании в растворах воды и спиртов.

Полярные апротонные растворители (этилацетат, ДМФА) являются донорами свободной электронной пары, в связи с чем их взаимодействие с атомами палладия на поверхности наночастиц может протекать по донорно-акцепторному механизму при участии вакантных атомных орбиталей палладия, и такие прочно адсорбированные молекулы этих растворителей блокируют активные центры, тем самым затрудняя доступ к ним молекул реагирующих соединений. Кроме того, молекулы полярных апротонных растворителей могут взаимодействовать с молекулами реагентов в растворе (сольватация) и также препятствовать адсорбции последних на поверхности катализатора. Эти соображения объясняют пониженные

значения скорости гидрирования и степени превращения фурфурола в растворах этилацетата и ДМФА (таблица 33).

Направление превращений фурфурола и селективность образования продуктов¹⁾ также сильно зависели от полярности и донорно-акцепторной способности применяемого для гидрирования растворителя. При использовании спиртов каталитические превращения протекали преимущественно в направлении образования алкилфуриловых эфиров (схема 17), и, например, в среде метанола селективность по 2-(метоксиметил)фурану достигала 65 мол. % (таблица 33). Образование алкилфуриловых эфиров при гидрировании фурфурола в растворах спиртов обусловлено взаимодействием между ними и фурфуролом (ацетализация), по-видимому, при участии кислотных центров углеродного носителя катализатора (протонодонорные кислородсодержащие группы, которыми богата поверхность П278-Э) с последующим гидрогенолизом образующихся ацеталей [607, 608]. Не исключено, что эти взаимодействия катализируются также электронодефицитными формами палладия [573], как было отмечено выше (раздел 5.1) при обсуждении результатов изучения гидрирования бензальдегида в среде этилового спирта, которое сопровождалось образованием (диэтоксиметил)бензола и (этоксиметил)бензола (см. схему 12).

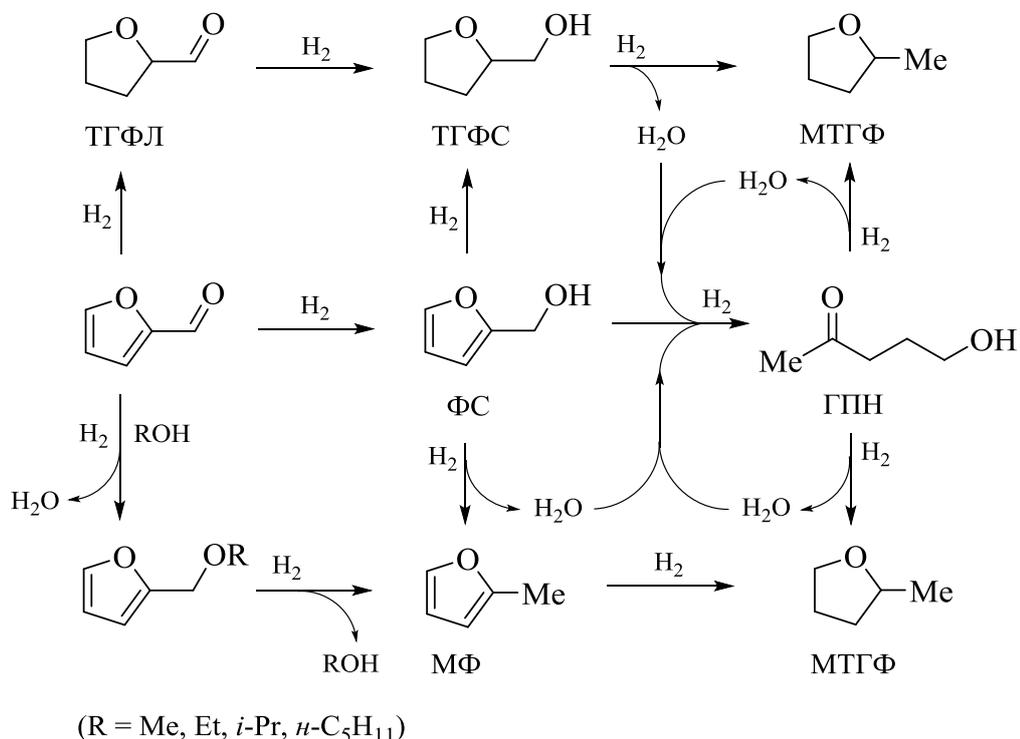


Схема 17 – Стадийность превращений, протекающих при жидкофазном гидрировании фурфурола на катализаторе 5 % Pd(ХК)/П278-Э в среде различных растворителей

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации продуктов гидрирования фурфурола в среде различных растворителей приведены в приложении В.2.

При гидрировании фурфурола в водном растворе вода участвовала в гидролитических реакциях раскрытия фуранового цикла и перегруппировках, свидетельством чему было преобладание среди продуктов циклопентанона (ЦПН), 4-оксопентанала (ОП) и 5-гидроксипентан-2-она (ГПН) (селективности составили 33, 49 и 9 мол. % соответственно), которые, как показано выше при обсуждении результатов изучения механизма аквафазного гидрирования фурфурола, образуются только при участии воды в каталитических превращениях (см. схему 15).

При гидрировании фурфурола в растворах этилацетата, ДМФА, 1,4-диоксана и ароматических углеводородов основным продуктом был фурфуриловый спирт (ФС) (таблица 33). Кроме того, в реакционных растворах были обнаружены 2-метилфуран (МФ), тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) и 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ), которые образовались в результате дальнейшего гидрирования ФС. Интересно, что при использовании любого неводного растворителя среди продуктов гидрирования фурфурола всегда обнаруживался ГПН (селективность до 9 мол. %). Образование этого соединения можно объяснить участием в каталитических превращениях воды, которая получается при гидрогенолизе связей С–ОН в молекулах ФС и ТГФС, а также в результате циклизации самого ГПН (схема 17).

Как было отмечено выше, количественно влияние используемого растворителя на скорость и селективность в образовании продуктов каталитических превращений можно оценить с помощью корреляционных уравнений типа (42) и эмпирических параметров растворителя, которые характеризуют полярность его молекул и их способность сольватировать растворённые соединения. На рисунке 62 приведены полученные в настоящей работе зависимости степени превращения фурфурола и селективности образования некоторых продуктов его гидрирования от нормализованного параметра Райхардта E_T^N для использованных растворителей, значения которого взяты из работы [537]. Видно, что наибольшая селективность образования ФС достигается при использовании полярных апротонных растворителей, особенно ДМФА (92 мол. %). Это может быть связано с низкой скоростью превращений продуктов гидрирования фурфурола в среде этих растворителей. При этом ФС, будучи первоначальным продуктом гидрирования, накапливается в реакционной смеси и незначительно расходуется в дальнейших реакциях гидрирования. В среде неполярных растворителей интенсифицируются реакции гидрирования фуранового цикла и гидрогенолиза связей С–ОН, и селективность по МФ и ТГФС оказывается более высокой (до 19 и 17 мол. % соответственно), чем при использовании спиртов, воды и ДМФА, в среде которых селективность по каждому из указанных продуктов не превышает 5 мол. %.

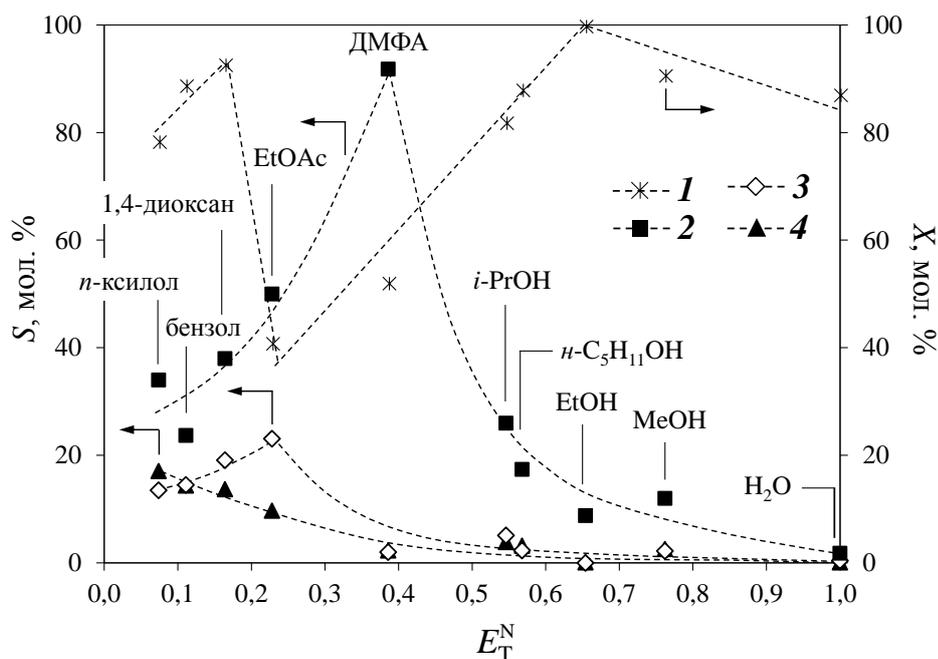


Рисунок 62 – Зависимости степени превращения фурфурола X (1) и селективности S в образовании ФС (2), МФ (3), ТГФС (4) от нормализованного параметра полярности Райхардта для растворителей, использованных в гидрировании фурфурола на катализаторе 5 % Pd(ХК)/П278-Э; условия гидрирования приведены в примечании к таблице 33

Таким образом, при изучении гидрирования фурфурола в присутствии катализатора 5 % Pd(ХК)/П278-Э в среде различных растворителей было установлено, что скорость реакции, степень превращения фурфурола и селективность образования продуктов гидрирования в одинаковых условиях реакции (150 °С, 3,0 МПа, 1 ч) в существенной степени зависят от химической природы растворителя. При использовании алифатических спиртов (метанола, этанола, пропан-2-ола, пентан-1-ола) основными продуктами каталитических превращений являются алкилфурфуровые эфиры. Гидрирование в растворах ароматических углеводородов, 1,4-диоксана, этилацетата и ДМФА приводит к преимущественному образованию фурфурового спирта (ФС), причём наибольшая его селективность достигается при использовании полярных апротонных растворителей. Гидрирование фурфурола в водном растворе в тех же условиях протекает с очень высокой скоростью с образованием преимущественно продуктов гидролитических реакций: циклопентанона (ЦПН), 4-оксопентаналь (ОП) и 5-гидрокси-пентан-2-она (ГПН). Выявленные зависимости степени превращения фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования от параметра полярности Райхардта для растворителя хотя и позволяют оценить эффект растворителя, однако для их объяснения в соответствии с уравнением (43) необходимы дальнейшие более глубокие исследования.

5.3 Заключение к главе 5

Таким образом, было установлено, что в реакциях гидрирования бензальдегида и фурфурола катализаторы Pd/НГУ не уступают и даже превосходят по некоторым показателям аналогичные катализаторы на основе УНТ, часто применяемые в научных исследованиях для гидрирования ароматических альдегидов. Так, в жидкофазном гидрировании бензальдегида образец 1,5 % Pd/П278-Э демонстрировал значительно более высокую активность по сравнению с образцом 1,5 % Pd/УНТ, причём введение в катализатор на основе П278-Э второго активного металла – рутения – позволило минимизировать нежелательные реакции гидрогенолиза до толуола и тем самым существенно повысить селективность образования бензилового спирта (до 90 мол. %) при сохранении высокого уровня активности (полное превращение бензальдегида). 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.

Показано, что катализаторы Pd/НГУ проявляют высокую активность и селективность в гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта (ФС) в мягких условиях, превосходя аналогичные палладиевые системы на основе УНТ. Например, аквафазное гидрирование фурфурола 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 реакции.

Установлено, что аквафазное гидрирование фурфурола в гидротермальных условиях (>150 °С, >1 МПа) на катализаторах Pd/С протекает преимущественно по двум параллельным направлениям, одно из которых после перегруппировки промежуточного ФС с участием воды (перегруппировка Пианкателли) завершается образованием циклопентанона (ЦПН). Другое направление состоит в гидролитическом превращении ФС в 4-оксопентаналь (ОП), из которого при дальнейшем гидрировании образуются 5-гидроксипентан-2-он (ГПН) и 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ). Впервые показано, что активность и селективность катализаторов Pd/С в данных превращениях существенно зависят от природы углеродного носителя. Особенность катализаторов на основе НГУ заключалась в том, что при их

использовании преобладающим продуктом превращений фурфурола в процессе аквафазного гидрирования в гидротермальных условиях был ОП (селективность от 40 до 61 мол. %), а селективность образования ЦПН была понижена (18–32 мол. %). В присутствии катализаторов Pd/УНТ гидрирование фурфурола в тех же условиях приводило к образованию преимущественно ЦПН, селективность по которому (48–57 мол. %) существенно превосходила селективность в направлении параллельного маршрута превращений (селективность по ОП от 12 до 21 мол. %). Показано, что предварительная термическая обработка НГУ (на примере канальной разновидности К354) позволяет изменять активность и селективность полученного на его основе палладиевого катализатора в гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях. В целом в результате термической обработки носителя, которая приводила к снижению концентрации на его поверхности функциональных групп кислотного характера, уменьшалась активность катализатора и возрастала разница в селективностях по параллельным маршрутам превращений: селективность образования ЦПН снижалась от 32 до 20 мол. %, а селективность образования ОП увеличивалась от 40 до 53 мол. %.

Изучение гидрирования фурфурола на катализаторе 5 % Pd/П278-Э в среде различных растворителей позволило выявить зависимости между достигнутыми каталитическими показателями и полярностью растворителя. Полученные зависимости 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 этил-4-нитробензоата, 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.

ГЛАВА 6 Селективное гидрирование функционализированных алкенов в присутствии катализаторов Pd/НГУ

Присоединение водорода по связи C=C органических соединений в присутствии нанесённых палладиевых катализаторов является хорошо изученной и, можно полагать, наиболее распространённой реакцией гидрирования, применяемой в органическом синтезе [1, 9, 306–309]. В практике каталитических исследований реакции гидрирования алкенов нередко выступают как модельные при изучении влияния особенностей структуры катализатора на его активность и селективность. Гидрирование не функционализированных алкенов (этиленовых углеводородов) с доступной связью C=C протекает довольно гладко в присутствии катализаторов Pd/C и в мягких условиях реакции, так что высокие показатели достигаются без каких-либо затруднений [309]. Однако алкены, в молекулах которых связи C=C находятся в труднодоступных (стерически затруднённых) позициях, как правило, устойчивы к взаимодействию с водородом, и их гидрирование представляет собой непростую задачу. Для того, чтобы присоединение водорода к таким алкенам происходило с высокой скоростью и при этом обеспечивался бы приемлемый выход целевого продукта, требуются высокоактивные катализаторы, в которых каталитически активные центры доступны для реагирующих молекул (например, благодаря их локализации на внешней поверхности частиц катализатора), а также довольно жёсткие условия гидрирования, применение которых, однако, не вызывает побочных реакций гидрогенолиза. Например, гидрирование трёхзамещённых алкенов осуществляют при температурах не ниже 100 °С и давлении водорода 10 МПа [613, 614]. Ещё более жёсткие условия необходимы для гидрирования четырёхзамещённых алкенов.

При каталитическом гидрировании функционализированных алкенов основная задача, как правило, состоит в достижении высокой хемоселективности в направлении гидрирования связей C=C при наличии в молекуле субстрата других реакционноспособных функциональных групп, которые могут участвовать в реакциях с водородом. Типичным примером служит гидрирование коричневого альдегида, в ходе которого селективность образования 3-фенилпропанола снижается, если одновременно происходит присоединение водорода по альдегидной группе, что приводит к образованию коричневого спирта и 3-фенилпропан-1-ола (см. схему 1). При гидрировании диеновых и полиеновых соединений большой интерес представляет избирательное получение продукта присоединения водорода только по одной из C=C-связей [308, 310–312]. В случае гидрирования функционализованного алкена, в молекулах которого при двойной связи находится гетероатом, селективность по продукту гидрирования может уменьшаться, если применяемые условия реакции и катализатор способствуют разрыву связей углерод–гетероатом, например, в результате гидрогенолиза. Так,

гидрирование виниловых эфиров до соответствующих этиловых эфиров часто сопровождается гидрогенолизом связи С–О. Выход продуктов зависит от соотношения скоростей реакций, и, например, для гидрирования 4-метил-1-этоксциклогекс-1-ена по соотношению скорости гидрогенолиза С–О-связи к скорости гидрирования С=C-связи платиновые металлы, выступающие катализаторами, располагаются в ряд: Pd (1,1) < Ru (1,9) << Os (8,2) < Rh (10,0) < Ir (14,8) << Pt (71,6) [9].

В настоящей работе катализаторы Pd/НГУ были исследованы в гидрировании диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцината (ДПС), который можно рассматривать как функционализированный алкен, имеющий стерически затруднённые двойные связи, а также в реакциях гидрирования О-, S-, N-виниловых производных, которые содержат одну или две реакционноспособные связи С=C и в то же время 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 О-, S- и N-виниловых производных, причём для решения этой задачи использованы различные методические подходы.

6.1 Гидрирование диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцината

Каталитическое гидрирование ДПС может иметь важное практическое значение как простой атом-экономичный способ получения диэтил-2,3-диизопропилсукцината (ДИПС), который применяется в качестве эффективного стереорегулирующего компонента титан-магниевого катализатора полимеризации олефинов, например, в производстве изотактического полипропилена [615–617]. Традиционный способ синтеза ДИПС (схема 18а) включает несколько стадий и заключается в действии молекулярного иода на металлизированную диизопропиламидом лития (LDA) изовалериановую кислоту с последующей этерификацией 2,3-диизопропилянтарной кислоты [616]. Каких-либо сведений о гидрировании ДПС и возможности получения при этом ДИПС (схема 18б) в литературе не найдено. В недавней работе И. В. Нечепуренко с соавторами [619] была предпринята попытка гидрирования подобного соединения – диэтил-2,3-бис(2-метилпроп-1-ен-1-ил)сукцината (в смеси с изомерами положения С=C-связей), – которая, однако, при использовании катализатора 10 % Pd/АУ успехом не увенчалась. Только в присутствии никеля Ренея и в довольно жёстких условиях (температура 180 °С, давление 10 МПа, продолжительность 24 ч) авторам удалось осуществить гидрирование и получить целевой диэтил-2,3-диизобутилсукцинат с удовлетворительным выходом [619, 620]. Подобной устойчивости к взаимодействию с водородом следует ожидать и

у ДПС, возможность гидрирования которого в присутствии катализаторов Pd/НГУ изучена в настоящей работе.

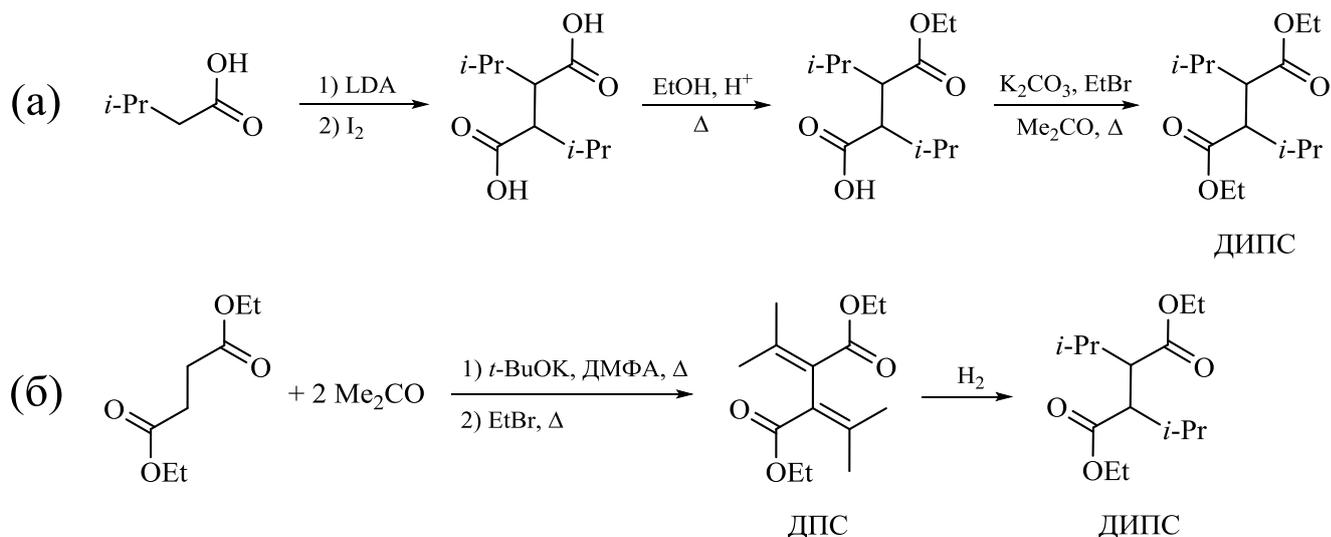


Схема 18 – Известный способ синтеза ДИПС из изовалериановой кислоты [616] (а) и перспективный способ его синтеза гидрированием ДПС, получаемого при конденсации диэтилсукцината с ацетоном (реакция Штоббе) как описано, например, в работе [618] (б)

Предпосылками данного исследования служили следующие соображения. Очевидно, что локализация палладия в порах носителя усиливает пространственные эффекты. Поэтому для гидрирования алкенов с изолированными, а тем более со стерически затруднёнными двойными связями как в молекуле ДПС, предпочтительно применять катализатор, который содержит высокодисперсные наночастицы активного металла на внешней поверхности частиц носителя, то есть доля «мёртвого» металла, недоступного для реагирующих молекул, должна быть минимизирована в катализаторе. 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.

В исследовании были использованы катализаторы, полученные при нанесении хлоридных комплексов палладия на НГУ термической марки Т900, печной П278-Э и канальной К354. Содержание палладия в катализаторах составляло 5 мас. %. Перед экспериментами катализаторы были подвергнуты восстановительной обработке в потоке водорода при температуре 300 °С. Каталитические эксперименты выполнены в периодическом режиме в среде этилового спирта при температуре 150 °С и общем давлении 5,0 МПа¹⁾. Установлено, что все образцы 5 % Pd(ХК)/НГУ проявляют заметную активность в гидрировании ДПС в

¹⁾ В экспериментах по гидрированию ДПС использована лабораторная установка, описанная в разделе 2.5.1 и общий вид которой представлен на рисунке 25.

указанных условиях, то есть в существенно более мягких по сравнению с теми условиями, которые применялись ранее авторами [619, 620] для гидрирования диэтил-2,3-бис(2-метилпроп-1-ен-1-ил)сукцината на никеле Ренея. Согласно результатам изучения состава полученных продуктов²⁾, в ходе гидрирования ДПС 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 19). При этом селективность образования *рац*-ДИПС в 2–3 раза выше селективности по *мезо*-ДИПС (таблица 34). Кроме указанных продуктов в реакционных растворах были обнаружены соединения с большей молекулярной массой (по данным масс-спектрометрии), идентифицировать которые не удалось.

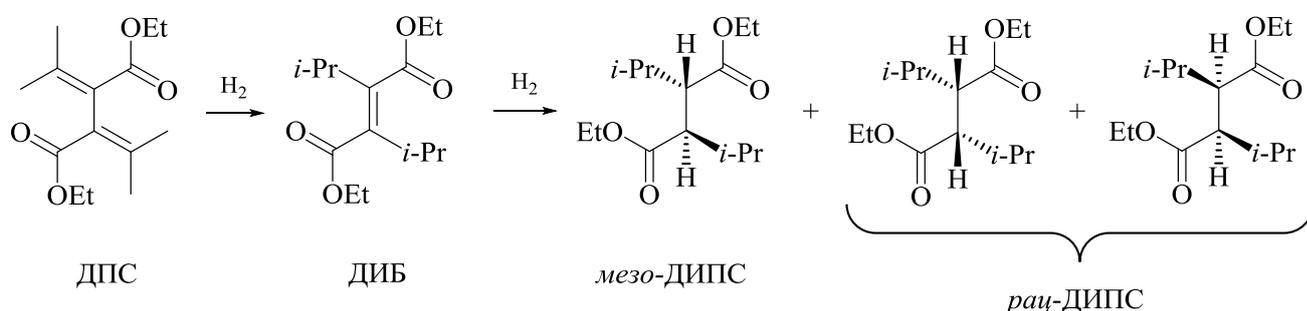


Схема 19 – Превращения, протекающие при гидрировании ДПС на катализаторах Pd/НГУ

Таблица 34 – Результаты гидрирования ДПС в присутствии катализаторов 5 % Pd(ХК)/НГУ

Катализатор	X _{ДПС} , мол. % ¹⁾	S, мол. % ²⁾			
		ДИБ	<i>мезо</i> -ДИПС	<i>рац</i> -ДИПС	н/и
5 % Pd(ХК)/Т900	19	13	6	16	65
5 % Pd(ХК)/П278-Э	31	2	17	38	43
5 % Pd(ХК)/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.
¹⁾ Степень превращения ДПС через 5 часов, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).
²⁾ Селективность образования продуктов гидрирования ДПС через 5 часов, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38); н/и – неидентифицированные продукты.

Как видно из результатов экспериментов (таблица 34), степень превращения ДПС и селективность образования ДИПС существенно возрастают в ряду катализаторов: 5 % Pd(ХК)/Т900 < 5 % Pd(ХК)/П278-Э < 5 % Pd(ХК)/К354. Обращает на себя внимание тот факт, что концентрация кислородсодержащих групп кислотного характера увеличивается в таком же порядке использованных носителей: Т900 < П278-Э < К354 (см. таблицу 14). Исходя из этого и принимая во внимание данные работ [621, 622], в которых было показано, что

²⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.3.

кислородсодержащие группы кислотного характера на поверхности печной или канальной разновидности НГУ катализируют позиционную изомеризацию алкенов (хотя и с весьма низкой скоростью), можно было предполагать, что увеличение каталитических показателей системы Pd/НГУ в гидрировании ДПС с повышением концентрации кислородсодержащих групп на поверхности углеродного носителя обусловлено интенсификацией в том же направлении позиционной изомеризации субстрата, катализируемой кислотными центрами, то есть миграции связей С=С изопропилиденовых заместителей в крайние положения, более доступные для дальнейшего взаимодействия с водородом (схема 20).

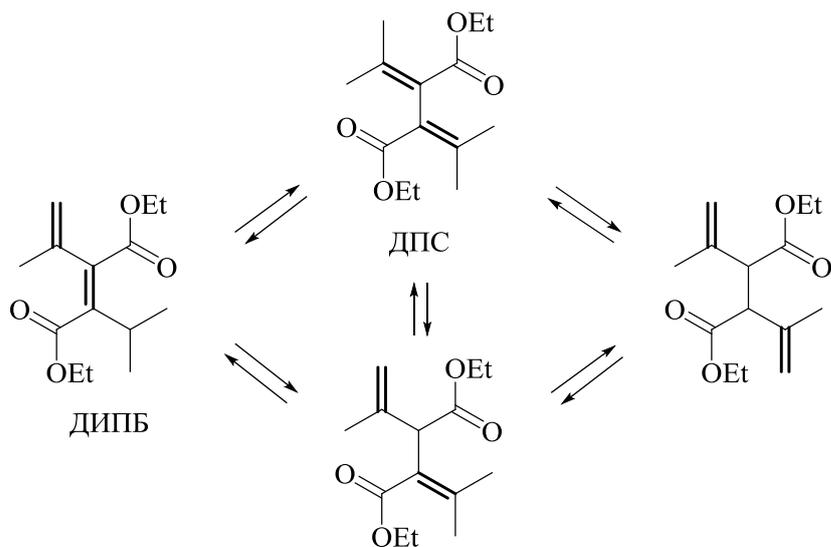


Схема 20 – Позиционная изомеризация ДПС

Для теоретической оценки возможности протекания позиционной изомеризации ДПС были выполнены термодинамические расчёты химических равновесий (схема 20). При этом с помощью метода групповых составляющих Андерсона – Бейера – Уотсона [623, 624] определены термодинамические свойства реагирующих соединений (стандартная энтальпия образования, абсолютная энтропия при стандартных условиях и коэффициенты для температурной зависимости теплоёмкости), с использованием которых сначала по уравнению Тёмкина – Шварцмана [623] были рассчитаны значения изменения свободной энергии Гиббса реакций при заданной температуре, а затем – константы равновесия и равновесные мольные доли реагирующих соединений. Расчёты показали, что в наиболее благоприятном случае изомеризации ДПС в диэтил-3-изопропил-2-(проп-1-ен-2-ил)бут-2-ен-1,4-диоат (ДИПБ), у которого связи С=С сопряжённые, равновесная степень превращения ДПС при температуре 150 °С составляет лишь 5 мол. %. В остальных случаях равновесная степень превращения ДПС при той же температуре не достигает даже 1 мол. %.

Дополнительно для изучения возможности протекания позиционной изомеризации ДПС в условиях гидрирования на катализаторах Pd/НГУ были предприняты следующие эксперименты:

1) автоклавирование суспензии катализатора 5 % Pd(ХК)/К354 (0,500 г) в растворе ДПС (1,000 г) в этаноле (50 мл) при температуре 150 °С и под давлением аргона (общее давление 1,0 МПа) в течение 5 часов при постоянном перемешивании;

2) автоклавирование суспензии носителя К354 (0,500 г) в растворе ДПС (1,000 г) в этаноле (50 мл) при температуре 150 °С и под давлением аргона (общее давление 1,0 МПа) в течение 5 часов при постоянном перемешивании;

3) автоклавирование суспензии носителя К354 (0,500 г) в растворе ДПС (1,000 г) в этаноле (50 мл) при температуре 150 °С и под давлением водорода (общее давление 5,0 МПа) в течение 5 часов при постоянном перемешивании.

Анализ реакционных растворов после проведения данных экспериментов показал отсутствие в них каких-либо продуктов превращений ДПС, в том числе возможных продуктов позиционной изомеризации, в частности, ДИПБ, как наиболее вероятного согласно термодинамическим расчётам.

Полученные результаты позволяют предположить, что при гидрировании ДПС на катализаторах Pd/НГУ увеличение степени превращения субстрата с ростом концентрации кислородсодержащих групп на поверхности НГУ связано не с интенсификацией кислотно-катализируемых реакций изомеризации, а с повышением в том же направлении полярности углеродной поверхности, обусловленной наличием таких групп, как фенольные, лактонные и карбоксильные (см. таблицу 14). Как указано выше (см. раздел 4.1.3), эти полярные группы на поверхности углеродного носителя способствуют адсорбции и активации молекул гидрируемого соединения, в частности, посредством образования водородных связей, что облегчает 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 (что было подтверждено для катализатора на основе носителя К354, см. стр. 185), способствуя тем самым достижению высокой скорости каталитических превращений. Следует отметить, что эффект положительного влияния полярных кислородсодержащих групп углеродного носителя на функциональные свойства нанесённых катализаторов в реакциях гидрирования описан ранее [11, 524, 525] и, как видно из полученных в настоящей работе результатов, он оказывается довольно выраженным в гидрировании стерически затруднённых связей С=С при использовании катализаторов Pd/НГУ.

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 отсутствию у него микропор, что обеспечивает доступность палладийсодержащих активных центров для адсорбции и активации молекул субстрата, 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.

6.2 Гидрирование О-, S- и N-виниловых производных

Как уже было отмечено выше, присоединение водорода по связям С=C в виниловых производных (например, в виниловых эфирах) может сопровождаться побочной реакцией – гидрогенолизом связей углерод–гетероатом. Относительные скорости этих реакций и, следовательно, селективность в образовании целевого продукта гидрирования, этилового производного, определяются, в том числе, составом и структурой катализатора. Согласно опубликованным данным [9], палладиевые катализаторы гораздо менее активны в реакциях гидрогенолиза по сравнению с платиновыми катализаторами. Ранее в ряде исследований [625–629] была продемонстрирована эффективность катализаторов типа Pd/C в селективном гидрировании молекулярным водородом некоторых виниловых эфиров до соответствующих этиловых эфиров.

В настоящей работе для изучения выбраны виниловые производные различного строения: [(винилокси)метил]бензол (ВМБ), 4-[(винилокси)метил]циклогекс-1-ен (ВМЦ), 2-[(винилокси)метил]-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен (ВДБ), 1-(винилтио)додекан (ВТД) и 9-винил-9*H*-карбазол (ВК). Следует отметить, что в литературе не найдено каких-либо сведений о селективном гидрировании выбранных О- и S-виниловых производных до соответствующих этиловых производных, то есть до (этоксиметил)бензола (ЭМБ), 4-(этоксиметил)циклогекс-1-ена (ЭМЦ), 6,6-диметил-2-(этоксиметил)бицикло[3.1.1]гепт-2-ена (ДЭБ) и 1-(этилтио)додекана (ЭТД) (схема 21). Что касается ВК, то его гидрирование с целью получения 9-этил-9*H*-карбазола (ЭК) осуществляют главным образом при использовании гидрата гидразина или

спиртов в качестве доноров водорода [630–634], тогда как гидрирование этого винилового производного молекулярным водородом (схема 21) в присутствии металлических катализаторов до сих пор остаётся малоизученной реакцией [635–637].

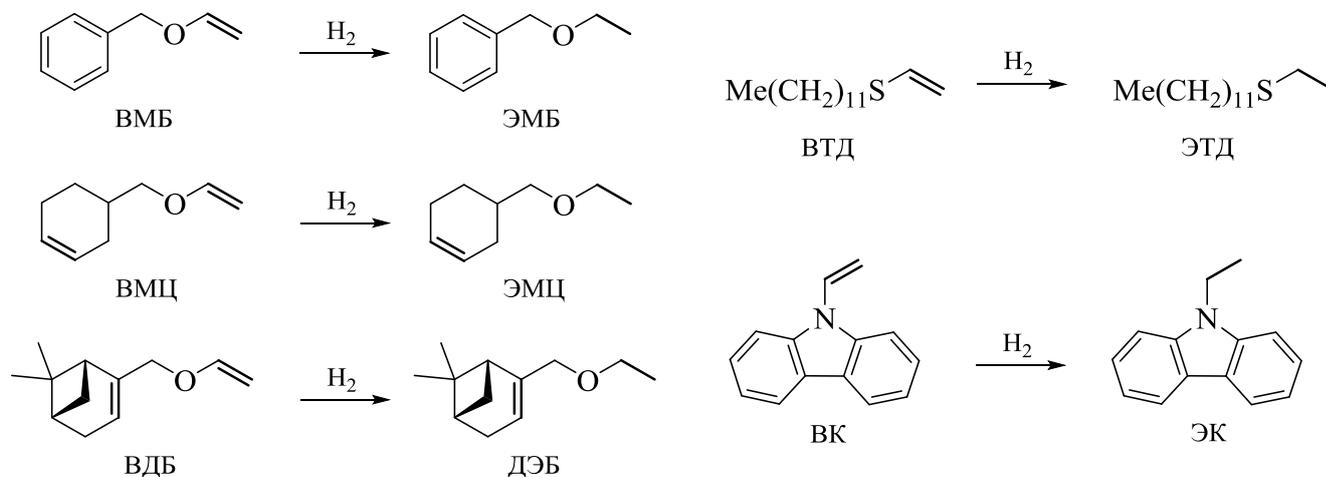


Схема 21 – Гидрирование выбранных для изучения O-, S-, N-виниловых производных молекулярным водородом до соответствующих этиловых производных

В рамках настоящей работы основная 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. В завершении раздела приведены и проанализированы результаты оценки стабильности одного из катализаторов Pd/НГУ в изученных реакциях при использовании различных методических подходов.

6.2.1 Влияние природы углеродного носителя и условий приготовления катализаторов Pd/C на их активность и селективность в реакциях гидрирования O-, S- и N-виниловых производных

В данном исследовании были использованы катализаторы на основе термической разновидности НГУ марки Т900, печной разновидности П278-Э, а также УНТ. Для приготовления катализаторов в качестве соединений-предшественников палладия применялись хлоридные комплексы палладия, а при получении образцов на основе носителя Т900 – также ПГК палладия и комплексы $[Pd(OAc)_2]_3$ и $[Pd_2(dba)_3]$. Все катализаторы содержали 2 мас. % палладия. Результаты изучения полученных образцов катализаторов методами импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ приведены в таблице 35. Как видно, катализатор 2 % Pd(ХК)/УНТ содержит высокодисперсные наночастицы палладия (средний диаметр 2,2 нм),

тогда как в образцах на основе НГУ наночастицы заметно крупнее. Дисперсное состояние палладия в катализаторах Pd/НГУ в существенной степени зависит от разновидности НГУ и химической природы соединения-предшественника палладия, как это было показано выше. Для катализаторов, полученных с использованием комплексов палладия с органическими лигандами, характерно капсулирование наночастиц палладия аморфным углеродом (см. раздел 3.3), и поэтому в них очень низка доля палладия, доступного для молекул адсорбата.

Таблица 35 – Результаты изучения восстановленных катализаторов 2 % Pd/C, приготовленных с использованием различных углеродных носителей и предшественников палладия, методами импульсной хемосорбции монооксида углерода и ПЭМ

Образец	w, мас. % ¹⁾	D_{Pd} ²⁾	d_{Pd} , нм ³⁾	$\bar{d}_{Pd,vs}$, нм ⁴⁾
2 % Pd(ХК)/УНТ	2,01 ± 0,04	0,52	2,2	2,2
2 % Pd(ХК)/П278-Э	2,06 ± 0,04	0,30	3,7	2,4
2 % Pd(ХК)/Т900	1,96 ± 0,01	0,28	4,0	4,3
2 % Pd(ПГК)/Т900	2,01 ± 0,15	0,24	4,6	4,7
2 % Pd(Ас)/Т900	1,99 ± 0,16	0,06	18,5	6,5
2 % Pd(dba)/Т900	2,11 ± 0,01	Нет хемосорбции	–	4,9

¹⁾ Содержание палладия по данным АЭС-ИСП или ААС.
²⁾ Дисперсность наночастиц палладия, рассчитанная из данных хемосорбции СО по формуле (29).
³⁾ Кажущийся диаметр наночастиц палладия, рассчитанный из данных хемосорбции СО по формуле (30).
⁴⁾ Средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц Pd, рассчитанный из данных ПЭМ по формуле (34).

Жидкофазное гидрирование О-, S- и N-виниловых производных в присутствии полученных катализаторов 2 % Pd/C осуществлялось в периодическом режиме в довольно мягких условиях: при комнатной температуре (22 °С) и давлении водорода 1,0 МПа¹⁾. Отношение массы субстрата к массе катализатора составляло 5:2 или 1:1 (при большей загрузке субстрата скорость реакции была очень низка и степень превращения не превышала 1 мол. %). Для гидрирования виниловых эфиров ВМБ, ВМЦ, ВДБ и тиоэфира ВТД в качестве растворителя был использован метанол, а для гидрирования ВК – бензол.

Согласно результатам, полученным при гидрировании винилового эфира ВМБ (таблица 36), в присутствии катализаторов на основе носителей УНТ и П278-Э за 2 часа достигалось его полное превращение, причём помимо ЭМБ в реакционных растворах были обнаружены бензиловый спирт (БС) и 1,1-диметоксиэтан (ДМЭ). Для установления последовательности превращений, протекающих в ходе гидрирования ВМБ в среде метанола, был выполнен эксперимент с отбором проб реакционной смеси через определённые

¹⁾ В экспериментах использована мультиреакторная установка, описанная в разделе 2.5.1 и общий вид которой представлен на рисунке 28.

интервалы времени. Все обнаруженные в пробах продукты превращений идентифицированы с помощью методов ЯМР и ГХ-МС¹⁾, а содержание каждого компонента определено методом ГЖХ.

Таблица 36 – Результаты гидрирования ВМБ в присутствии катализаторов 2 % Pd/C, приготовленных с использованием различных углеродных носителей и предшественников Pd

Катализатор	$X_{\text{ВМБ}}$, мол. % ¹⁾	S , мол. % ²⁾		
		ЭМБ	БС	ДМЭ
2 % Pd(ХК)/УНТ	>99	90	7	3
2 % Pd(ХК)/П278-Э	>99	12	57	31
2 % Pd(ХК)/Т900	70	>99	0	0
2 % Pd(ХК)/Т900 ³⁾	>99	99	1	0
2 % Pd(ПГК)/Т900 ³⁾	>99	>99	<1	0
2 % Pd(Ас)/Т900 ³⁾	98	99	1	0
2 % Pd(dba)/Т900 ³⁾	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.
¹⁾ Степень превращения ВМБ через 2 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).
²⁾ Селективность по продуктам гидрирования ВМБ через 2 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).
³⁾ Навеска катализатора 50 мг.

Как видно из результатов, приведённых на рисунке 63, при использовании катализатора 2 % Pd(ХК)/П278-Э основными продуктами гидрирования ВМБ были БС и ДМЭ, причём их концентрация в реакционных растворах возрастала до определённых значений только в начале эксперимента по мере расходования ВМБ. Концентрация ЭМБ была невелика и тоже увеличивалась лишь в начальный период времени. Кроме указанных соединений в пробах реакционной смеси был обнаружен [(1-метоксиэтокси)метил]бензол (МЭМБ), концентрация которого достигала максимального значения спустя 5 минут после начала эксперимента, а затем снижалась, что указывает на дальнейшие превращения этого соединений в ходе гидрирования. Основываясь на полученных результатах и принимая во внимание известные сведения из химии ацеталей [638], можно заключить, что в выбранных условиях гидрирование ВМБ сопровождалось взаимодействием с метанолом с образованием промежуточного ацетала МЭМБ, который при дальнейшей переацетализации превращался в БС и ДМЭ (схема 22).

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.3.

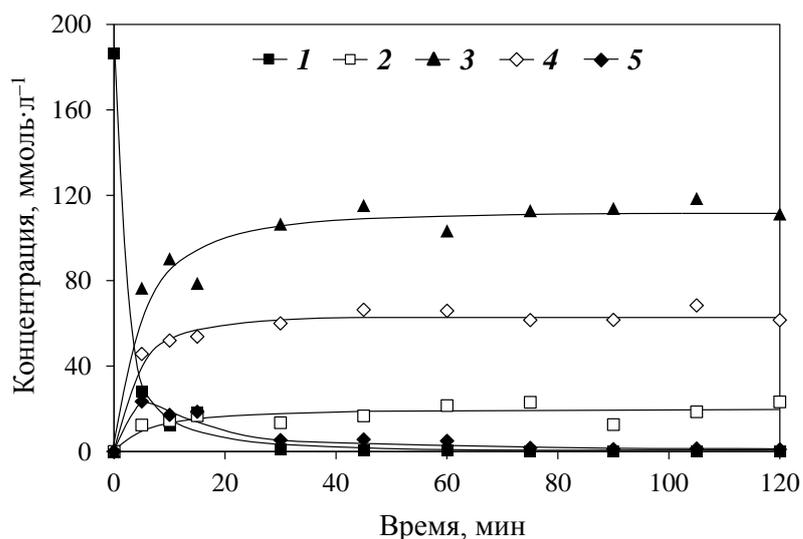


Рисунок 63 – Профили изменения концентрации ВМБ (1), ЭМБ (2), БС (3), ДМЭ (4) и МЭМБ (5) по данным ГЖХ-анализа реакционных растворов, полученных при гидрировании ВМБ в присутствии катализатора 2 % Pd(ХК)/П278-Э; условия гидрирования приведены в примечании к таблице 36

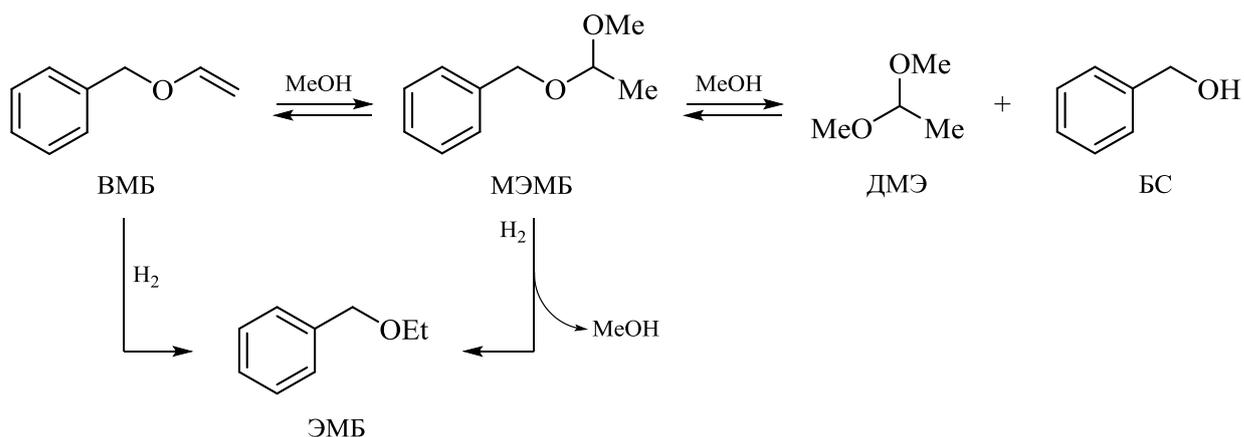


Схема 22 – Стадийность превращений при гидрировании ВМБ на катализаторах Pd/C в среде метанола

Как видно из данных таблицы 36, при использовании катализатора 2 % Pd(ХК)/П278-Э реакции с метанолом были наиболее выражены, вследствие чего селективность образования БС оказалась повышенной (57 мол. %). Данные реакции с растворителем могут происходить при каталитическом действии как палладия [629], так и кислотных центров носителя [638]. Холостой эксперимент с использованием носителя П278-Э вместо палладиевого катализатора показал, что в тех же условиях ВМБ не превращается. Поэтому можно полагать, что реакции с метанолом происходили на палладиевых центрах, находящихся в подходящем окружении кислородсодержащих групп носителя. Известно, что взаимодействие кластеров или малых наночастиц палладия с протонами близлежащих функциональных групп носителя может приводить к образованию пар $[\text{Pd}_n\text{-H}]^+$ [578], которые действуют как бифункциональные

активные центры и в гидрировании, и в реакциях при участии растворителя. Судя по всему, образование таких центров было наиболее выражено у катализатора 2 % Pd(ХК)/П278-Э, в котором наночастицы палладия являются довольно дисперсными (таблица 35), а носитель характеризуется повышенной концентрацией на поверхности кислородсодержащих групп кислотного характера (см. таблицу 14). Не исключено, что взаимодействия с растворителем также интенсифицировались при реализации описанного выше механизма протонно-электронного переноса [606], чему способствовало наличие на поверхности носителя П278-Э таких протонодонорных групп, как фенольные и карбоксильные.

Катализатор 2 % Pd(ХК)/Т900 оказался существенно менее активным в гидрировании ВМБ (таблица 36) и не обеспечил полного превращения субстрата за 2 часа. Вместе с тем, при использовании данного образца реакции с метанолом не происходили и поэтому достигалась предельная селективность образования ЭМБ. Увеличение загрузки этого катализатора с 20 до 50 мг на 50 мг ВМБ (уменьшение отношения массы субстрата к массе катализатора с 5:2 до 1:1) позволило в тех же условиях гидрирования достигнуть за 2 часа полного превращения субстрата без заметного снижения селективности по ЭМБ.

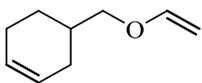
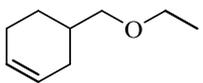
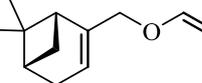
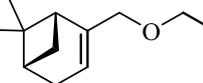
Изучение других катализаторов на основе носителя Т900 в гидрировании ВМБ показало, что образцы, приготовленные при использовании в качестве соединений-предшественников ПГК палладия и ацетата палладия, проявляют высокую активность в реакции (степень превращения >98 мол. %) и позволяют получать ЭМБ с селективностью более 99 мол. % (таблица 36). В присутствии катализатора, приготовленного при нанесении комплекса $[Pd_2(dba)_3]$, превращение ВМБ было неполным. Очевидно, пониженная активность данного образца обусловлена малой доступностью палладиевых центров для реагирующих молекул (то есть повышенной долей «мёртвого» палладия) по причине капсулирования наночастиц палладия аморфным углеродом.

Катализатор 2 % Pd(ПГК)/Т900, проявивший наиболее высокие показатели в гидрировании ВМБ, также был изучен в гидрировании таких виниловых эфиров, как ВМЦ и ВДБ (см. схему 21). Эти эфиры имеют две связи $C=C$, по которым может происходить присоединение водорода: в составе винилового фрагмента и в циклическом заместителе. Установлено, что в тех же условиях реакции, которые были использованы для гидрирования ВМБ (в среде метанола, при температуре 22 °С и давлении водорода 1,0 МПа), указанный выше катализатор позволяет получать из ВМЦ и ВДБ соответственно ЭМЦ и ДЭБ¹⁾ с высокой селективностью, то есть в ходе гидрирования данных субстратов водород присоединялся преимущественно по $C=C$ -связям винилового фрагмента (таблица 37, рисунок 64). При этом скорость реакции и селективность образования этиловых производных зависели от строения циклического заместителя и доступности связи $C=C$ для активации и взаимодействия с

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.3.

водородом. В случае ВДБ почти полное превращение достигалось за 2 часа с образованием только ДЭБ, дальнейшего гидрирования которого не происходило (рисунок 64б).

Таблица 37 – Результаты гидрирования ВМЦ и ВДБ на катализаторе 2 % Pd(ПГК)/Т900

Субстрат	Длительность гидрирования, ч	Продукт гидрирования ¹⁾	r_s , мкмоль(S)× ×МИН ^{-1 2)}	X, МОЛ. % ³⁾	S, МОЛ. % ⁴⁾
 ВМЦ	8	 ЭМЦ	136	98	81
 ВДБ	2	 ДЭБ	110	98	>99

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 1,0 мл MeOH, температура 22 °С, давление водорода 1,0 МПа.

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации продуктов гидрирования приведены в приложении В.3.

²⁾ Скорость гидрирования r_s рассчитана по результатам определения количества субстрата S (ВМЦ или ВДБ), превращённого в течение первых 30 минут эксперимента (см. рисунок 64).

³⁾ Степень превращения субстрата, достигаемая за указанное время (по данным ГЖХ).

⁴⁾ Селективность по продукту гидрирования, достигаемая за указанное время (по данным ГЖХ).

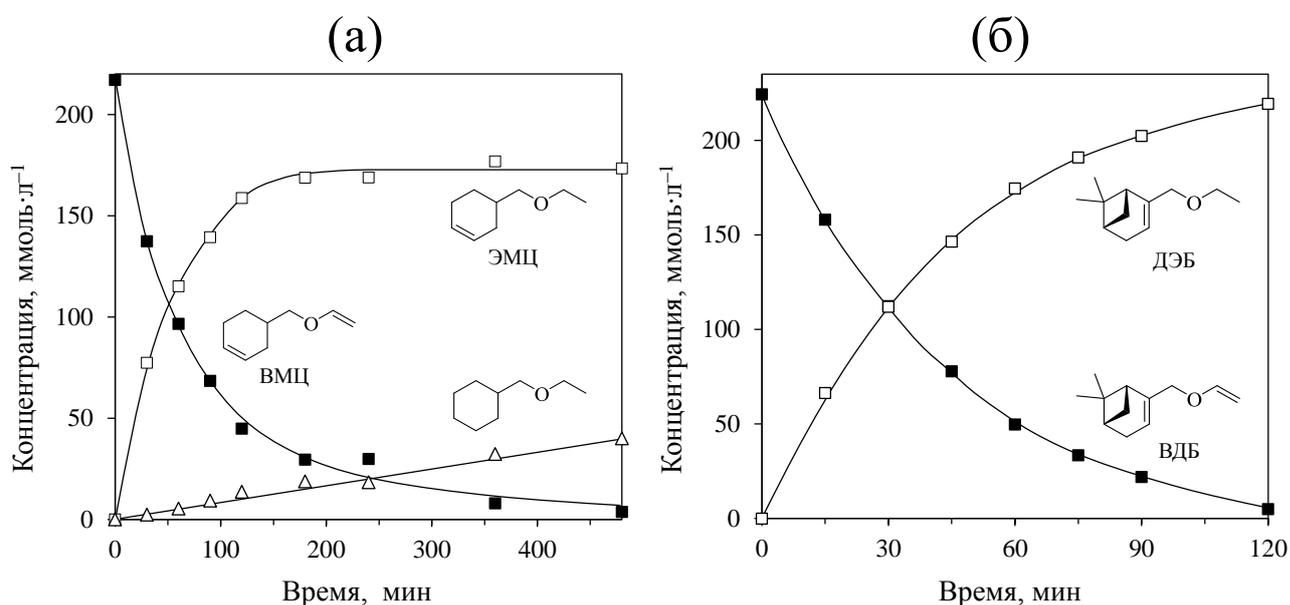


Рисунок 64 – Реакционные профили по данным ГЖХ-анализа растворов, полученных при гидрировании ВМЦ (а) и ВДБ (б) в присутствии катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900; условия гидрирования приведены в примечании к таблице 37

В тех же условиях гидрирование ВМЦ протекало с более высокой скоростью, но только в начале эксперимента, а в дальнейшем скорость реакции снизилась настолько, что для достижения 98 %-ной степени превращения субстрата потребовалось 8 часов (рисунок 64а). При этом селективность образования ЭМЦ уменьшилась в течение эксперимента с 97 до 81

мол. % из-за возрастания в реакционной смеси доли (этоксиметил)циклогексана как продукта исчерпывающего гидрирования ВМЦ, что обусловлено, судя по всему, повышенной доступностью связи С=C в циклическом заместителе для её активации и взаимодействия с водородом (по сравнению с двойной связью в цикле ВДБ и ДЭБ, которая вообще не затрагивалась в выбранных условиях гидрирования). Следует отметить, что во время гидрирования ВМЦ и ВДБ в присутствии катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900, как и при гидрировании ВМБ (см. таблицу 36), побочные реакции с участием растворителя (ацетализация и переацетализация) не происходили, благодаря чему обеспечивалась высокая селективность образования соответствующих этиловых производных.

Исследование гидрирования тиоэфира ВТД в тех же условиях (в среде метанола, при температуре 22 °С и давлении водорода 1,0 МПа) показало, что ни один из изученных катализаторов 2 % Pd/С при загрузке 20 мг на 50 мг ВТД не обеспечивает полного превращения субстрата (таблица 38). В присутствии наиболее активного среди них образца 2 % Pd(ХК)/УНТ степень превращения ВТД за 2 часа составила 73 мол. %. Катализаторы на основе носителей П278-Э и Т900 были сопоставимы по степени превращения ВТД, которая не достигла и 30 мол. %. В то же время в процессе гидрирования ВТД реакции с участием метанола не происходили, а единственным продуктом был ЭТД¹⁾.

Таблица 38 – Результаты гидрирования ВТД в присутствии катализаторов 2 % Pd/С, приготовленных с использованием различных углеродных носителей и предшественников Pd

Катализатор	X _{ВТД} , мол. % ¹⁾	S _{ЭТД} , мол. % ²⁾
2 % Pd(ХК)/УНТ	73	>99
2 % Pd(ХК)/П278-Э	21	>99
2 % Pd(ХК)/Т900	26	>99
2 % Pd(ХК)/Т900 ³⁾	98	>99
2 % Pd(ПГК)/Т900 ³⁾	>99	>99
2 % Pd(Ас)/Т900 ³⁾	61	>99
2 % Pd(dba)/Т900 ³⁾	20	>99

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 2,0 мл MeOH, 50 мг ВТД, 20 мг катализатора, температура 22 °С, давление водорода 1,0 МПа, продолжительность 2 ч.
¹⁾ Степень превращения ВТД через 2 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).
²⁾ Селективность образования ЭТД через 2 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).
³⁾ Навеска катализатора 50 мг.

Достигнуть полного превращения ВТД позволило увеличение загрузки катализатора до 50 мг. При гидрировании ВТД как субстрата с относительно невысокой реакционной способностью отчётливо проявилось влияние природы соединения-предшественника палладия

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.3.

на активность катализаторов 2 % Pd/T900 в данной реакции (таблица 38). Так, образцы, полученные с использованием хлоридных комплексов и ПГК палладия, при загрузке 50 мг на 50 мг ВТД обеспечивали за 2 часа почти полное превращение этого соединения, тогда как в присутствии образца 2 % Pd(Ас)/Т900 степень превращения составила 61 мол. % из-за пониженной доли доступного палладия (дисперсности) в данном катализаторе, как уже было отмечено выше (см. таблицу 35). При использовании катализатора 2 % Pd(dba)/Т900 степень превращения ВТД не превышала 20 мол. %, что обусловлено ещё более выраженным для данного образца эффектом капсулирования наночастиц палладия аморфным углеродом. Но независимо от использованного катализатора гидрирование ВТД до ЭТД происходило с предельной селективностью.

В тех же мягких условиях гидрирование ВК на катализаторах 2 % Pd/С в среде бензола протекало до ЭК¹⁾ с очень высокой селективностью, так что доля побочных продуктов (которые, однако, не удалось идентифицировать) была менее 5 мол. % (таблица 39). Среди изученных катализаторов следует отметить образцы на основе носителя Т900, которые обеспечили почти полное гидрирование ВК до ЭК с селективностью >95 мол. %. Причём высокие показатели были достигнуты даже при использовании катализаторов 2 % Pd(Ас)/Т900 и 2 % Pd(dba)/Т900, характеризующихся пониженной долей палладия, доступного для реагирующих молекул.

Таблица 39 – Результаты гидрирования ВК в присутствии катализаторов 2 % Pd/С, приготовленных с использованием различных углеродных носителей и предшественников Pd

Катализатор	X _{ВК} , мол. % ¹⁾	S _{ЭК} , мол. % ²⁾
2 % Pd(ХК)/УНТ	98	98
2 % Pd(ХК)/П278-Э	94	95
2 % Pd(ХК)/Т900 ³⁾	97	96
2 % Pd(ПГК)/Т900 ³⁾	98	98
2 % Pd(Ас)/Т900 ³⁾	98	95
2 % Pd(dba)/Т900 ³⁾	98	95

Примечание – Использованы следующие условия гидрирования: 2,0 мл бензола, 50 мг ВК, 20 мг катализатора, температура 22 °С, давление водорода 1,0 МПа, продолжительность 2 ч.
¹⁾ Степень превращения ВК через 2 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (37).
²⁾ Селективность образования ЭК через 2 часа, рассчитанная из данных ГЖХ по формуле (38).
³⁾ Навеска катализатора 50 мг.

Как видно из полученных результатов, 2 %-ные катализаторы на основе термической разновидности НГУ, особенно образцы, приготовленные при нанесении хлоридных комплексов и ПГК палладия, проявляют высокие показатели в селективном гидрировании выбранных О-, S-

¹⁾ Данные спектрометрической идентификации приведены в приложении В.3.

и N-виниловых производных. Следует, однако, отметить, что попытка применения в гидрировании данных субстратов аналогичных катализаторов с меньшим содержанием палладия привела к менее удовлетворительным результатам. Так, при использовании образца 1 % Pd(ХК)/Т900 значения степени превращения ВМБ, ВТД и ВК за 2 часа гидрирования в тех же условиях (22 °С, 1,0 МПа) составили соответственно 71, 31 и 91 мол. %, хотя при этом селективность образования этиловых производных была на высоком уровне (>99 мол. %).

Таким образом, в работе показано, что активность и селективность катализаторов 2 % Pd/НГУ в реакциях гидрирования О-, S- и N-виниловых производных в существенной степени зависят от структуры и физико-химических свойств НГУ, задаваемых условиями его получения, а также от химической природы соединения-предшественника палладия, используемого для приготовления катализатора. Особенностью катализатора на основе печной разновидности П278-Э было проявление им в ходе гидрирования ВМБ значительной активности в побочных реакциях с растворителем метанолом, что привело к увеличению выхода побочных ацеталей и БС и было связано, по-видимому, с повышенной концентрацией на поверхности данного носителя кислородсодержащих групп кислотного характера. Катализаторы на основе термической разновидности Т900, приготовленные при использовании хлоридных комплексов и ПГК палладия, демонстрировали высокие каталитические показатели в гидрировании виниловых производных (в том числе, виниловых эфиров, содержащих две реакционноспособные С=С-связи), 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 довольно 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 выбранных виниловых производных до соответствующих этиловых.

6.2.2 Оценка стабильности системы Pd/НГУ в условиях жидкофазного гидрирования О-, S- и N-виниловых производных

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 [639–644]. 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» (рисунок 65). Аспекты формирования и свойства каталитических систем такого типа подробно рассмотрены в ряде работ (см., например, обзоры [639, 641, 645, 646]).

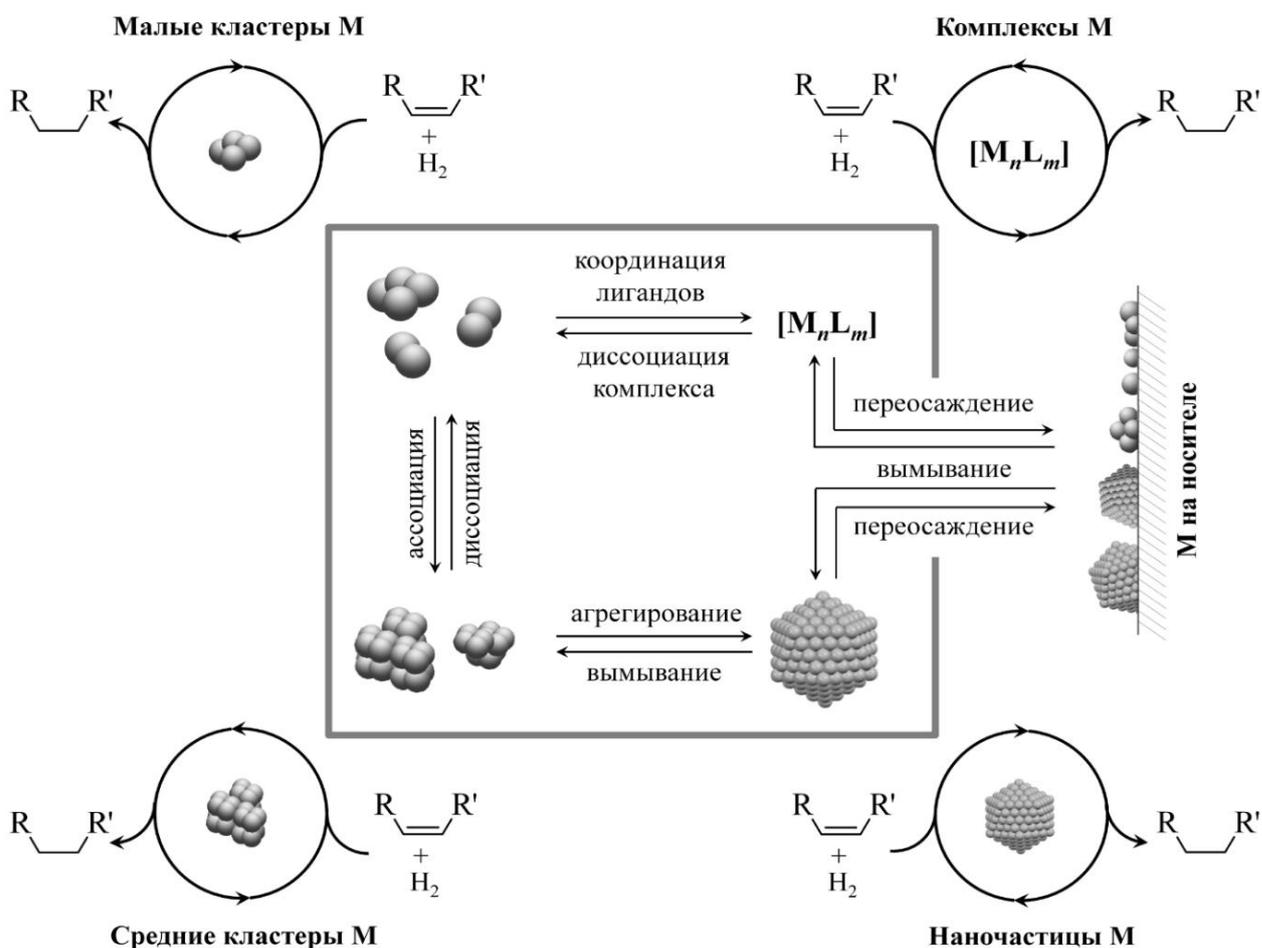


Рисунок 65 – Динамические явления в каталитической системе типа «коктейль», которые происходят, например, во время жидкофазного гидрирования алкена $R-CH=CH-R'$ на катализаторе, содержащем активный металл M ; в качестве лигандов L , входящих в состав комплексов $[M_nL_m]$, могут выступать как молекулы реагента, так и посторонние добавки

Очевидно, что для корректной оценки функциональных показателей нанесённого металлического катализатора в жидкофазных реакциях следует учитывать возможность протекания указанных выше процессов, то есть динамическую природу каталитической системы

(система катализатор – реактанты – растворитель). Однако при разработке новых катализаторов и при оптимизации их состава динамические явления, как правило, не учитываются.

Как было отмечено выше, в практике каталитических исследований реакции гидрирования алкенов нередко используются как модельные при изучении влияния особенностей структуры катализатора на его функциональные свойства. В этой связи реакции жидкофазного гидрирования таких алкенов, как О-, S и N-виниловые производные, представляются весьма подходящими для оценки стабильности нанесённых палладиевых катализаторов, поскольку, во-первых, с точки зрения химизма эти реакции довольно простые, а, во-вторых, из-за наличия гетероатомов молекулы данных субстратов и продуктов их превращений могут прочно (необратимо) связываться с палладиевыми центрами, вызывая снижение каталитической активности.

В настоящей работе для такого рода исследований выбран катализатор 2 % Pd(ПГК)/Т900, который, как показано выше, является среди других изученных образцов одним из наиболее активных и селективных в реакциях гидрирования О-, S- и N-виниловых производных. Ресурсные испытания выбранного катализатора в гидрировании ВМБ, ВТД и ВК были выполнены при использовании двух различных методик¹⁾. Одна из них заключается в том, что после каждого цикла каталитической реакции изучаемый образец катализатора фильтрованием отделяют от реакционного раствора и после промывания и сушки снова используют в очередном цикле (рисунок 6ба). Эта методика, далее обозначенная как **A**, очень распространена в практике каталитических исследований при оценке стабильности катализаторов [647–650], и в настоящей работе она применялась для ресурсных испытаний образцов Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании ЭНБ (см. раздел 4.1.5). В ходе многоцикловых экспериментов с катализатором 2 % Pd(ПГК)/Т900 по методике **A** для каждого цикла гидрирования были использованы следующие условия: растворитель этиловый спирт для гидрирования ВМБ и ВТД либо бензол для гидрирования ВК, температура 22 °С, давление водорода 1,0 МПа, продолжительность 2 ч. При гидрировании ВК отношение массы субстрата к массе катализатора составляло 10:1 (2,00 г субстрата и 0,20 г катализатора), а при гидрировании ВМБ и ВТД – 1:1 (0,20 г субстрата и 0,20 г катализатора). Для каждого цикла величина этого отношения поддерживалась одинаковой. При потере катализатора во время фильтрования количество субстрата, загружаемого в реактор для следующего цикла гидрирования, было пропорционально уменьшено.

¹⁾ В данных экспериментах применялась лабораторная установка, описанная в разделе 2.5.1 и общий вид которой представлен на рисунке 25.

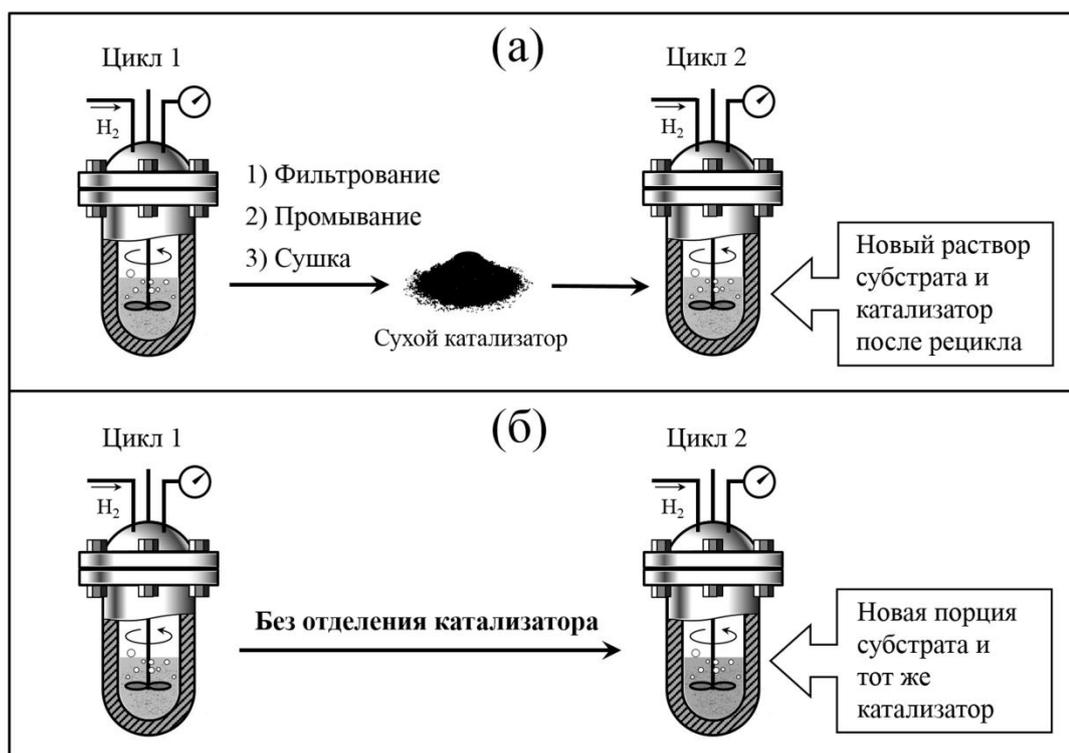


Рисунок 66 – Методики оценки стабильности катализаторов в жидкофазных реакциях, осуществляемых в периодическом режиме, на примере гидрирования в автоклаве под давлением водорода: (а) методика **А**, которая состоит в отделении катализатора от реакционного раствора с последующими промыванием и сушкой перед использованием в следующем цикле, и (б) методика **В** без отделения катализатора после каждого цикла

Другая методика, использованная в настоящей работе для оценки стабильности катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900 в гидрировании ВМБ, ВТД и ВК, называется «fresh start» [651–654]. Эта методика, которая далее обозначена как **В**, гораздо менее распространена в каталитических исследованиях. Она состоит в добавлении к реакционной смеси после каждого цикла испытаний новой порции субстрата, причём отработанный катализатор не отделяют фильтрованием, и он остаётся в реакционной смеси для следующего цикла (рисунок 66б). Для получения количественной информации о степени превращения субстрата и выходе продуктов реакции после каждого цикла из реактора производят отбор пробы реакционной смеси. При оценке стабильности образца 2 % Pd(ПГК)/Т900 в гидрировании ВМБ, ВТД и ВК по методике **В** для каждого цикла применялись указанные выше условия. В первом цикле испытаний отношение массы субстрата к массе катализатора составляло 10:1 в случае гидрирования ВК (1,00 г ВК и 0,10 г катализатора) и 1:1 при гидрировании ВМБ и ВТД (0,10 г субстрата и 0,10 г катализатора). В каждом следующем цикле добавлялась свежая порция субстрата. Поэтому концентрация продуктов его гидрирования в реакционном растворе возрастала от цикла к циклу.

В ходе многоцикловых экспериментов с использованием обеих методик **А** и **В** реакции гидрирования ВМБ, ВТД и ВК в присутствии образца 2 % Pd(ПГК)/Т900 протекали селективно до соответствующих этиловых производных (схема 21). Однако степень превращения

субстратов и, следовательно, выход продуктов гидрирования, как будет показано далее, не всегда достигали предельного значения.

Ресурсное испытание исследуемого катализатора в реакции гидрирования ВК с помощью методики **A** показало, что выход ЭК остаётся на высоком уровне в первых четырёх циклах и лишь немного снижается в пятом цикле (рисунок 67а). Использование методики **B** продемонстрировало довольно высокую стабильность катализатора для всех пяти циклов испытания (выход ЭК на уровне 90–95 мол. %). Пятикратное увеличение отношения массы субстрата к массе катализатора (5,0 г ВК и 0,10 г катализатора) привело к уменьшению выхода ЭК до 60 мол. % уже в первом цикле гидрирования. Тем не менее, было установлено, что даже при такой высокой загрузке ВК достижение 95 %-ного выхода ЭК в первом цикле вполне возможно, если увеличить его продолжительность в 5 раз, то есть до 10 часов.

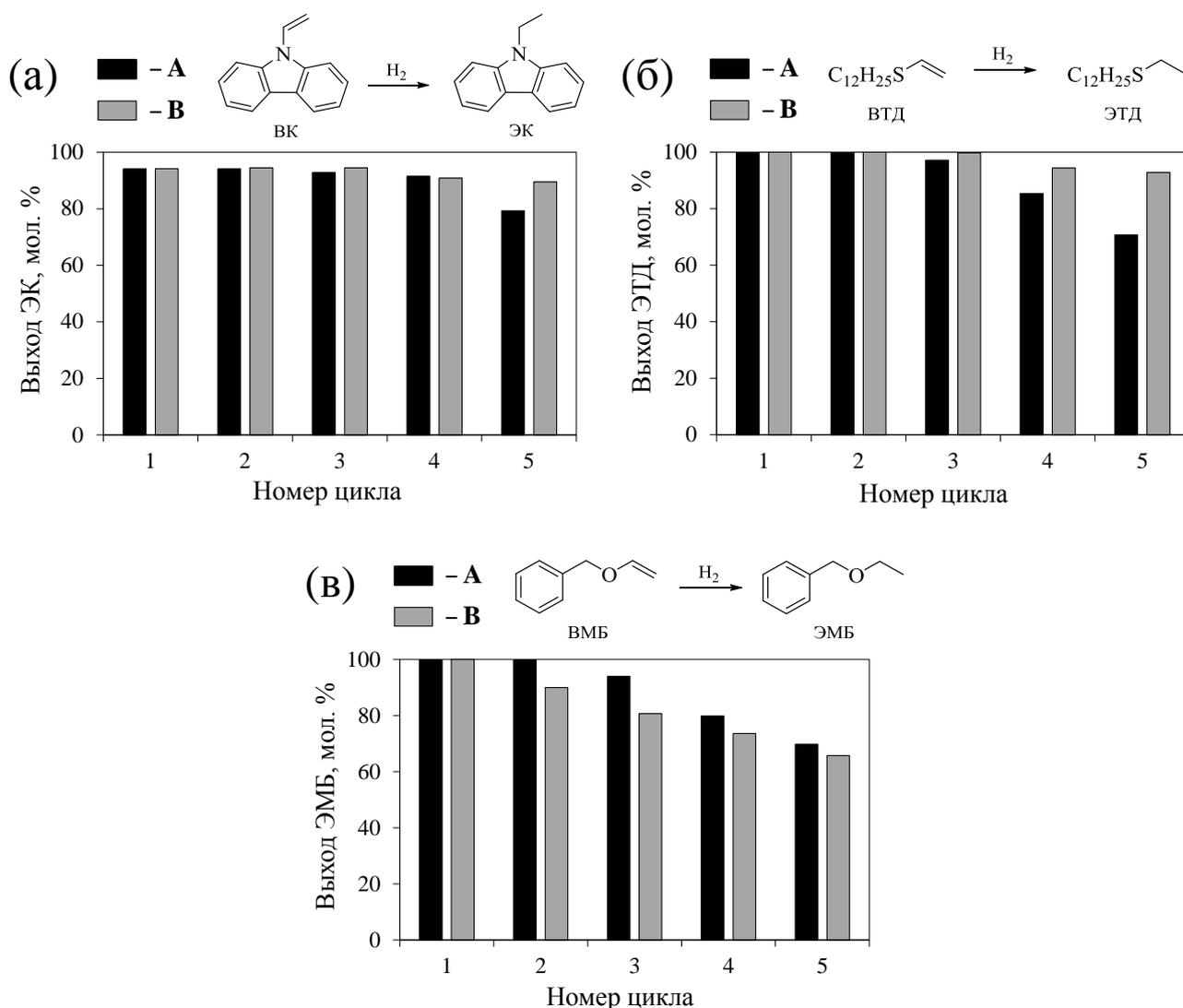


Рисунок 67 – Результаты сопоставления методик **A** и **B** при оценке стабильности катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900 в реакциях жидкофазного гидрирования ВК (а), ВТД (б) и ВМБ (в); условия для каждого цикла: растворитель этиловый спирт (для ВТД и ВМБ) или бензол (для ВК), температура 22 °С, давление водорода 1,0 МПа, продолжительность 2 ч

При гидрировании ВТД и ВМБ выход соответствующих этиловых производных достигал >99 мол. % только в первых циклах испытаний, после которых он неуклонно снижался от цикла к циклу, причём при использовании обеих методик **A** и **B** (рисунок 67б, в). Это свидетельствует о том, что катализатор 2 % Pd(ПГК)/Т900 быстро дезактивируется в ходе гидрирования ВМБ и ВТД даже при небольшой загрузке этих субстратов (отношение массы субстрата к массе катализатора 1:1). Следует отметить, что данный катализатор проявляет разную стабильность в изученных реакциях гидрирования в зависимости от химической природы виниловых производных, несмотря на то, что эти реакции в сущности однотипны (присоединение водорода по связи C=C). Это видно из представленных результатов ресурсных испытаний (рисунок 67), а также отчётливо проявляется при увеличении загрузки субстрата в первом цикле гидрирования. Так, увеличение загрузки ВТД и продолжительности его гидрирования в 5 раз обеспечило в первом цикле испытания получение ЭТД с выходом >99 мол. %. Однако в случае гидрирования ВМБ такое же увеличение его загрузки и продолжительности реакции позволило достигнуть только 77 %-ного выхода ЭМБ в первом цикле.

Сравнение результатов ПЭМ для свежеприготовленного образца катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900 и того же образца после пяти циклов испытания в гидрировании ВТД с применением методики **A** показывает лишь незначительную разницу между ними в среднем диаметре наночастиц палладия (рисунок 68). После ресурсного испытания в катализаторе оказалась немного повышена доля наночастиц палладия меньшего размера, что, однако, не объясняет существенно сниженный выход ЭТД (71 мол. %) в пятом цикле гидрирования (рисунок 67б).

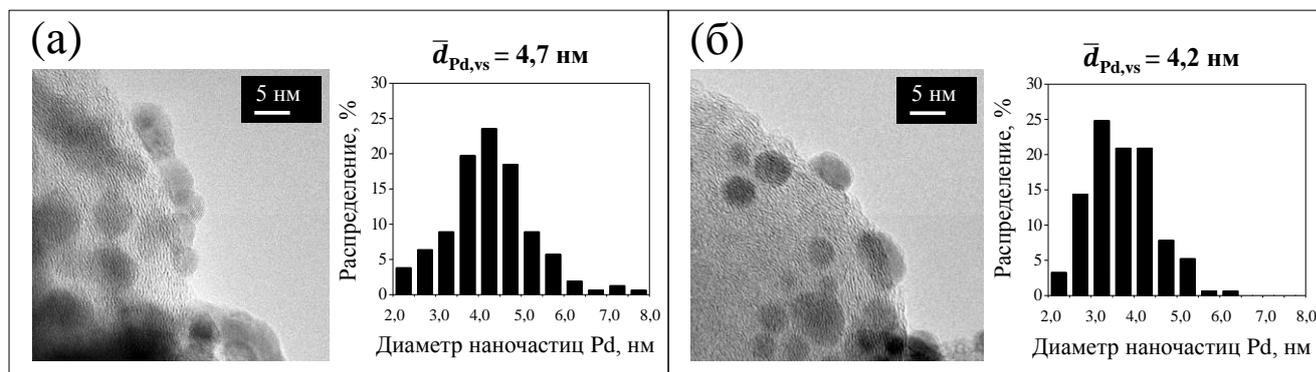


Рисунок 68 – Изображения ПЭМ и соответствующие гистограммы распределения наночастиц палладия по размерам для свежеприготовленного катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900 (а) и этого же катализатора после пяти циклов ресурсного испытания в гидрировании ВТД с применением методики **A** (б); $\bar{d}_{Pd,vs}$ – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц палладия, рассчитанный по формуле (34)

Согласно данным ААС, объединённый реакционный раствор, полученный после данного испытания катализатора (собран со всех циклов гидрирования ВТД, включая раствор от промывания катализатора), содержал палладий, но его количество было очень низким (примерно 0,05 % от исходного количества в 200 мг катализатора). Таким образом, потеря палладия в ходе ресурсного испытания катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900 по методике А была незначительна и не объясняет заметное снижение выхода ЭТД от цикла к циклу.

Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что низкая стабильность изученного катализатора в гидрировании ВМБ и ВТД не связана с изменением морфологии наночастиц палладия или вымыванием палладия из катализатора в ходе реакции, а обусловлена отравлением активных центров этими виниловыми производными или продуктами их гидрирования. По-видимому, кислород- и серосодержащие соединения прочно адсорбировались на поверхности катализатора и, таким образом, даже при небольшой загрузке субстрата отравляли палладиевые центры, в результате чего выход продуктов гидрирования снижался от цикла к циклу. В то же время в реакции гидрирования азотсодержащего винилового производного, ВК, этот же катализатор оказался достаточно стабильным при довольно высоком массовом отношении субстрат : катализатор (10:1) и обеспечивал получение ЭК с высоким выходом на протяжении всего многоциклового эксперимента.

Сравнивая данные ресурсных испытаний (рисунок 67), можно заметить, что обе использованные в работе методики приводят к примерно одинаковым результатам независимо от химической природы субстрата. Иными словами, согласно результатам, полученным с помощью обе их методик, катализатор 2 % Pd(ПГК)/Т900 проявил стабильность в реакции гидрирования ВК, но быстро дезактивировался (отравлялся) при гидрировании ВМБ и ВТД. Эта близость результатов, полученных с помощью двух различных методик, хорошо видна при их сопоставлении по величине числа оборотов (TON), рассчитанной как отношение количества субстрата, превращённого во всех пяти циклах гидрирования, к количеству палладия в катализаторе (таблица 40). Для обеих методик А и В значения TON при гидрировании каждого субстрата мало отличаются друг от друга – менее чем на 9 отн. %.

Таблица 40 – Числа оборотов, достигаемые в пяти циклах гидрирования ВК, ВТД и ВМБ на катализаторе 2 % Pd(ПГК)/Т900 при использовании для оценки его стабильности методик А и В

Гидрируемое соединение	TON, моль(S)·моль(Pd) ⁻¹	
	Методика А	Методика В
ВК	1244	1277
ВТД	106	113
ВМБ	176	162

Такое сходство результатов ресурсных испытаний при использовании различных методик **A** и **B** согласуется с ранее полученными данными их сравнения, например, при оценке стабильности никелевого катализатора в реакции селективного присоединения селенофенола к алкинам [653]. Некоторые различия, особенно выраженные в последних циклах испытаний (например, в пятом цикле гидрирования ВТД заметно более высокий выход ЭТД был достигнут при использовании методики **B**), по-видимому, связаны с разной степенью вымывания палладия из катализатора. Как указано выше, после пяти циклов испытаний образца 2 % Pd(ПГК)/Т900 в гидрировании ВТД при использовании методики **A** в объединённом реакционном растворе были обнаружены лишь следы палладия (1,8 мкг, что составляет около 0,05 % от 4 мг палладия в 200 мг катализатора). В то же время согласно данным ААС, после пяти циклов испытаний данного катализатора по методике **B** в той же реакции, доля палладия, вымытого из катализатора в реакционный раствор, оказалась почти в 6 раз больше (6,11 мкг, то есть примерно 0,31 % от 2 мг палладия в 100 мг катализатора).

Как было отмечено выше, кластеры, наночастицы и комплексные соединения металла, которые оказываются в реакционном растворе в результате вымывания из нанесённого катализатора под действием органических молекул реагентов или продуктов их превращений, могут катализировать реакции наряду с частицами металла, закреплёнными на поверхности носителя (каталитическая система типа «коктейль», см. рисунок 65). При использовании методики **B** вымывание палладия может быть особенно интенсивным, так как концентрация продуктов гидрирования в реакционной среде увеличивается от цикла к циклу. Если количество вымытого палладия достаточно велико, то может существенно возрасти вклад превращений, катализируемых его различными формами в реакционном растворе, вследствие чего результаты окажутся завышенными. По-видимому, это и имело место при ресурсном испытании катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900 в гидрировании ВТД по методике **B**, поскольку тиоэфиры, как известно, обладают лигандными свойствами по отношению к заряженным формам палладия и стабилизируют его коллоиды [655–658]¹⁾.

В случае применения методики **A** концентрация органических молекул в реакционной смеси поддерживается постоянной в каждом цикле, а различные формы активного металла, появляющиеся в растворе при вымывании, обычно удаляются в ходе фильтрования и промывания катализатора после каждого цикла. Если потеря металла незначительна при заданном массовом отношении субстрат : катализатор, то методика **A** обеспечивает корректную оценку стабильности

¹⁾ Тем не менее, отдельный эксперимент показал, что носитель необходим для гидрирования ВТД с высокой скоростью: после отделения катализатора от реакционного раствора, полученного в пятом цикле ресурсного испытания по методике **B**, полное превращение оставшегося в растворе ВТД происходило только при внесении навески носителя Т900, по-видимому, за счёт осаждения на его поверхность различных форм палладия (кластеры, частицы), которые появились в растворе в результате вымывания из катализатора в ходе ресурсного испытания.

катализатора. Кроме того, в случае дезактивации катализатора применение методики **A** позволяет осуществлять его регенерацию между циклами испытаний, что недоступно при использовании методики **B**. С другой стороны, методика **B** гораздо быстрее и проще в осуществлении, поскольку отсутствует необходимость отделять катализатор от реакционного раствора. Данное обстоятельство может оказаться решающим, если в процессе отделения возникают технические трудности, как отмечено, например, в работе [652]. Более того, если исследователю доступны лишь микроколичества катализатора, то очевидно, что применение методики **B** предпочтительнее.

Таким образом, в результате ресурсных испытаний катализатора 2 % Pd(ПГК)/Т900 в гидрировании О-, S- и N-виниловых производных с применением двух различных методик было показано, что независимо от того, является ли катализатор стабильным как в случае гидрирования ВК или отравляется как при гидрировании ВМБ и ВТД, обе методики приводят к сопоставимым результатам. Несмотря на то, что в данной работе рассмотрен только частный случай гидрирования виниловых производных на катализаторе Pd/НГУ, полученные данные могут быть полезны при рационализации экспериментальных методик оценки стабильности других нанесённых катализаторов в различных жидкофазных реакциях. Конечно, эти результаты не могут быть экстраполированы на другие каталитические системы и реакции, и, например, для менее стабильных катализаторов результаты могут значительно отличаться от полученных в данном исследовании. Однако полученные в работе данные всё же позволили сделать некоторые обобщения, приведённые выше, поскольку подходы к исследованию различных катализаторов в разнообразных жидкофазных реакциях и особенно к оценке их стабильности весьма схожи.

6.3 Заключение к главе 6

Изучение катализаторов Pd/НГУ в реакциях гидрирования функционализированных алкенов показало, что их активность и селективность в существенной степени определяются, во-первых, доступностью палладиевых центров для адсорбции молекул реагирующих соединений и, во-вторых, концентрацией кислородсодержащих групп на поверхности НГУ, которая зависит от условий получения данного углеродного материала. Так, установлено, что заметная активность катализаторов Pd/НГУ в гидрировании алкена со стерически затруднёнными двойными связями – ДПС – достигается, с одной стороны, из-за высокой доступности палладиевых центров (то есть низкой доли «мёртвого» палладия), обеспечиваемой глобулярной морфологией НГУ и почти полным отсутствием у него микропор, и, с другой стороны, по причине наличия на поверхности НГУ полярных кислородсодержащих групп,

которые, по-видимому, интенсифицируют каталитические превращения. Эффект влияния кислородсодержащих групп оказался наиболее выраженным при использовании в качестве носителя катализатора канальной разновидности НГУ К354, которая производится в условиях окислительного пиролиза углеводородного сырья и характеризуется повышенной концентрацией кислородсодержащих групп кислотного характера. Хотя катализаторы Pd/НГУ и не обеспечили полного превращения ДПС и высокого выхода целевого продукта гидрирования, тем не менее полученные результаты полезны для дальнейшего развития подходов к гидрированию функционализированных алкенов со стерически затруднёнными С=C-связями.

При изучении катализаторов Pd/НГУ в реакциях гидрирования O-, S- и N-виниловых производных было показано, что их активность и селективность также зависят от структуры и физико-химических свойств НГУ, задаваемых условиями его получения, а, кроме того, от химической природы соединения-предшественника палладия, используемого для приготовления катализатора. Особенностью катализатора на основе печной разновидности П278-Э было проявление им в ходе гидрирования винилового эфира ВМБ значительной активности в побочных реакциях с растворителем метанолом, что, судя по всему, связано с повышенной концентрацией на поверхности данного носителя кислородсодержащих групп кислотного характера. Катализаторы на основе термической разновидности Т900, особенно приготовленные при использовании хлоридных комплексов и ПГК палладия, демонстрировали высокие каталитические показатели в гидрировании всех выбранных виниловых производных (включая виниловые эфиры, содержащие две реакционноспособные С=C-связи), обеспечивая селективность в образовании соответствующих этиловых производных на уровне >95 мол. %. Это могло быть обусловлено оптимальными структурными характеристиками термической разновидности НГУ, благодаря которым палладиевые центры, локализованные на внешней поверхности углеродных наноглобул, были доступны для реагирующих молекул, а довольно 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 направлении гидрирования до этиловых производных.

При оценке стабильности одного из наиболее активных и селективных катализаторов Pd/НГУ в гидрировании O-, S- и N-виниловых производных с применением двух различных методик было показано, что независимо от того, является ли катализатор стабильным или отравляется, обе методики приводят к сопоставимым результатам. 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, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноглобулярный углерод (НГУ) является одним из наиболее распространённых наноструктурированных углеродных материалов. Его промышленные разновидности (марки технического углерода) производят путём термического или термоокислительного пиролиза углеводородного сырья строго контролируемого состава в строго контролируемых условиях. Отработанные технологии производства НГУ обеспечивают получение в настоящее время свыше 100 его разновидностей, характеризующихся воспроизводимыми и фиксированными в узком диапазоне значений показателями. 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. Однако в большинстве современных работ, посвящённых генезису, строению и применению различных углеродных материалов в катализе, НГУ уделяется довольно мало внимания. Из анализа работ, посвящённых изучению палладиевых катализаторов на углеродных наноматериалах, следует, что в большинстве публикаций данные о каталитических свойствах композиций Pd/C носят скорее демонстрационный характер, а 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, причём особенно редкими в этом отношении являются публикации, касающиеся палладиевых катализаторов на основе НГУ. Очевидно, что исследования, направленные на решение указанной задачи для систем Pd/НГУ, безусловно являются актуальными в области научных основ приготовления нанесённых металлических катализаторов, а полученные в результате изучения этих систем закономерности могут быть использованы для разработки технологии производства эффективных катализаторов для селективных процессов органического синтеза.

В настоящей работе развиты научные основы синтеза палладиевых катализаторов с использованием в качестве носителя НГУ и установлены закономерности их функционирования в практически значимых реакциях селективного гидрирования органических соединений. Впервые показано, что структура и химия поверхности углеродных наноглобул, задаваемые условиями синтеза и постобработки НГУ, в существенной степени определяют природу взаимодействий в системе Pd/НГУ, дисперсность и электронное состояние формируемых наночастиц палладия и, как следствие, их каталитические свойства. Поскольку выбранные для приготовления катализаторов разновидности НГУ составляют системный набор марок технического углерода, каждая из которых по сочетанию своих структурных и физико-химических свойств может рассматриваться как характерный представитель среди

большого числа аналогичных разновидностей, то полученные при их использовании результаты могут быть распространены на широкий круг разновидностей НГУ как класса углеродных материалов. Если для приготовления катализаторов Pd/НГУ в качестве носителя используется разновидность НГУ, производимая в условиях неокислительного пиролиза и характеризуемая очень низкой концентрацией кислородсодержащих групп (например, термическая марка Т900), то исключительно структурные особенности поверхности углеродных наноглобул, а именно природа и соотношение адсорбционных центров связывания соединения-предшественника палладия, определяют процессы формирования и дисперсность наночастиц металлического палладия, а участием кислородсодержащих групп можно пренебречь. При использовании НГУ, который получен в условиях, способствующих обогащению углеродной поверхности кислородом (печные и каналные разновидности), кроме структуры поверхности решающую роль в связывании палладия играют кислородсодержащие группы, которые стабилизируют формируемые наночастицы, предотвращая их укрупнение. Если концентрация кислородсодержащих групп достаточно высока, что характерно для разновидностей НГУ (П278-Э, К354), производимых при повышенном времени контакта с кислородом воздуха, тогда эффект их участия в процессах формирования наночастиц палладия становится весьма значительным, определяя в конечном итоге прочность взаимодействия наночастиц с углеродной поверхностью и их дисперсное состояние. Предварительная термообработка НГУ с повышенной концентрацией кислородсодержащих групп (канальная марка К354), благодаря происходящим при этом изменениям в структуре и функциональном составе углеродной поверхности, оказывает влияние на устойчивость нанесённых хлоридных комплексов палладия к восстановлению и на процессы формирования наночастиц металлического палладия, не вызывая, однако, значительных изменений их дисперсного состояния.

Применение для приготовления катализаторов Pd/НГУ различных соединений-предшественников палладия, таких как $H_2[PdCl_4]$, полиядерные гидроксокомплексы (ПГК) палладия(II), комплексы $[Pd(OAc)_2]_3$ и $[Pd_2(dba)_3]$, позволило в настоящей работе установить влияние их химического состава, условий нанесения и дальнейших трансформаций на поверхности носителя на морфологию и дисперсное состояние формируемых наночастиц палладия, причём было показано, что степень такого влияния зависит от разновидности НГУ, выбранной в качестве носителя. Таким образом, для приготовления катализаторов Pd/НГУ с необходимой дисперсностью и распределением наночастиц палладия предшественник может быть выбран с учётом неоднородности структуры и функциональных свойств поверхности углеродных наноглобул.

При детальном изучении гидрирования этил-4-нитробензоата (ЭНБ) было установлено, что активность катализаторов Pd/НГУ зависит от разновидности НГУ, используемой в качестве носителя, а также метода приготовления катализатора. Хотя большинство изученных катализаторов Pd/НГУ обеспечивали высокоселективное превращение ЭНБ в этил-4-аминобензоат, катализаторы, приготовленные нанесением хлоридных комплексов или ПГК палладия на термическую разновидность Т900, демонстрировали наиболее высокие показатели. Результаты ресурсных испытаний катализаторов 1 % Pd/НГУ в жидкофазном гидрировании ЭНБ показали сохранение каталитических показателей на высоком уровне при многократном использовании, что демонстрирует высокий потенциал данных катализаторов для применения в промышленном масштабе. Кроме того, в работе было показано, что катализаторы Pd/НГУ высокоэффективны 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 анилина даже при наличии в молекуле гидрируемого нитросоединения реакционноспособных функциональных групп.

Установлено, что катализаторы Pd/НГУ проявляют высокую активность и селективность в гидрировании бензальдегида и фурфурола до соответствующих спиртов. На примере реакции гидрирования бензальдегида продемонстрирован положительный эффект введения второго активного металла (рутения) в композицию Pd/НГУ, который состоит в существенном увеличении селективности образования бензилового спирта за счёт минимизации нежелательных реакций гидрогенолиза до толуола. При изучении гидрирования фурфурола в гидротермальных условиях ($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $>1\text{ МПа}$) было показано, что на катализаторах Pd/НГУ реакция протекает преимущественно в направлении образования 4-оксопентанала, тогда как параллельный маршрут гидрирования, завершаемый образованием циклопентанона, оказывается менее выраженным, что отличает катализаторы на основе НГУ от аналогичных систем, полученных при использовании в качестве носителя углеродных нанотрубок. В целом результаты изучения 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.

Изучение катализаторов Pd/НГУ в реакциях гидрирования таких функционализированных алкенов, как диэтил-2,3-(пропан-2-илиден)сукцинат и О-, S-, N-виниловые производные, показало, что их активность и селективность в существенной степени определяются, во-первых, доступностью палладиевых центров для адсорбции молекул реагирующих соединений и, во-вторых, концентрацией кислородсодержащих групп на

поверхности НГУ, которая зависит от условий получения данного углеродного материала. Катализаторы на основе термической разновидности Т900, особенно приготовленные при использовании хлоридных комплексов и полиядерных гидроксокомплексов палладия, демонстрировали очень высокие каталитические показатели в гидрировании [(винилокси)метил]бензола, 4-[(винилокси)метил]циклогекс-1-ена, 2-[(винилокси)метил]-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ена, 1-(винилтио)додекана и 9-винил-9*H*-карбазола, обеспечивая селективность в образовании соответствующих этиловых производных на уровне >95 мол. %. Это могло быть обусловлено оптимальными структурными характеристиками термической разновидности НГУ, благодаря которым палладиевые центры, локализованные на внешней поверхности углеродных наноглобул, были доступны для реагирующих молекул (содержание «мёртвого» палладия было минимизировано), а довольно низкое содержание на её поверхности функциональных групп кислотного характера, которые могли участвовать в побочных реакциях ацетализации винилового фрагмента (по причине взаимодействия с растворителем – метанолом), способствовало достижению очень высокой, вплоть до предельной, селективности в направлении гидрирования до этиловых производных.

На основании полученных результатов могут быть сформулированы следующие преимущества НГУ как носителя палладиевых катализаторов гидрирования:

- По сравнению с другими углеродными наноматериалами НГУ является довольно доступным углеродным материалом, производимым промышленностью в широком ассортименте. Варьирование условий получения НГУ и возможности его последующего модифицирования позволяют независимо регулировать структуру его частиц, как агрегатов наноглобул, физико-химические свойства поверхности углеродных наноглобул и, таким образом, целенаправленно изменять каталитические свойства палладийсодержащих центров.

- Из-за практически полного отсутствия в частицах НГУ микропор, высокие активность и селективность в направлении образования целевого продукта проявляют катализаторы Pd/НГУ часто с содержанием всего 1–2 мас. % палладия, что выгодно отличает их от традиционно используемых катализаторов на основе активного угля с существенно более высоким содержанием этого дорогостоящего металла. По этой же причине, катализаторы Pd/НГУ целесообразно применять при решении задач получения промежуточных, зачастую очень ценных, продуктов гидрирования.

Указанные преимущества, обусловленные особенностями структуры частиц НГУ (глобулярная морфология, «богатая» координационная химия их поверхности при отсутствии выраженных поверхностных дефектов, продуцирующих микропоры, а также химическая стойкость к различным жидким средам), позволяют рассматривать композиции Pd/НГУ как

весьма перспективные для их применения в качестве катализаторов жидкофазных процессов малотоннажного и тонкого органического синтеза. Продемонстрированные в настоящей работе преимущества и перспективы прикладного использования катализаторов Pd/НГУ могут стать стимулом для дальнейших исследований количественных взаимосвязей между структурными особенностями частиц НГУ и каталитическими свойствами закреплённых на них палладийсодержащих активных центров. Например, важной задачей является изучение влияния структуры агрегатов НГУ, их разветвлённости (фрактальности), на особенности функционирования катализаторов Pd/НГУ в жидкофазных реакциях, в ходе которых важную роль играют гидрофобно-гидрофильные взаимодействия с растворителем в мезопористом пространстве агрегата НГУ. Выявление такого рода взаимосвязей является одной из первостепенных задач будущих исследований в области нанесённых катализаторов на основе НГУ.

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, фурфурола до фурфуролового 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 трудноутилизуемых 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 К354) 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 нежелательные 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 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 (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2018. – Т. 62, № 1–2. – С. 141–159 (Mironenko, R. M. Synthesis of Pd/C catalysts: approaches to regulating the structure of active sites toward achieving high selectivity in hydrogenation of organic compounds / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likholobov // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – Vol. 90, No. 3. – P. 532–549).

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 (Mironenko, R. M. Carbon black as a support in palladium catalysts for hydrogenation of organic compounds / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likholobov // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – Vol. 54, No. 6. – P. 362–367).

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 (Mironenko, R. M. Nanoglobular carbon and palladium–nanoglobular carbon catalysts for liquid-phase hydrogenation of organic compounds / R. M. Mironenko, V. A. Likholobov, O. B. Belskaya // Russian Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 91, No. 1. – Art. no. 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 (Mironenko, R. M. Aqueous-phase hydrogenation of furfural in the presence of supported metallic catalysts of different types. A review / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likholobov // Doklady Physical Chemistry. – 2023. – Vol. 509, Part 1. – P. 33–50).

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.

Оригинальные статьи

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 (Belskaya, O. B. Effect of carbon support nature and palladium content on the properties of Pd/C catalysts in hydrogenation of benzaldehyde / O. B. Belskaya, R. M. Mironenko, V. A. Likholobov // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2013. – Vol. 48, No. 6. – P. 381–385).

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. Likholobov // *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. Likholobov // *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. Лавренев, 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. Likholobov // *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. Лавренев, В. А. Лихолобов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 4. – С. 673–676 (Mironenko R. M., Selective aqueous-phase hydrogenation of furfural to cyclopentanol over PdRu/C catalyst / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2017. – Vol. 66, No. 4. – P. 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. Likholobov, 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. Лавренев, В. А. Лихолобов // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, № 3. – С. 347–354 (Mironenko, R. M. Palladium-ruthenium catalyst for selective hydrogenation of furfural to cyclopentanol / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, A. V. Lavrenov, V. A. Likhobolov // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – Vol. 59, No. 3. – P. 339–346).
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. Likhobolov // *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. Likhobolov // *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 (Mironenko, R. M. Solvent effect on the rate and direction of furfural transformations during hydrogenation over the Pd/C catalyst / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likhobolov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – Vol. 71, No. 1. – P. 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. Лавренов // 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. Gyrdaymova, 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. Raiskaya, A. B. Arbuzov, O. A. Kokhanovskaya, O. A. Knyazheva, V. L. Yurpalov, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, V. A. Likhobolov. – 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).

Тезисы докладов на научных мероприятиях

27. Кинетика реакции жидкофазного гидрирования бензальдегида в присутствии катализаторов Pd/C / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, М. О. Казаков, В. А. Лихолобов // XXX Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике : тезисы докладов (пансионат «Берёзки», Московская область, 19–22 ноября 2012 г.). – Москва : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. – С. 23.

28. Mironenko, R. M. Effect of carbon support nature and metal content on the properties of Pd/C and Ru/C catalysts in liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likhobolov // 11th European Congress on Catalysis, EuropaCat XI (Lyon, France, September 1–6, 2013). – Paper T6-262.

29. Синтез катализаторов Pd/C и Ru/C и их исследование в реакции жидкофазного гидрирования бензальдегида / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, О. В. Маевская, В. А. Лихолобов // 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» : сб. тезисов (Красноярск, 7–12 октября 2013 г.). – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2013. – С. 184.

30. Жидкофазное гидрирование бензальдегида и фурфурола на катализаторах Pd/C и Ru/C. Влияние природы углеродного носителя и нанесённого металла на каталитические свойства / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // IV Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» : Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодёжной школе-конференции (Омск, 12–18 мая 2014 г.). – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2014. – С. 64–65.

31. Effect of the carbon support and supported metal nature on the properties of Pd/C and Ru/C catalysts in furfural hydrogenation / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, O. V. Maevskaya, T. I. Gulyaeva, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov // 6th International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat VI (Trondheim, Norway, June 22–25, 2014). – Paper OP11.

32. Формирование металлических центров в катализаторах Pd/C и Ru/C и их активность в реакциях жидкофазного гидрирования органических соединений / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, А. В. Лавренов, С. В. Сысолятин, В. А. Лихолобов // V Семинар памяти профессора Ю. И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям»: сб. тезисов докладов (Республика Алтай, 5–9 июля 2015 г.). – Новосибирск : ИК СО РАН, 2015. – С. 26–27.

33. Liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde and furfural over Pd/C and Ru/C catalysts / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov // 12th European Congress on Catalysis, EuropaCat XII : Abstracts (Kazan, Russia, August 30 – September 4, 2015). – Novosibirsk : Boreskov Institute of Catalysis, 2015. – P. 1267–1268.

34. Мироненко, Р. М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида в присутствии катализаторов Pd-Ru/C / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов // XXIX Научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Реактив-2015)»: сб. тезисов докладов (Новосибирск, 28 сентября – 1 октября 2015 г.). – Новосибирск : Изд-во НИОХ СО РАН, 2015. – С. 36.

35. Особенности жидкофазного гидрирования ароматических альдегидов в присутствии биметаллических палладий-рутениевых катализаторов / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // V Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»: сб. тезисов докладов (Омск, 15–20 мая 2016 г.). – Омск : ИППУ СО РАН, 2016. – С. 45–46.

36. Synergistic effect between palladium and ruthenium in the liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde and furfural over Pd-Ru/C catalysts / R. Mironenko, O. Belskaya, A. Lavrenov, V. Likholobov // French Conference on Catalysis, FCCat 1 (Fréjus, France, May 23–27, 2016). – Paper OBE-2.

37. Селективное каталитическое гидрирование фурфурола до циклопентанола / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: сб. тезисов докладов (Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г.). – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2017. – С. 288–289.

38. Мироненко, Р. М. Влияние природы носителя на активность и селективность палладиевых катализаторов в реакциях аквафазного гидрирования фурфурола / Р. М.

Мироненко, О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов // Омские научные чтения : материалы Всероссийской научно-практической конференции (Омск, 11–16 декабря 2017 г.). – Омск : Изд-во Ом. гос. ун-та, 2017. – С. 1121–1123.

39. Mironenko, R. Effect of the support nature on the activity and selectivity of palladium catalysts in the aqueous-phase hydrogenation of furfural / R. Mironenko, V. Talsi, O. Belskaya // 1st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, RKMC 2018 : Book of Abstracts (Budapest, Hungary, June 6–9, 2018). – Budapest : Akadémiai Kiadó, 2018. – P. 23.

40. Mironenko, R. M. Effect of the nature of carbon support in Pd/C catalysts on the reaction routes of aqueous-phase hydrogenation of furfural / R. M. Mironenko, V. P. Talsi, O. B. Belskaya // 8th International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat VIII : Book of Abstracts (Porto, Portugal, June 26–29, 2018). – Porto : Sociedade Portuguesa de Química, 2018. – P. 16.

41. Mironenko, R. M. Palladium supported on carbon nanoglobules as a promising catalyst for selective hydrogenation of ethyl 4-nitrobenzoate to benzocaine / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likhobov // 8th International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat VIII : Book of Abstracts (Porto, Portugal, June 26–29, 2018). – Porto : Sociedade Portuguesa de Química, 2018. – P. 95.

42. Мироненко, Р. М. Влияние условий аквафазного гидрирования фурфурола в присутствии катализаторов Pd/C на направления его превращений / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 9-ой международной научно-технической конференции (Омск, 26–28 февраля 2019 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2019. – С. 9–10.

43. Лихолобов, В. А. Композиции на основе металлов платиновой группы и наноглобулярного углерода как катализаторы реакций органического синтеза / В. А. Лихолобов, Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская // VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» : сб. тезисов докладов (Омск, 18–20 мая 2020 г.). – Новосибирск : ИК СО РАН, 2020. – С. 45–46.

44. Механизм восстановительных превращений, протекающих при гидрировании фурфурола в гидротермальных условиях на катализаторах Pd/C / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. П. Талзи, В. А. Лихолобов // VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» : сб. тезисов докладов (Омск, 18–20 мая 2020 г.). – Новосибирск : ИК СО РАН, 2020. – С. 89–90.

45. Лихолобов, В. А. Наноглобулярный углерод как носитель в палладиевых катализаторах гидрирования органических соединений / В. А. Лихолобов, Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская // Химия нефти и газа : материалы XI международной конференции,

посвящённой 50-летию Института химии нефти СО РАН (Томск, 28 сентября – 2 октября 2020 г.). – Томск : Изд-во ИОА СО РАН, 2020. – С. 7.

46. Влияние природы углеродного носителя и условий приготовления катализаторов Pd/C на их активность и селективность в жидкофазном гидрировании фурфурола / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, Л. Н. Степанова, Т. И. Гуляева, М. В. Тренихин // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 11-ой международной научно-технической конференции (Омск, 24–27 февраля 2021 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2021. – С. 33–34.

47. Сопоставление различных методик оценки стабильности катализаторов Pd/C в жидкофазных реакциях гидрирования / Э. Р. Сайбулина, Р. М. Мироненко, М. В. Тренихин, Р. Р. Измайлов, К. А. Лоцман, К. С. Родыгин, В. П. Анаников // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 12-ой международной научно-технической конференции (Омск, 16–19 февраля 2022 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2022. – С. 25–26.

48. Композиции на основе палладия и наноглобулярного углерода как катализаторы реакций селективного гидрирования органических соединений / Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов, В. П. Анаников // Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии» : сб. тезисов (Москва, 19–20 мая 2022 г.). – Москва : ИОХ РАН, 2022. – С. 17.

49. Изучение катализаторов типа Pd/C в жидкофазных реакциях гидрирования виниловых производных / Э. Р. Сайбулина, Р. М. Мироненко, Л. Н. Степанова, М. В. Тренихин, Т. И. Гуляева, Р. Р. Измайлов, К. А. Лоцман, К. С. Родыгин, В. П. Анаников // Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии» : сб. тезисов (Москва, 19–20 мая 2022 г.). – Москва : ИОХ РАН, 2022. – С. 56.

50. Мироненко, Р. М. Катализаторы Pd/C в органическом синтезе. Достижения и перспективы / Р. М. Мироненко // Научная конференция-школа «Лучшие катализаторы для органического синтеза» : сб. тезисов (Москва, 12–14 апреля 2023 г.). – Москва : ИОХ РАН, 2023. – С. 18.

51. Возможности применения спектроскопии ЭПР для исследования структуры и свойств функциональных углеродных материалов / В. Л. Юрпалов, Р. М. Мироненко, О. А. Княжева, О. А. Кохановская // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 14-ой международной научно-технической конференции (Омск, 12–15 марта 2024 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2024. – С. 40–41.

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. О. А. Кохановскую,	С. С. Пучкова,
к.х.н. А. В. Бабенко,	к.х.н. О. И. Кривонос,	Е. А. Райскую,
к.х.н. Е. А. Булучевского,	Е. Н. Кудрю,	И. В. Резанова,
С. В. Высоцкого,	к.х.н. В. Л. Кузнецова,	д.х.н. К. С. Родыгина,
к.х.н. А. С. Галушко,	к.х.н. Н. Н. Леонтьеву,	к.х.н. Г. Л. Русинова,
к.х.н. О. В. Горбунову,	К. А. Лоцман,	Э. Р. Сайбулину,
Т. И. Гуляеву,	О. В. Маевскую,	к.х.н. Л. Н. Степанову,
к.х.н. Ю. В. Гырдымову,	д.х.н. М. А. Мацько,	к.х.н. А. В. Сырьеву,
к.х.н. В. А. Дроздова,	И. В. Муромцева,	к.х.н. В. П. Талзи,
С. Н. Евдокимова,	к.х.н. И. В. Нечепуренко,	к.х.н. М. В. Тренихина,
к.х.н. В. И. Зайковского,	к.х.н. А. И. Низовского,	С. В. Цалко,
к.х.н. Р. Р. Измайлова,	Е. С. Оплеву,	Ю. А. Чумаченко,
к.х.н. А. В. Калинкина,	О. В. Поротикову,	к.х.н. В. Л. Юрпалова,
к.х.н. О. А. Княжеву,	к.х.н. Д. О. Приму,	д.х.н. В. А. Яковлева.
к.х.н. А. С. Костюченко,	А. В. Пронина,	

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия
АСМ – атомно-силовая микроскопия
АУ – активный уголь
АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
БС – бензиловый спирт
БЭТ – [метод] Брунауэра – Эммета – Теллера
ВДБ – 2-[(винилокси)метил]-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен
ВК – 9-винил-9*H*-карбазол
ВМБ – [(винилокси)метил]бензол
ВМЦ – 4-[(винилокси)метил]циклогекс-1-ен
ВТД – 1-(винилтио)додекан
ГЖХ – газо-жидкостная хроматография
ГПК – графитоподобные кристаллиты
ГПН – 5-гидроксипентан-2-он
ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия
ГЦПН – 3-гидроксициклопентан-1-он
ГЦПН-2 – 4-гидроксициклопент-2-ен-1-он
д – дублет
ДАД – диэтил-4,4'-азодибензоат
ДАОД – диэтил-4,4'-азоксидибензоат
ДБФ – дибутилфталат
ДГПН – 1,5-дигидроксипентан-2-он
дд – дублет дублетов
ддд – дублет дублета дублетов
ДДМБ – 7,8-дифтор-3,4-дигидро-3-метил-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазин
ДИБ – диэтил-2,3-диизопропилбут-2-ен-1,4-диоат
ДИПБ – диэтил-3-изопропил-2-(проп-1-ен-2-ил)бут-2-ен-1,4-диоат
ДИПС – диэтил-2,3-диизопропилсукцинат
дквд – дублет квартета дублетов
ДМБ – 7,8-дифтор-3-метил-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазин
ДМФА – *N,N*-диметилформамид
ДМЭ – 1,1-диметоксиэтан
ДНП – 1-(2,3-дифтор-6-нитрофенокси)пропан-2-он
ДПС – диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцинат

дт – дублет триплетов

ДЭБ – 6,6-диметил-2-(этоксиметил)бицикло[3.1.1]гепт-2-ен

ДЭМБ – (диэтоксиметил)бензол

ДЭС – двойной электрический слой

кв – квартет

квин – квинтет

КР – комбинационное рассеяние

м – мультиплет

м. д. – миллионные доли

мезо-ДИС – диэтил-(2*R*,3*S*)-2,3-диизопропилсукцинат

МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран

МФ – 2-метилфуран

МЭМБ – [(1-метоксиэтокси)метил]бензол

НГУ – наноглобулярный углерод

ОКР – область когерентного рассеяния

ОП – 4-оксопентаналь

отн. ед. – относительные единицы

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПВП – поливинилпирролидон

ПГК – полядерные гидроксокомплексы

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

рац-ДИС – рацемическая смесь диэтил-(2*R*,3*R*)-2,3-диизопропилсукцината и диэтил-(2*S*,3*S*)-2,3-диизопропилсукцината

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

с – синглет

септ – септет

т – триплет

ТГФ – тетрагидрофуран

ТГФЛ – тетрагидрофурфурол

ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт

тд – триплет дублетов

ТПВ – термопрограммированное восстановление

ТФП – теория функционала плотности

УНВ – углеродные нановолокна

УНТ – углеродные нанотрубки
 уш. с – уширенный синглет
 ФС – фурфуроловый спирт
 ЦПН – циклопентанон
 ЦПН-2 – циклопент-2-ен-1-он
 ЦПОЛ – циклопентанол
 ЭАБ – этил-4-аминобензоат
 ЭГАБ – этил-4-(гидроксиамино)бензоат
 ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
 ЭДС – электродвижущая сила
 ЭК – 9-этил-9*H*-карбазол
 ЭМБ – (этоксиметил)бензол
 ЭМЦ – 4-(этоксиметил)циклогекс-1-ен
 ЭНБ – этил-4-нитробензоат
 ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
 ЭТД – 1-(этилтио)додекан
 ЯМР – ядерный магнитный резонанс
 A_R – центр восстановления хлоридных комплексов Pd^{II} на углеродной поверхности
 A_π – центр координационного связывания хлоридных комплексов Pd^{II} на углеродной поверхности
 A₁ – центр слабой адсорбции хлоридных комплексов Pd^{II} на углеродной поверхности
 A₂ – центр сильной адсорбции хлоридных комплексов Pd^{II} на углеродной поверхности
 A₃ – центр необратимой адсорбции хлоридных комплексов Pd^{II} на углеродной поверхности
 Ac – ацетил
 асас – ацетилацетонат
 dba – дибензилиденацетон(ат)
 EI – electron impact [ionization]
 Et – этил
 EXAFS – extended X-ray absorption fine structure
 FFT – fast Fourier transform
 НАСА – hydrogen-abstraction carbon-addition [mechanism]
 HSQC – heteronuclear single quantum coherence (heteronuclear single quantum correlation)
i-Pr – изопропил
 J-mod – *J*-modulated [spin-echo]
 LAMMPS – large-scale atomic/molecular massively parallel simulation
 LDA – диизопропиламид лития
 Me – метил

Ph – фенил

SAC-ETEM – spherical aberration-corrected environmental transmission electron microscopy

TOF – turnover frequency

TON – turnover number

δ_{ip} – плоскостные деформационные колебания связей

δ_{oop} – внеплоскостные деформационные колебания связей

δ_s – симметричные (ножничные) деформационные колебания связей

ν_{as} – антисимметричные валентные колебания связей

ν_s – симметричные валентные колебания связей

A – каталитическая активность

$A_{ДБФ}$ – абсорбция дибутилфталата

$C_{КГ}$ – концентрация карбоксильных групп на поверхности углеродного материала

$C_{ЛГ}$ – концентрация лактонных групп на поверхности углеродного материала

$C_{ПЦ}$ – содержание парамагнитных центров в углеродном материале

$C_{ФГ}$ – концентрация фенольных групп на поверхности углеродного материала

d_n – средний диаметр пор

d_{cp} – средний диаметр частиц

d_{disord} – расстояние между графеновыми слоями в разупорядоченной углеродной структуре

d_{graph} – расстояние между графеновыми слоями в структуре графита

$\bar{d}_{M,vs}$ – средний объёмно-поверхностный диаметр наночастиц металла M (Pd, Ru), определяемый методом просвечивающей электронной микроскопии

D_{Pd} – дисперсность наночастиц палладия в катализаторе

d_{Pd} – кажущийся диаметр наночастиц Pd, определяемый методом импульсной хемосорбции монооксида углерода

D_{PdRu} – дисперсность палладий-рутениевых наночастиц в биметаллическом катализаторе

D_{Ru} – дисперсность наночастиц рутения в катализаторе

d_{002} – расстояние между графеновыми слоями в структуре углеродного материала

E_g – ширина запрещённой зоны

E_T^N – нормализованный параметр Райхардта, характеризующий полярность растворителя

g – степень трёхмерной упорядоченности

$I_{отн}$ – относительная интенсивность

I_A – интегральная интенсивность А-полосы в спектре комбинационного рассеяния углеродного материала

I_D – интегральная интенсивность D-полосы в спектре комбинационного рассеяния углеродного материала

I_G – интегральная интенсивность G-полосы в спектре комбинационного рассеяния углеродного материала

J – константа спин-спинового взаимодействия

$K_{ш}$ – коэффициент шероховатости

L_a – протяжённость графитоподобного кристаллита

L_c – толщина графитоподобного кристаллита

M_a – масляное число

m/z – отношение массы к заряду иона

$N_{КГ}$ – поверхностная плотность карбоксильных групп углеродного материала

$N_{ЛГ}$ – поверхностная плотность лактонных групп углеродного материала

$N_{ФГ}$ – поверхностная плотность фенольных групп углеродного материала

n_{Pd} – количество палладия в катализаторе

n_{Ru} – количество рутения в катализаторе

p/p_0 – относительное давление паров азота

R^2 – коэффициент детерминации

r_{H_2} – скорость гидрирования, определяемая как тангенс угла наклона начального прямолинейного участка кривой поглощения водорода

S – селективность образования продукта реакции

$S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности, определённая методом Брунауэра – Эммета – Теллера

$S_{внеш}$ – удельная площадь внешней поверхности

$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности

V_{μ} – удельный объём микропор

V_{Σ} – суммарный удельный объём пор

w – весовое содержание палладия в монометаллическом катализаторе

X – степень превращения субстрата в реакции

β_n – константа образования комплексов $[PdCl_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$

β_{pq} – константа образования комплексов $[PdCl_p(OH)_q]^{2-}$

δ_C – химический сдвиг сигналов ядерного магнитного резонанса ^{13}C

δ_H – химический сдвиг сигналов ядерного магнитного резонанса 1H

ϵ – диэлектрическая проницаемость

θ – угол Брэгга

λ – длина волны

$\tilde{\nu}$ – волновое число

χ^2 – критерий согласия Пирсона

ψ – коагуляционный параметр структурообразования

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals / ed. by S. S. Joshi, V. V. Ranade. – Amsterdam : Elsevier, 2016. – 756 p.
2. Serp, P. Nanostructured Carbon Materials for Catalysis / P. Serp, B. Machado. – Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2015. – 555 p. – (RSC Catalysis Series ; No. 23).
3. Liu, X. Development of the applications of palladium on charcoal in organic synthesis / X. Liu, D. Astruc // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2018. – Vol. 360, No. 18. – P. 3426–3459.
4. Oosthuizen, R. S. Carbon nanotubes as supports for palladium and bimetallic catalysts for use in hydrogenation reactions / R. S. Oosthuizen, V. O. Nyamori // *Platinum Metals Review*. – 2011. – Vol. 55, No. 3. – P. 154–169.
5. Scopus[®] : scientific abstract and citation database / Elsevier, 2004. – URL: <https://www.scopus.com> (date of request: 02.08.2024). – Access mode: for authorized users.
6. Аль-Вадхав, Х. А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе / Х. А. Аль-Вадхав // *Вестник МИТХТ*. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 3–18.
7. Моисеев, И. И. Полиядерные комплексы палладия и катализ / И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 72–81.
8. Platinum group metals and compounds / H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter [et al.] // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 28 / ed. by C. Ley, B. Elvers. – 7th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – P. 317–388.
9. Nishimura, S. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis / S. Nishimura. – New York : John Wiley & Sons, 2001. – 664 p.
10. 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.
11. 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.
12. Zhu, J. Carbon nanomaterials in catalysis: proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences / J. Zhu, A. Holmen, D. Chen // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5, No. 2. – P. 378–401.
13. Su, D. S. Carbon nanotubes and related carbonaceous structures / D. S. Su // *Nanomaterials in Catalysis* / ed. by P. Serp, K. Philippot. – Weinheim : Wiley-VCH, 2013. – Ch. 9. – P. 331–374.

14. 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.
15. Гюльмисарян, Т. Г. Технический углерод: морфология, свойства, производство / Т. Г. Гюльмисарян, В. М. Капустин, И. П. Левенберг. – Москва : Каучук и Резина, 2017. – 586 с.
16. Khodabakhshi, S. Carbon black reborn: structure and chemistry for renewable energy harnessing / S. Khodabakhshi, P. F. Fulvio, E. Andreoli // *Carbon*. – 2020. – Vol. 162. – P. 604–649.
17. 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.
18. New carbon material as support for catalysis / Yu. I. Yermakov, V. F. Surovikin, G. V. Plaksin [et al.] // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1987. – Vol. 33, No. 2. – P. 435–440.
19. Суровикин, В. Ф. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов / В. Ф. Суровикин, Ю. В. Суровикин, М. С. Цеханович // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2007. – Т. 51, № 4. – С. 111–118.
20. Углеродные материалы семейства Сибунит и некоторые методы регулирования их свойств / Г. В. Плаксин, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // *Химия твёрдого топлива*. – 2014. – № 6. – С. 26–32.
21. The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: current state and future perspective / C. He, P. Xu, X. Zhang, W. Long // *Carbon*. – 2022. – Vol. 186. – P. 91–127.
22. Tamaru, K. On the action of carriers in the catalytic hydrogenation of acetylene by palladium catalyst / K. Tamaru // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1951. – Vol. 24, No. 4. – P. 177–180.
23. Levine, M. Palladium catalyzed reduction of *p,p'*-dihydroxybenzophenone / M. Levine, S. C. Temin // *Journal of Organic Chemistry*. – 1957. – Vol. 22, No. 1. – P. 85–86.
24. Patent No. 2823235A The United States of America, IPC C07C 209/36. Hydrogenation of nitro compounds to amines and catalyst therefor : No. 507476 : filed 10.05.1955 : published 11.02.1958 / Graham D. P., Spiegler L. ; assignee E. I. du Pont de Nemours and Company. – 6 p.
25. Support-induced unusual size dependence of Pd catalysts in chemoselective hydrogenation of *para*-chloronitrobenzene / X. Zhang, Q. Gu, Y. Ma [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 400. – P. 173–183.
26. Palladium nanosheet-carbon black powder composites for selective hydrogenation of alkynes to alkenes / A. A. Khouya, H. Ba, W. Baaziz [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2021. – Vol. 4, No. 2. – P. 2265–2277.

27. Preparation of highly effective carbon black supported Pd-Pt bimetallic catalysts for nitrobenzene hydrogenation / Á. Prekob, G. Muránszky, M. Szóri [et al.] // *Nanotechnology*. – 2021. – Vol. 32, No. 42. – Art. no. 425701.
28. Palladium nanoparticles supported over acetylene black for selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone / H. Wang, W. Wang, R. Wang [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2024. – Vol. 670. – Art. no. 119520.
29. 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.
30. Кудряшова, Д. П. Российский рынок шин и сырья для их производства / Д. П. Кудряшова // *Вестник химической промышленности*. – 2023. – № 4 (133). – С. 22–26.
31. Обзор российского рынка технического углерода. Май 2024. Прогноз развития до 2028 года. – Текст : электронный // Аналитическое агентство «Агроан» : [канал на блог-платформе Дзен]. – URL: <https://dzen.ru/a/Zp30ki48W1xbgHWI> (дата обращения: 19.08.2024).
32. Inagaki, M. Discussion of the formation of nanometric texture in spherical carbon bodies / M. Inagaki // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35, No. 5. – P. 711–713.
33. A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres / Ph. Serp, R. Feurer, Ph. Kalck [et al.] // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39, No. 4. – P. 621–626.
34. A review of shaped carbon nanomaterials / N. J. Coville, S. D. Mhlanga, E. N. Nxumalo, A. Shaikjee // *South African Journal of Science*. – 2011. – Vol. 107, No. 3/4. – Art. no. 418.
35. Структурные превращения наноглобулярного углерода под воздействием импульсного электронного пучка с высокой плотностью энергии / Ю. Г. Кряжев, Н. Н. Коваль, В. А. Лихолобов [и др.] // *Письма в журнал технической физики*. – 2012. – Т. 38, № 7. – С. 1–6.
36. Раздьяконова, Г. И. Дисперсный углерод / Г. И. Раздьяконова. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 231 с.
37. Сравнение физико-химических свойств однотипных марок отечественного технического углерода / Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская, В. А. Лихолобов, Л. Г. Пьянова // *Каучук и резина*. – 2015. – № 2. – С. 10–13.
38. Орехов, С. В. Технический углерод. Каталог / С. В. Орехов, В. А. Руденко. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 37 с.
39. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия : межгосударственный стандарт (с изм. № 1–3) : издание официальное : утверждён введён в действие Постановлением государственного комитета СССР по стандартам от 30 декабря 1986 № 4602 : введён взамен ГОСТ 7885-77 : дата введения 1988-01-01 / разработан и

внесён Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1986. – 18 с.

40. Watson, A. Y. Carbon black and soot: two different substances / A. Y. Watson, P. A. Valberg // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 2001. – Vol. 62, No. 2. – P. 218–228.

41. Carbon-supported catalysts for the chemical industry / V. Arunajatesan, B. Chen, K. Möbus [et al.] // *Carbon Materials for Catalysis* / ed. by P. Serp, J. L. Figueiredo. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2009. – Ch. 15. – P. 535–572.

42. Jametel, M. L'encre de Chine, son histoire et sa fabrication, d'après des documents chinois / M. Jametel. – Paris : Ernest Leroux, 1882. – 99 p.

43. Mitchell, C. A. Inks: Their Composition and Manufacture / C. A. Mitchell, T. C. Herpworth. – London : Charles Griffin & Company, 1904. – 251 p.

44. Робин, М. А. Производство сажи (обзор зарубежной литературы) / М. А. Робин. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1967. – 120 с. – (Газовое дело).

45. Patent No. 481240A The United States of America, CPC C09C 1/52. Hydrocarbon-gas-black machine : No. 433361 : filed 17.05.1892 : published 23.08.1892 / McNutt L. J. – 3 p.

46. Cabot, G. L. On the preparation of carbon blacks from natural gas in America / G. L. Cabot // *Journal of the Society of Chemical Industry*. – 1894. – Vol. 13, No. 2. – P. 128–130.

47. Drogin, I. Developments and Status of Carbon Black / I. Drogin. – Charleston : United Carbon Company, 1945. – 126 p.

48. Patent No. 1168931A The United States of America, CPC C09C 1/54. Process for the manufacture of hydrogen and carbon-black : No. 14011 : filed 12.03.1915 : published 18.01.1916 / Brownlee R. H., Uhlinger R. H. ; assignee American Nitro-Products Company. – 5 p.

49. Moore, R. L. Thermatomic process for cracking of gaseous hydrocarbons / R. L. Moore // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1932. – Vol. 24, No. 1. – P. 21–23.

50. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы / П. А. Теснер. – Москва : Химия, 1972. – 136 с.

51. Haynes, B. S. Soot formation / B. S. Haynes, H. Gg. Wagner // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1981. – Vol. 7, No. 4. – P. 229–273.

52. Bansal, R. C. Mechanism of carbon black formation / R. C. Bansal, J.-B. Donnet // *Carbon Black: Science and Technology* / ed. by J.-B. Donnet, R. C. Bansal, M.-J. Wang. – 2nd ed. – New York : Marcel Dekker, 1993. – Ch. 2. – P. 67–88.

53. Frenklach, M. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation / M. Frenklach, H. Wang // *Soot Formation and Combustion: Mechanisms and Models* / ed. by H. Bockhorn. – Berlin : Springer-Verlag, 1994. – P. 165–192. – (Springer Series in Chemical Physics ; Vol. 59).

54. Kennedy, I. M. Models of soot formation and oxidation / I. M. Kennedy // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1997. – Vol. 23, No. 2. – P. 95–132.
55. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фиалков. – Москва : Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
56. Мансуров, З. А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) / З. А. Мансуров // *Физика горения и взрыва*. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 137–156.
57. Harris, P. J. F. New perspectives on the structure of graphitic carbons / P. J. F. Harris // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2005. – Vol. 30, No. 4. – P. 235–253.
58. Ozawa, M. Carbon blacks as the source materials for carbon nanotechnology / M. Ozawa, E. Ōsawa // *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications* / ed. by L. Dai. – Amsterdam : Elsevier, 2006. – Ch. 6. – P. 127–151.
59. Суровикин, В. Ф. Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов / В. Ф. Суровикин // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2007. – Т. 51, № 4. – С. 92–97.
60. Мансуров, З. А. Образование сажи полициклических ароматических углеводородов, фуллеренов и углеродных нанотрубок при горении углеводорода / З. А. Мансуров // *Инженерно-физический журнал*. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 116–149.
61. Wang, H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames / H. Wang // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33, No. 1. – P. 41–67.
62. Martin, J. W. Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames / J. W. Martin, M. Salamanca, M. Kraft // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2022. – Vol. 88. – Art. no. 100956.
63. Wang, Y. Soot formation in laminar counterflow flames / Y. Wang, S. H. Chung // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2019. – Vol. 74. – P. 152–238.
64. Галанин, М. П. О моделировании образования сажи при диффузионном горении углеводородных топлив / М. П. Галанин, А. В. Исаев, С. А. Конев. – Москва : Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук, 2019. – 32 с. – (Препринты ИПМ ; № 110).
65. Frenklach, M. On the mechanism of soot nucleation / M. Frenklach, A. M. Mebel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22, No. 9. – P. 5314–5331.
66. Influence of temperature and pressure on carbon black size distribution during allothermal cracking of methane / M. Gautier, V. Rohani, L. Fulcheri, J. P. Trelles // *Aerosol Science and Technology*. – 2016. – Vol. 50, No. 1. – P. 26–40.

67. Structures of carbonaceous nanoparticles formed in various pyrolysis systems / H. Jander, C. Borchers, H. Böhm [et al.] // *Carbon*. – 2019. – Vol. 150. – P. 244–258.
68. Theoretical study of the nucleation/growth process of carbon clusters under pressure / N. Pineau, L. Soulard, J. H. Los, A. Fasolino // *Journal of Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 129, No. 2. – Art. no. 024708.
69. Mao, Q. Formation of incipient soot particles from polycyclic aromatic hydrocarbons: A ReaxFF molecular dynamics study / Q. Mao, A. C. T. van Duin, K. H. Luo // *Carbon*. – 2017. – Vol. 121. – P. 380–388.
70. Hernández-Rojas, J. Coarse-grained modeling of the nucleation of polycyclic aromatic hydrocarbons into soot precursors / J. Hernández-Rojas, F. Calvo // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21, No. 9. – P. 5123–5132.
71. Dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons: the missing pieces in the soot formation process / X. Mercier, O. Carrivain, C. Irimiea [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21, No. 16. – P. 8282–8294.
72. Chen, D. Reactive sites on the surface of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters: a numerical study / D. Chen, K. H. Luo // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 211. – P. 362–373.
73. Structure of graphene and its disorders: a review / G. Yang, L. Li, W. B. Lee, M. C. Ng // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 19, No. 1. – P. 613–648.
74. The polarization of polycyclic aromatic hydrocarbons curved by pentagon incorporation: the role of the flexoelectric dipole / J. W. Martin, R. I. Slavchov, E. K. Y. Yapp [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, No. 48. – P. 27154–27163.
75. Berkowitz, R. Soot formation: a new mechanism for an old problem / R. Berkowitz // *Physics Today*. – 2018. – Vol. 71, No. 11. – P. 18–20.
76. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth / K. O. Johansson, M. P. Head-Gordon, P. E. Schrader [et al.] // *Science*. – 2018. – Vol. 361, No. 6406. – P. 997–1000.
77. Insights into incipient soot formation by atomic force microscopy / F. Schulz, M. Commodo, K. Kaiser [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37, No. 1. – P. 885–892.
78. Davis, J. Nanostructure transition of young soot aggregates to mature soot aggregates in diluted diffusion flames / J. Davis, E. Molnar, I. Novosselov // *Carbon*. – 2020. – Vol. 159. – P. 255–265.
79. On determining soot maturity: a review of the role of microscopy- and spectroscopy-based techniques / A. Baldelli, U. Trivanovic, T. A. Sipkens, S. N. Rogak // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 252. – Art. no. 126532.

80. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbon soot precursors: implications of localized π -radicals on rim-based pentagonal rings / J. W. Martin, D. Hou, A. Menon [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, No. 43. – P. 26673–26682.

81. Sherazi, H. I. Homogeneous charge compression ignition in lowering soot and other emissions for internal combustion engines / H. I. Sherazi, Y. Li // *Soot: Sources, Formation and Health Effects* / ed. by M. C. Paul. – New York : Nova Science Publishers, 2012. – Ch. 7. – P. 1–23.

82. Heidenreich, R. D. A test object and criteria for high resolution electron microscopy / R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban // *Journal of Applied Crystallography*. – 1968. – Vol. 1, Part 1. – P. 1–19.

83. Modelling the internal structure of nascent soot particles / T. S. Totton, D. Chakrabarti, A. J. Misquitta [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2010. – Vol. 157, No. 5. – P. 909–914.

84. Trenikhin, M. V. Transmission electron microscopy application for the analysis of carbon black and metal-carbon nanostructures / M. V. Trenikhin // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2020. – Vol. 28, No. 5. – P. 418–424.

85. Крестинин, А. В. Кинетика образования сажевых частиц при пиролизе углеводородов (полиининовая модель сажеобразования) : специальность 01.04.17 «Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва» : диссертация доктора физ.-мат. наук / Крестинин Анатолий Васильевич ; Институт проблем химической физики РАН. – Черноголовка, 2000. – 128 с.

86. Шайтанов, А. Г. Исследование индукционного периода процесса образования нанодисперсных углеродных частиц при пиролизе углеводородов за фронтом отраженной ударной волны / А. Г. Шайтанов, В. Ф. Суровикин // *Физика горения и взрыва*. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 93–100.

87. Penyazkov, O. G. Soot formation, structure and yield at pyrolysis of gaseous hydrocarbons behind reflected shock waves / O. G. Penyazkov, K. A. Ragotner // *Shock Waves: 26th International Symposium on Shock Waves : 2 Volumes. Vol. 2* / ed. by K. Hannemann, F. Seiler. – Berlin : Springer-Verlag, 2009. – P. 937–940.

88. Agafonov, G. L. Shock tube and modeling study of soot formation during the pyrolysis and oxidation of a number of aliphatic and aromatic hydrocarbons / G. L. Agafonov, V. N. Smirnov, P. A. Vlasov // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33, No. 1. – P. 625–632.

89. Еремин, А. В. Новая модель формирования углеродных наночастиц в процессах пиролиза за ударными волнами / А. В. Еремин // *Теплофизика высоких температур*. – 2013. – Т. 51, № 5. – С. 747–754.

90. Единая кинетическая модель сажеобразования при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах / Г. Л. Агафонов, И. В. Билера, П. А. Власов [и др.] // *Горение и взрыв*. – 2015. – Т. 8, № 1. – С. 80–88.

91. Детальное кинетическое моделирование процесса сажеобразования: сравнение результатов расчетов методами моментов, секционным методом и дискретным методом Галеркина / Г. Л. Агафонов, П. А. Власов, О. Б. Рябиков, В. Н. Смирнов // Горение и взрыв. – 2019. – Т. 12, № 4. – С. 33–53.
92. Doroshko, M. V. High-temperature pyrolysis of propane and methane – the shock tube investigation / M. V. Doroshko // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – Vol. 23, No. 2. – P. 165–179.
93. Орлов, В. Ю. Производство и использование технического углерода для резин / В. Ю. Орлов, А. М. Комаров, Л. А. Ляпина. – Ярославль : Александр Рутман, 2002. – 512 с.
94. Ивановский, В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты : учебное пособие / В. И. Ивановский. – Омск : ОАО «Техуглерод», 2004. – 228 с.
95. Раздьяконова, Г. И. Получение и свойства дисперсного углерода : монография / Г. И. Раздьяконова. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2014. – 236 с.
96. The C–H bond dissociation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons / J. Aihara, K. Fujiwara, A. Harada [et al.] // Journal of Molecular Structure (Theochem). – 1996. – Vol. 366, No. 3. – P. 219–226.
97. Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high-resolution transmission electron microscopy images / R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, K. Street [et al.] // Applied Spectroscopy. – 2004. – Vol. 58, No. 2. – P. 230–237.
98. Singh, M. Nanostructure quantification of carbon blacks / M. Singh, R. L. Vander Wal // C – Journal of Carbon Research. – 2019. – Vol. 5, No. 1. – Art. no. 2.
99. Veshkini, A. Understanding soot particle growth chemistry and particle sizing using a novel soot growth and formation model : thesis for the degree of doctor of philosophy / Veshkini Armin ; University of Toronto. – Toronto, 2015. – 181 p.
100. Veshkini, A. Understanding soot particle size evolution in laminar ethylene/air diffusion flames using novel soot coalescence models / A. Veshkini, S. B. Dworkin, M. J. Thomson // Combustion Theory and Modelling. – 2016. – Vol. 20, No. 4. – P. 707–734.
101. Soot formation of *n*-decane pyrolysis: a mechanistic view from ReaxFF molecular dynamics simulation / L. Liu, H. Xu, Q. Zhu [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2020. – Vol. 760. – Art. no. 137983.
102. Exploring the internal structure of soot particles using nanoindentation: a reactive molecular dynamics study / L. Pascazio, J. W. Martin, K. Bowal [et al.] // Combustion and Flame. – 2020. – Vol. 219. – P. 45–56.

103. Size-dependent melting of polycyclic aromatic hydrocarbon nano-clusters: a molecular dynamics study / D. Chen, T. S. Totton, J. W. J. Akroyd [et al.] // *Carbon*. – 2014. – Vol. 67. – P. 79–91.
104. Revealing the molecular structure of soot precursors / C. S. Wang, N. C. Bartelt, R. Ragan, K. Thürmer // *Carbon*. – 2018. – Vol. 129. – P. 537–542.
105. Ion-induced soot nucleation using a new potential for curved aromatics / K. Bowal, J. W. Martin, A. J. Misquitta, M. Kraft // *Combustion Science and Technology*. – 2019. – Vol. 191, No. 5–6. – P. 747–765.
106. Formation of nanoparticles in flames; measurement by particle mass spectrometry and numerical simulation / H.-R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, H. Seifert // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16, No. 7. – P. S354–S361.
107. Основы электрогазодинамики дисперсных систем / И. П. Верещагин, В. И. Левитов, Г. З. Мирзабекян, М. М. Пашин. – Москва : Энергия, 1974. – 480 с.
108. Береснев, С. А. Физика атмосферных аэрозолей : курс лекций / С. А. Береснев, В. И. Грязин. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 227 с.
109. Rigopoulos, S. Modelling of soot aerosol dynamics in turbulent flow / S. Rigopoulos // *Flow, Turbulence and Combustion* – 2019. – Vol. 103, No. 3. – P. 565–604.
110. Касаточкин, В. И. Кинетика и механизм гомогенной графитации углерода / В. И. Касаточкин, А. Т. Каверов // *Доклады Академии наук СССР*. – 1957. – Т. 117, № 5. – С. 837–840.
111. Carbon xerogels: nano- and adsorption textures, chemical nature of the surface and gas chromatography properties / V. I. Zheivot, V. V. Molchanov, V. I. Zaikovskii [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – Vol. 130, No. 1–3. – P. 7–13.
112. Electron microscopy investigation of structural transformation of carbon black under influence of high-energy electron beam / M. V. Trenikhin, O. V. Ivashchenko, V. S. Eliseev [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2015. – Vol. 23, No. 9. – P. 801–806.
113. Soot primary particle size dependence on combustion pressure in laminar ethylene diffusion flames / P. H. Joo, B. Gigone, E. A. Griffin [et al.] // *Fuel*. – 2018. – Vol. 220. – P. 464–470.
114. On the effect of pressure on soot nanostructure: a Raman spectroscopy investigation / M. Commodo, A. E. Karataş, G. De Falco [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 219. – P. 13–19.
115. HRTEM evaluation of soot particles produced by the non-premixed combustion of liquid fuels / M. L. Botero, D. Chen, S. González-Calera [et al.] // *Carbon*. – 2016. – Vol. 96. – P. 459–473.
116. Influence of fuel-oxygen content on morphology and nanostructure of soot particles / P. Verma, E. Pickering, M. Jafari [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 205. – P. 206–219.

117. Size and shape distributions of carbon black aggregates by transmission electron microscopy / E. A. Grulke, S. B. Rice, J. C. Xiong [et al.] // *Carbon*. – 2018. – Vol. 130. – P. 822–833.
118. Herd, C. R. Morphology of carbon-black aggregates: fractal *versus* Euclidean geometry / C. R. Herd, G. C. McDonald, W. M. Hess // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1992. – Vol. 65, No. 1. – P. 107–129.
119. Structure and texture of filamentous carbons produced by methane decomposition on Ni and Ni-Cu catalysts / V. B. Fenelonov, A. Yu. Derevyankin, L. G. Okkel [et al.] // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35, No. 8. – P. 1129–1140.
120. Modeling of fishbone-type carbon nanofibers with cone-helix structures / H.-Y. Cheng, Y.-A. Zhu, Z.-J. Sui [et al.] // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50, No. 12. – P. 4359–4372.
121. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon / L. B. Avdeeva, T. V. Reshetenko, Z. R. Ismagilov, V. A. Likholobov // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 228, No. 1–2. – P. 53–63.
122. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers / K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W. I. Milne // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology : 25 Volumes*. Vol. 10 / ed. by H. S. Nalwa. – Valencia : American Scientific Publishers, 2003. – P. 1–22.
123. Coordination chemistry on carbon surfaces / M. R. Axet, O. Dechy-Cabaret, J. Durand [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – Vol. 308, Part 2. – P. 236–345.
124. Open and closed edges of graphene layers / Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris, S. Iijima // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102, No. 1. – Art. no. 015501.
125. Структура полядерных гидроксокомплексов палладия(II), образующихся при щелочном гидролизе его хлоридных комплексов / С. Ю. Троицкий, А. Л. Чувиллин, Д. И. Кочубей [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1995. – № 10. – С. 1901–1905.
126. Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems / E. O. Pentsak, A. S. Kashin, M. V. Polynski [et al.] // *Chemical Science*. – 2015. – Vol. 6, No. 6. – P. 3302–3313.
127. Fenelonov, V. B. Study of catalytic fibrous carbon microporosity by a new gas-chromatographic probe method / V. B. Fenelonov, M. S. Melgunov, N. A. Baronskaya // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1998. – Vol. 63, No. 2. – P. 305–312.
128. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. Сообщение 3. Взаимосвязь субструктурных и адсорбционных свойств углеродных носителей / П. А. Симонов, Э. М. Мороз, В. А. Лихолобов, Г. В. Плаксин // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. – 1990. – № 7. – С. 1478–1483.
129. Freitas, J. C. C. Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) methods applied to the study of carbon materials / J.C.C. Freitas, A. G. Cunha, F. G. Emmerich // *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 31 / ed. by L. R. Radovic. – Boca Raton : CRC Press, 2013. – Ch. 2. – P. 85–170.

130. Origins of sp^3C peaks in C_{1s} X-ray photoelectron spectra of carbon materials / A. Fujimoto, Y. Yamada, M. Koinuma, S. Sato // *Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 88, No. 12. – P. 6110–6114.
131. Țucureanu, V. FTIR spectroscopy for carbon family study / V. Țucureanu, A. Matei, A. M. Avram // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 46, No. 6. – P. 502–520.
132. Bhattarai, B. Amorphous carbon at low densities: an *ab initio* study / B. Bhattarai, D. A. Drabold // *Carbon*. – 2017. – Vol. 115. – P. 532–538.
133. Reactivity of amorphous carbon surfaces: rationalizing the role of structural motifs in functionalization using machine learning / M. A. Caro, A. Aarva, V. L. Deringer [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30, No. 21. – P. 7446–7455.
134. Uncertainty classification and visualization of molecular interfaces / A. Knoll, M. K. Y. Chan, K. C. Lau [et al.] // *International Journal for Uncertainty Quantification*. – 2013. – Vol. 3, No. 2. – P. 157–169.
135. Ray tracing and volume rendering large molecular data on multi-core and many-core architectures / A. Knoll, I. Wald, P. A. Navrátil [et al.] // *UltraVis '13 : Proceedings of the 8th International Workshop on Ultrascale Visualization (Denver, USA, November 17–21, 2013)* / ed. by K.-L. Ma, V. Vishwanath, H. Yu. – New York : Association for Computing Machinery, 2013. – Art. no. 5.
136. Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces / I. Sutherland, E. Sheng, R. H. Bradley, P. K. Freakley // *Journal of Materials Science*. – 1996. – Vol. 31, No. 21. – P. 5651–5655.
137. Kokhanovskaya, O. A. Oxidation of gasified carbon black in the ozone-air medium / O. A. Kokhanovskaya, V. A. Likholobov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2143, No. 1. – Art. no. 020032.
138. Razdyakonova, G. I. Influence of environmental conditions on carbon black oxidation by reactive oxygen intermediates / G. I. Razdyakonova, O. A. Kokhanovskaya, V. A. Likholobov // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 113. – P. 43–50.
139. The application of activated carbon modified by ozone treatment for energy storage / G. Lota, P. Krawczyk, K. Lota [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 20, No. 10. – P. 2857–2864.
140. Ciobanu, M. Chemical and electrochemical studies of carbon black surface by treatment with ozone and nitrogen oxide / M. Ciobanu, A.-M. Lepadatu, S. Asaftei // *Materials Today: Proceedings*. – 2016. – Vol. 3, Suppl. 2. – P. S252–S257.
141. Cataldo, F. Ozone reaction with carbon nanostructures 2: the reaction of ozone with milled graphite and different carbon black grades / F. Cataldo // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 7, No. 4/5. – P. 1446–1454.

142. O'Connor, W. Ozone oxidation of phenanthrene to diphenic acid / W. O'Connor, W. Schmitt, E. Moriconi // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1957. – Vol. 49, No. 10. – P. 1701–1702.
143. Lundstedt, A. Ozonolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in participating solvents / A. Lundstedt, M. J. Webb, H. Grennberg // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7, No. 10. – P. 6152–6159.
144. A computational study of the ozonolysis of phenanthrene / M. H. Almatarneh, E. Al-Shamaileh, Z. M. Ahmad [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2017. – Vol. 132, No. 3. – P. 1149–1156.
145. Frimer, A. A. The reaction of singlet oxygen with olefins: the question of mechanism / A. A. Frimer // *Chemical Reviews*. – 1979. – Vol. 79, No. 5. – P. 359–387.
146. Leach, A. G. Diels – Alder and ene reactions of singlet oxygen, nitroso compounds and triazolinediones: transition states and mechanisms from contemporary theory / A. G. Leach, K. N. Houk // *Chemical Communications*. – 2002. – No. 12. – P. 1243–1255.
147. Elucidation of oxygen chemisorption sites on activated carbons by ^1H DNP for insight into oxygen reduction reactions / X. Liu, J. Gu, J. Wightman, H. C. Dorn // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – Vol. 2, No. 12. – P. 7488–7495.
148. Bandoz, T. J. Surface chemistry of carbon materials / T. J. Bandoz // *Carbon Materials for Catalysis* / ed. by P. Serp, J. L. Figueiredo. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2009. – Ch. 2. – P. 45–92.
149. Pietrzak, R. XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal / R. Pietrzak // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88, No. 10. – P. 1871–1877.
150. Mechanochemical functionalization of carbon black at room temperature / D. Leistenschneider, K. Zürbes, C. Schneidermann [et al.] // *C – Journal of Carbon Research*. – 2018. – Vol. 4, No. 1. – Art. no. 14.
151. Kiciński, W. Sulfur-doped porous carbons: synthesis and applications / W. Kiciński, M. Szala, M. Bystrzejewski // *Carbon*. – 2014. – Vol. 68. – P. 1–32.
152. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons / A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha [et al.] // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46, No. 15. – P. 2113–2123.
153. Studies of phosphorus doped diamond-like carbon films / M.-T. Kuo, P. W. May, A. Gunn [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – Vol. 9, No. 3–6. – P. 1222–1227.
154. Terzyk, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH / A. P. Terzyk // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 177, No. 1. – P. 23–45.

155. Ливингстон, С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон ; перевод с английского П. А. Чельцова-Бebutова под редакцией Р. Н. Щелокова. – Москва : Мир, 1978. – 368 с.
156. Heck, R. F. Palladium Reagents in Organic Syntheses / R. F. Heck. – London : Academic Press, 1985. – 461 p. – (Best Synthetic Methods).
157. Qian, H. Design and synthesis of palladium/graphitic carbon nitride/carbon black hybrids as high-performance catalysts for formic acid and methanol electrooxidation / H. Qian, H. Huang, X. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 275. – P. 734–741.
158. Properties of carbon black-PEDOT composite prepared via in-situ chemical oxidative polymerization / Y. Xie, S.-H. Zhang, H.-Y. Jiang [et al.] // *e-Polymers*. – 2019. – Vol. 19, No. 1. – P. 61–69.
159. Real-time, in situ, atomic scale observation of soot oxidation / P. Toth, D. Jacobsson, M. Ek, H. Wiinikka // *Carbon*. – 2019. – Vol. 145. – P. 149–160.
160. Goel, A. Size analysis of single fullerene molecules by electron microscopy / A. Goel, J. B. Howard, J. B. Vander Sande // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, No. 10. – P. 1907–1915.
161. Влияние термоокислительной обработки частиц технического углерода на их структурные характеристики и электропроводность / В. Ф. Суровикин, А. Г. Шайтанов, Ю. В. Суровикин [и др.] // *Динамика систем, механизмов и машин*. – 2012. – № 3. – С. 234–238.
162. Структура и свойства нанодисперсного глобулярного углерода после термоокислительной обработки водяным паром / Ю. В. Суровикин, А. Г. Шайтанов, В. А. Дроздов [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2014. – Т. 22, № 6. – С. 577–583.
163. In-situ studies of O₂ and O radical oxidation of carbon black using thermogravimetric analysis and environmental transmission electron microscopy / A. Naseri, A. D. Sediako, F. Liu [et al.] // *Carbon*. – 2020. – Vol. 156. – P. 299–308.
164. Mesopore-dominated hollow carbon nanoparticles prepared by simple air oxidation of carbon black for high mass loading supercapacitors / C. Fan, Y. Dong, Y. Liu [et al.] // *Carbon*. – 2020. – Vol. 160. – P. 328–334.
165. Влияние паровой активации на электропроводность нанодисперсного углерода / В. Ф. Суровикин, А. Г. Шайтанов, Н. Н. Леонтьева, В. А. Дроздов // *Химия твёрдого топлива*. – 2009. – № 5. – С. 61–72.
166. Влияние термоокислительной обработки на структуру и электропроводность частиц нанодисперсного технического углерода / Ю. В. Суровикин, А. Г. Шайтанов, В. А. Дроздов [и др.] // *Химия твёрдого топлива*. – 2014. – № 6. – С. 67–78.

167. Изменение структурно-функциональных свойств частиц технического углерода под воздействием термогазохимической модификации / Ю. В. Суловикин, А. Г. Шайтанов, И. В. Резанов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 12. – С. 1646–1653.

168. Структурные трансформации углеродного наноматериала при воздействии высокоэнергетического лазерного излучения / П. Е. Павлюченко, Г. М. Серопян, М. В. Тренихин, В. А. Дроздов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2018. – Т. 62, № 1–2. – С. 171–180.

169. Структурные преобразования технического углерода при воздействии наносекундного лазерного излучения / М. В. Тренихин, О. В. Протасова, Г. М. Серопян, В. А. Дроздов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 1. – С. 109–114.

170. Структурные превращения технического углерода при высокоэнергетическом лазерном и электронном облучении / О. В. Иващенко, М. В. Тренихин, Ю. Г. Кряжев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 9–10. – С. 29–31.

171. Solution plasma synthesis process of carbon nano particles in organic solutions / O. L. Li, J. Kang, K. Urashima, N. Saito // International Journal of Plasma Environmental Science and Technology. – 2013. – Vol. 7, No. 1. – P. 31–36.

172. Saito, N. Solution plasma: a new reaction field for nanomaterials synthesis / N. Saito, M. A. Bratescu, K. Hashimi // Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 57, No. 1. – Art. no. 0102A4.

173. Synthesis of heteroatom-carbon nanosheets by solution plasma processing using *N*-methyl-2-pyrrolidone as precursor / K. Hyun, T. Ueno, O. L. Li, N. Saito // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 9. – P. 6990–6996.

174. Enhanced electrocatalytic stability of platinum nanoparticles supported on sulfur-doped carbon using *in-situ* solution plasma / O. L. Li, Z. Shi, H. Lee, T. Ishizaki // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – Art. no. 12704.

175. Facile *in situ* synthesis of amphiphilic carbon-supported Pt: innovative catalyst preparation for proton exchange membrane fuel cells / M. Tipplook, G. Panomsuwan, Y. Muta, N. Saito // ACS Applied Energy Materials. – 2021. – Vol. 4, No. 6. – P. 5606–5614.

176. Toebe, M. L. Synthesis of supported palladium catalysts / M. L. Toebe, J. A. van Dillen, K. P. de Jong // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 173, No. 1–2. – P. 75–98.

177. Симонов, П. А. Катализаторы Pd/C: изучение физико-химических процессов формирования активного компонента из H_2PdCl_4 : специальность 02.00.15 «Химическая кинетика и катализ» : диссертация кандидата хим. наук / Симонов Павел Анатольевич ; Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 2000. – 159 с.

178. A review of preparation methods for supported metal catalysts / B. A. T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan [et al.] // *Advances in Catalysis*. Vol. 61 / ed. by C. S. Song. – Cambridge : Elsevier, 2017. – Ch. 1. – P. 1–35.

179. Mäki-Arvela, P. Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size / P. Mäki-Arvela, D. Yu. Murzin // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 451. – P. 251–281.

180. Стайлз, Э. Б. Носители и нанесённые катализаторы. Теория и практика / Э. Б. Стайлз ; перевод с английского Л. А. Абрамовой, А. В. Кучерова под общей редакцией А. А. Слинкина. – Москва : Химия, 1991. – 240 с.

181. Семиколенов, В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» / В. А. Семиколенов // *Успехи химии*. – 1992. – Т. 61, № 2. – С. 320–331.

182. Симонов, П. А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне / П. А. Симонов, С. Ю. Троицкий, В. А. Лихолобов // *Кинетика и катализ*. – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 281–297.

183. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 140–153.

184. Реакционная способность комплексов палладия(II) на поверхности углеродного носителя по отношению к молекулярному водороду / А. С. Беренблюм, Х. А. Аль-Вадхав, О. Н. Шишилов [и др.] // *Координационная химия*. – 2011. – Т. 37, № 6. – С. 458–460.

185. Кинетика и механизм восстановления ацетата палладия(II) водородом на поверхности углеродного носителя / А. С. Беренблюм, Х. А. Аль-Вадхав, Е. А. Кацман, В. Р. Флид // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 305–313.

186. Al-Wadhaf, H. A. Activity and selectivity of carbon supported palladium catalysts prepared from bis(η^3 -allyl)palladium complexes in phenylacetylene hydrogenation / H. A. Al-Wadhaf, V. M. Karpov, E. A. Katsman // *Catalysis Communications*. – 2018. – Vol. 116. – P. 67–71.

187. Пахомов, Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н. А. Пахомов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.

188. Авторское свидетельство № 1270939А1 СССР, МПК В01J 23/44, В01J 37/02, С07С 61/08, С07С 51/36. Способ получения катализатора для гидрирования бензойной кислоты в циклогексанкарбоновую кислоту : № 3847326/04 : заявл. 31.10.1984 : опубл. 20.07.1997 / Симонов П. А., Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Троицкий С. Ю., Акимов В. М., Чистяков С. И., Романенко А. В., Никитин В. Е., Плаксин Г. В., Сурувикин В. Ф. ; заявители Институт катализа СО АН СССР, Специальное конструкторско-технологическое бюро катализаторов, Всесоюзный научно-исследовательский институт технического углерода. – 4 с.

189. Троицкий, С. Ю. Полиядерные гидроксокомплексы палладия, рутения и платины: синтез, состав, структура, применение в процессах приготовления катализаторов : специальность 02.00.15 «Катализ» : автореферат дис. ... канд. хим. наук / Троицкий Сергей Юрьевич ; Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 2008. – 19 с. – Место защиты: Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

190. Patent Nr. 342094C Deutsches Reich, IPC B01J 21/08, B01J 35/00, B01J 37/02, B01J 21/18. Verfahren zur Herstellung eines hochwirksamen Katalysators : Nr. 342094DD : Anmeldetag 21.06.1919 : Ausgegeben 13.10.1921 / Kultz E., Roth K. ; Anmelder E. Merck, Chemische Fabrik. – 5 S.

191. Guerra, J. Hybrid materials based on Pd nanoparticles on carbon nanostructures for environmentally benign C–C coupling chemistry / J. Guerra, M. A. Herrero // *Nanoscale*. – 2010. – Vol. 2, No. 8. – P. 1390–1400.

192. Balanta, A. Pd nanoparticles for C–C coupling reactions / A. Balanta, C. Godard, C. Claver // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40, No. 10. – P. 4973–4985.

193. Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches / J. A. Delgado, O. Benkirane, C. Claver [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46, No. 37. – P. 12381–12403.

194. BASF NanoSelect™ technology: innovative supported Pd- and Pt-based catalysts for selective hydrogenation reactions / P. T. Witte, P. H. Berben, S. Boland [et al.] // *Topics in Catalysis*. – 2012. – Vol. 55, No. 7–10. – P. 505–511.

195. Кинетика реакций замещения лигандов в комплексных соединениях платиновых металлов и золота : справочник / Б. И. Пещевицкий, А. В. Беляев, Р. Л. Щекочихина, Г. Л. Мальчиков. – Новосибирск : Наука, 1974. – 688 с.

196. Басоло, Ф. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе / Ф. Басоло, Р. Пирсон ; перевод с английского И. Н. Марова, О. М. Петрухина под редакцией А. Н. Ермакова. – Москва : Мир, 1971. – 592 с.

197. Griffith, W. P. Pd Palladium / W. P. Griffith, S. D. Robinson, K. Swars. – Berlin : Springer-Verlag, 1989. – 355 p. – (Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry ; Suppl. Vol. B2. Palladium Compounds).

198. *Inorganic Chemistry* / B. Sahoo, N. C. Nayak, A. Samantaray, P. K. Pujapanda. – New Delhi : PHI Learning, 2012. – 1036 p.

199. Podborska, A. Spectroscopic and theoretical analysis of Pd²⁺–Cl[–]–H₂O system / A. Podborska, M. Wojnicki // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – Vol. 1128. – P. 117–122.

200. Cruywagen, J. J. Complexation of palladium(II) with chloride and hydroxide / J. J. Cruywagen, R. J. Kriek // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2007. – Vol. 60, No. 4. – P. 439–447.

201. Vanýsek, P. Electrochemical series / P. Vanýsek // *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / ed. by W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno. – 95th ed. – Boca Raton : CRC Press, 2014. – P. 5-80–5-89.
202. Bratsch, S. G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K / S. G. Bratsch // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1989. – Vol. 18, No. 1. – P. 1–21.
203. Boily, J.-F. Palladium(II) chloride complexation: spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 5 to 125°C and theoretical insight into Pd-Cl and Pd-OH₂ interactions / J.-F. Boily, T. M. Seward // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69, No. 15. – P. 3773–3789.
204. Structures of polynuclear complexes of palladium(II) and platinum(II) formed by slow hydrolysis in acidic aqueous solution / N. Torapava, L. I. Elding, H. Mändar [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42, No. 21. – P. 7755–7760.
205. Modeling platinum group metal complexes in aqueous solution / A. Lienke, G. Klatt, D. J. Robinson [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – Vol. 40, No. 10. – P. 2352–2357.
206. Geometric hydration shells for anionic platinum group metal chloro complexes / K. J. Naidoo, G. Klatt, K. R. Koch, D. J. Robinson // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – Vol. 41, No. 7. – P. 1845–1849.
207. Matthews, R. P. Using solvent binding and dielectric friction to interpret the hydration behavior of complex anions / R. P. Matthews, G. A. Venter, K. J. Naidoo // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Vol. 115, No. 5. – P. 1045–1055.
208. Structure and dynamics of the hydrated palladium(II) ion in aqueous solution A QMCF MD simulation and EXAFS spectroscopic study / T. S. Hofer, B. R. Randolph, S. A. A. Shah [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – Vol. 445, No. 4–6. – P. 193–197.
209. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage / H. Shao, Y.-C. Wu, Z. Lin [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49, No. 10. – P. 3005–3039.
210. Bourikas, K. The role of the liquid-solid interface in the preparation of supported catalysts / K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 2006. – Vol. 48, No. 4. – P. 363–444.
211. Nguyen, V. T. A new molecular model for water adsorption on graphitized carbon black / V. T. Nguyen, D. D. Do, D. Nicholson // *Carbon*. – 2014. – Vol. 66. – P. 629–636.
212. Temperature dependence of water adsorption on highly graphitized carbon black and highly ordered mesoporous carbon / T. Horikawa, S. Tan, D. D. Do [et al.] // *Carbon*. – 2017. – Vol. 124. – P. 271–280.

213. Sarkisov, L. Molecular simulation and experiments of water adsorption in a high surface area activated carbon: hysteresis, scanning curves and spatial organization of water clusters / L. Sarkisov, A. Centineo, S. Brandani // *Carbon*. – 2017. – Vol. 118. – P. 127–138.

214. Computational study of the effect of functional groups on water adsorption in mesoporous carbons: implications for gas adsorption / X. Peng, J. M. Vicent-Luna, S. K. Jain [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – Vol. 2, No. 11. – P. 7103–7113.

215. Hydrogen chloride adsorption on large defective PAHs modeling soot surfaces and influence on water trapping: a DFT and AIMD study / B. Radola, L. Martin-Gondre, S. Picaud [et al.] // *Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 523. – P. 18–27.

216. Water in porous carbons / J. K. Brennan, T. J. Bandosz, K. T. Thomson, K. E. Gubbins // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 187–188. – P. 539–568.

217. Water adsorption on carbon - a review / L. Liu, S. Tan, T. Horikawa [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 250. – P. 64–78.

218. Brennan, J. K. Adsorption of water in activated carbons: effects of pore blocking and connectivity / J. K. Brennan, K. T. Thomson, K. E. Gubbins // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18, No. 14. – P. 5438–5447.

219. Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two-site model of a carbon surface / P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, A. J. Estevão Candeias, J. P. Prates Ramalho // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1995. – Vol. 91, No. 14. – P. 2179–2184.

220. Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites / M. A. Fraga, E. Jordão, M. J. Mendes [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 209, No. 2. – P. 355–364.

221. The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet / W. Yuan, Y. Zhou, Y. Li [et al.] // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – Art. no. 2248.

222. Probing Pd–carbon interaction in Pd/C catalysts by EXAFS / S. D. Lin, Y.-H. Hsu, P.-H. Jen, J.-F. Lee // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 238, No. 1–2. – P. 88–95.

223. Wojnicki, M. Spectrophotometric analysis of the kinetic of Pd(II) chloride complex ions sorption process from diluted aqua solutions using commercially available activated carbon / M. Wojnicki // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2017. – Vol. 62, No. 4. – P. 2405–2411.

224. Palladium(II) chloride complex ion recovery from aqueous solutions using adsorption on activated carbon / M. Wojnicki, R. P. Socha, Z. Pędzich [et al.] // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2018. – Vol. 63, No. 3. – P. 702–711.

225. Wojnicki, M. Kinetic modeling of the adsorption process of Pd(II) complex ions onto activated carbon / M. Wojnicki, K. Fitzner // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2018. – Vol. 124, No. 2. – P. 453–468.

226. On the nature of the interaction of H_2PdCl_4 with the surface of graphite-like carbon materials // P. A. Simonov, A. V. Romanenko, I. P. Prosvirin [et al.] // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35, No. 1. – P. 73–82.

227. Electrochemical behaviour of quasi-graphitic carbons at formation of supported noble metal catalysts / P. A. Simonov, A. V. Romanenko, I. P. Prosvirin [et al.] // *Preparation of Catalysts VII: Proceedings of the 7th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain-la-Neuve, Belgium, September 1–4, 1998* / ed. by B. Delmon, P. A. Jacobs, R. Maggi [et al.]. – Amsterdam : Elsevier Science, 1998. – P. 15–30. – (Studies in Surface Science and Catalysis ; Vol. 118).

228. Pd-clusters on carbon: Structure of adsorbed $PdCl_2$ clusters and interaction with matrix / E. M. Moroz, P. A. Simonov, S. V. Bogdanov, A. L. Chuvilin // *Materials Science Forum*. – 2000. – Vol. 321–324. – P. 1074–1077.

229. Simonov, P. A. Physicochemical aspects of preparation of carbon-supported noble metal catalysts / P. A. Simonov, V. A. Likholobov // *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces* / ed. by A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas. – New York : Marcel Dekker, 2003. – Ch. 12. – P. 409–454.

230. Шешин, Е. П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов / Е. П. Шешин. – Москва : Изд-во МФТИ, 2001. – 288 с.

231. Reiss, H. The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate / H. Reiss, A. Heller // *Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – Vol. 89, No. 20. – P. 4207–4213.

232. Bifunctional nanocatalyst based on three-dimensional carbon nanotube-graphene hydrogel supported Pd nanoparticles: one-pot synthesis and its catalytic properties / Z. Zhang, T. Sun, C. Chen [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6, No. 23. – P. 21035–21040.

233. Graphdiyne oxides as excellent substrate for electroless deposition of Pd clusters with high catalytic activity / H. Qi, P. Yu, Y. Wang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, No. 16. – P. 5260–5263.

234. The effect of surface functional groups on the performance of graphite powders used as electrodes / L. S. Oliveira, J. F. G. Alba, V. L. Silva [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 818. – P. 106–113.

235. Lubert, K.-H. Electrode reactions of palladium(II) in chloride solution at carbon paste electrodes modified with derivatives of *N*-benzoylthiourea / K.-H. Lubert, M. Guttmann, L. Beyer // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2002. – Vol. 6, No. 8. – P. 545–552.

236. Conant, J. B. Reduction potentials of quinones. II. The potentials of certain derivatives of benzoquinone, naphthoquinone and anthraquinone / J. B. Conant, L. F. Fieser // Journal of the American Chemical Society. – 1924. – Vol. 46, No. 8. – P. 1858–1881.

237. Guin, P. S. Electrochemical reduction of quinones in different media: a review / P. S. Guin, S. Das, P. C. Mandal // International Journal of Electrochemistry. – 2011. – Vol. 2011. – Art. no. 816202.

238. Review: Coordination chemistry of *o*-quinone complexes / B. I. Kharisov, M. A. Méndez-Rojas, A. D. Garnovskii [et al.] // Journal of Coordination Chemistry. – 2002. – Vol. 55, No. 7. – P. 745–770.

239. Identifying quinone-like species on the surface of graphitic carbon and multi-walled carbon nanotubes using reactions with 2,4-dinitrophenylhydrazine to provide a voltammetric fingerprint / C. A. Thorogood, G. G. Wildgoose, J. H. Jones, R. G. Compton // New Journal of Chemistry. – 2007. – Vol. 31, No. 6. – P. 958–965.

240. Brousse, T. Grafting of quinones on carbons as active electrode materials in electrochemical capacitors / T. Brousse, C. Cougnon, D. Bélanger // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2018. – Vol. 29, No. 5. – P. 989–997.

241. Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H₂O₂ / G.-F. Han, F. Li, W. Zou [et al.] // Nature Communications. – 2020. – Vol. 11. – Art. no. 2209.

242. Organic quinones towards advanced electrochemical energy storage: recent advances and challenges / C. Han, H. Li, R. Shi [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7, No. 41. – P. 23378–23415.

243. Quinone/ester-based oxygen functional group-incorporated full carbon Li-ion capacitor for enhanced performance / P. Cai, K. Zou, G. Zou [et al.] // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12, No. 6. – P. 3677–3685.

244. Зиатдинов, А. М. Структура и свойства нанографитов и их соединений / А. М. Зиатдинов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 5–11.

245. Зиатдинов, А. М. Нанографены и нанографиты: синтез, структура и электронные свойства / А. М. Зиатдинов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2006. – № 5 (129). – С. 57–64.

246. Spontaneous formation of metallic nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): an *ab initio* and experimental study / M. F. Juarez, S. Fuentes, G. J. Soldano [et al.] // Faraday Discussions. – 2014. – Vol. 172. – P. 327–347.

247. Dyatkin, B. Effects of structural disorder and surface chemistry on electric conductivity and capacitance of porous carbon electrodes / B. Dyatkin, Y. Gogotsi // *Faraday Discussions*. – 2014. – Vol. 172. – P. 139–162.

248. Sharma, R. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy / R. Sharma, N. Chadha, P. Saini // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2017. – Vol. 55, No. 9. – P. 625–629.

249. Impact of nano-morphology, lattice defects and conductivity on the performance of graphene based electrochemical biosensors / T. Tite, E. A. Chiticaru, J. S. Burns, M. Ioniță // *Journal of Nanobiotechnology*. – 2019. – Vol. 17, No. 1. – Art. no. 101.

250. Selective growth of a discontinuous subnanometer Pd film on carbon defects for Li–O₂ batteries / T. Zhang, B. Zou, X. Bi [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4, No. 12. – P. 2782–2786.

251. Романенко, А. В. Углеродные материалы и их физико-химические свойства / А. В. Романенко, П. А. Симонов // *Промышленный катализ в лекциях. Вып. 7 / под общей редакцией А. С. Носкова*. – Москва : Калвис, 2007. – С. 7–110.

252. Simonov, P. A. New approaches for studying heterogeneity of carbon surfaces : Presentation at the 4th International Symposium on Carbon for Catalysis “CarboCat IV” (China, Dalian, November 7–10, 2010) // *ResearchGate : social network*. 49 slides. – URL: <https://www.researchgate.net/publication/332698350> (date of request: 15.01.2023).

253. Supramolecular aggregation of Pd₆Cl₁₂, a cluster of comparable size to a fullerene, with aromatic donors and with C₆₀ / M. M. Olmstead, A. S. Ginwalla, B. C. Noll [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – Vol. 118, No. 33. – P. 7737–7745.

254. Spisak, S. N. Palladium π-adduct of corannulene / S. N. Spisak, A. S. Filatov, M. A. Petrukhina // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2011. – Vol. 696, No. 6. – P. 1228–1231.

255. Murahashi, T. Perylene-tetrapalladium sandwich complexes / T. Murahashi, T. Uemura, H. Kurosawa // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125, No. 28. – P. 8436–8437.

256. Моисеев, И. И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов / И. И. Моисеев ; ответственный редактор Я. К. Сыркин. – Москва : Наука, 1970. – 240 с.

257. Douglas, B. E. Coordination compounds of metal ions with olefins and olefin-like substances / B. E. Douglas // *The Chemistry of the Coordination Compounds / ed. by J. C. Bailar, Jr., D. H. Busch*. – New York : Reinhold Publishing, 1956. – Ch. 15. – P. 487–508. – (ACS Monograph Series).

258. Werner, H. Landmarks in Organo-Transition Metal Chemistry: A Personal View / H. Werner. – New York : Springer Science + Business Media, 2009. – 348 p. – (Profiles in Inorganic Chemistry).

259. Шубочкин, Л. К. Термография координационных соединений платиновых металлов / Л. К. Шубочкин // Химия платиновых и тяжёлых металлов: чтения имени академика И. И. Черняева / под редакцией Р. Н. Щелокова. – Москва : Наука, 1975. – С. 90–109. – (Проблемы координационной химии).

260. Coalescence-induced crystallisation wave in Pd nanoparticles / P. Grammatikopoulos, C. Cassidy, V. Singh, M. Sowwan // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. – Art. no. 5779.

261. Halpern, J. Catalytic activation of hydrogen in aqueous solution by the chloropalladate(II) ion / J. Halpern, J. F. Harrod, P. E. Potter // Canadian Journal of Chemistry. – 1959. – Vol. 37, No. 9. – P. 1446–1450.

262. Электронное строение и реакционная способность соединений палладия / О. В. Гриценко, А. А. Багатурьянц, И. И. Моисеев, В. Б. Казанский // Успехи химии. – 1985. – Т. 54, № 12. – С. 1945–1970.

263. Brothers, P. J. Heterolytic activation of hydrogen by transition metal complexes / P. J. Brothers // Progress in Inorganic Chemistry. Vol. 28 / ed. by S. J. Lippard. – New York : John Wiley & Sons, 1981. – P. 1–61.

264. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ : учебное пособие для вузов / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – 3-е изд., испр. – Москва : Химия, 2000. – 480 с.

265. Blokhina, M. L. Production of fine palladium powders by the hydrogen reduction of palladium hydroxide (II) / M. L. Blokhina, I. I. Smirnov, A. I. Blokhin // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1989. – Vol. 28, No. 7. – P. 505–507.

266. Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts / G. Neri, M. G. Musolino, C. Milone [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 208, No. 1–2. – P. 307–316.

267. Palladium catalysts on activated carbon supports. Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface / M. Gurrath, T. Kuretzky, H. P. Boehm [et al.] // Carbon. – 2000. – Vol. 38, No. 8. – P. 1241–1255.

268. Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells / G. F. Alvarez, M. Mamlouk, S. M. S. Kumar, K. Scott // Journal of Applied Electrochemistry. – 2011. – Vol. 41, No. 8. – P. 925–937.

269. Solvent effects on preparation of Pd-based catalysts: influence on properties of palladium and its catalytic activity for benzyl alcohol oxidation / F. Wang, G. Hao, Y. Guo [et al.] // *Open Journal of Metal*. – 2017. – Vol. 7, No. 4. – P. 59–68.

270. Efremenko, I. Carbon-supported palladium catalysts. Molecular orbital study / I. Efremenko, M. Sheintuch // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 214, No. 1. – P. 53–67.

271. Hydrogen adsorption on palladium dimer decorated graphene: a bonding study / I. López-Corral, E. Germán, A. Juan [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, No. 8. – P. 6653–6665.

272. Graphene-supported small transition-metal clusters: a density functional theory investigation within van der Waals corrections / C. R. C. Rêgo, P. Tereshchuk, L. N. Oliveira, J. L. F. Da Silva // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 95, No. 23. – Art. no. 235422.

273. Prasomsri, T. Anchoring Pd nanoclusters onto pristine and functionalized single-wall carbon nanotubes: a combined DFT and experimental study / T. Prasomsri, D. Shi, D. E. Resasco // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Vol. 497, No. 1–3. – P. 103–107.

274. Duca, D. Theoretical study of palladium cluster structures on carbonaceous supports / D. Duca, F. Ferrante, G. La Manna // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, No. 14. – P. 5402–5408.

275. Experimental and theoretical investigation on the interaction between palladium nanoparticles and functionalized carbon nanotubes for Heck synthesis / W. Sun, Z. Liu, C. Jiang [et al.] // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 212. – P. 206–214.

276. Kochubey, D. I. Evidence for atomically dispersed Pd in catalysts supported on carbon nanofibers / D. I. Kochubey, V. V. Chesnokov, S. E. Malykhin // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50, No. 8. – P. 2782–2787.

277. Chemisorption–XRD particle size discrepancy of carbon supported palladium: carbon decoration of Pd? / J. M. M. Tengco, Y. K. Lugo-José, J. R. Monnier, J. R. Regalbuto // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 246. – P. 9–14.

278. Zhang, B. Probing the metal–support interaction in carbon-supported catalysts by using electron microscopy / B. Zhang, D. S. Su // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 7, No. 22. – P. 3639–3645.

279. Time-resolved formation and operation maps of Pd catalysts suggest a key role of single atom centers in cross-coupling / A. S. Galushko, D. A. Boiko, E. O. Pentsak [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – Vol. 145, No. 16. – P. 9092–9103.

280. ¹²⁹Xe NMR study of carbonaceous materials: effects of surface chemistry and nanotexture / P. A. Simonov, S. V. Filimonova, G. N. Kryukova [et al.] // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, No. 4. – P. 591–600.

281. Schröder, A. Charakterisierung verschiedener Rußtypen durch systematische statische Gasadsorption: Energetische Heterogenität und Fraktalität der Partikeloberfläche : Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften / Schröder Andreas ; Universität Hannover. – Hannover, 2000. – 177 S.

282. Energetic surface heterogeneity of carbon black / A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Heidberg // *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*. – 2001. – Bd. 54, Nr. 5. – S. 260–266.

283. Surface energy distribution of carbon black measured by static gas adsorption / A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Heidberg // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, No. 2. – P. 207–210.

284. Schröder, A. Characterisation of surface activity of carbon black and its relation to polymer-filler interaction / A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2007. – Vol. 292, No. 8. – P. 885–916.

285. Surface structure of carbon black and reinforcement / D. Göritz, H. Raab, J. Fröhlich, P. G. Maier // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1999. – Vol. 72, No. 5. – P. 929–945.

286. Energy site distribution of carbon black surfaces by inverse gas chromatography at finite concentration conditions / J. B. Donnet, E. Custodéro, T. K. Wang, G. Hennebert // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, No. 2. – P. 163–167.

287. Lapra, A. Characterization of surface organization of carbon blacks by nitrogen adsorption / A. Lapra, E. Custodero, N. Simon // *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*. – 2004. – Bd. 57, Nr. 1–2. – S. 52–54.

288. High resolution N₂ adsorption isotherms by graphitized carbon black and nongraphitized carbon black – α_s -curves, adsorption enthalpies and entropies / K. Nakai, M. Yoshida, J. Sonoda [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 351, No. 2. – P. 507–514.

289. Zeng, Y. Existence of ultrafine crevices and functional groups along the edge surfaces of graphitized thermal carbon black / Y. Zeng, D. D. Do, D. Nicholson // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31, No. 14. – P. 4196–4204.

290. Palladium-catalyzed selective hydrogenation of nitroarenes: influence of platinum and iron on activity, particle morphology and formation of β -palladium hydride / K. Möbus, E. Grünwald, S. D. Wieland [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 311. – P. 153–160.

291. The effect of particle size, morphology and support on the formation of palladium hydride in commercial catalysts / S. F. Parker, H. C. Walker, S. K. Callear [et al.] // *Chemical Science*. – 2019. – Vol. 10, No. 2. – P. 480–489.

292. Ellis, C. Hydrogenation of Organic Substances, Including Fats and Fuels / C. Ellis. – 3rd ed. – New York : D. Van Nostrand Company, 1930. – 986 p.

293. Saytzeff, M. Ueber die Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen / M. Saytzeff // *Journal für praktische Chemie*. – 1873. – Bd. 6, Nr. 3. – S. 128–135.

294. Орлов, Е. И. Синтез этилена из окиси углерода и водорода при посредстве никкелевого и палладиевого контакта / Е. И. Орлов // *Журнал Русского физико-химического общества. Часть химическая. Отдел 1*. – 1908. – Т. 40, № 8. – С. 1588–1590.

295. Verona-Rinati, G. La produzione industriale dei grassi idrogenati / G. Verona-Rinati // *Annali di chimica applicata*. – 1914. – vol. 2, n. 1–2. – p. 99–105.

296. Thiele, E. Über vollständig hydrierte Fette. Über Phenyl-1-äthanol-1-amin-2 und verwandte Verbindungen : Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde / Thiele Ernst ; Georg-August-Universität zu Göttingen. – Göttingen, 1914. – 51 S.

297. Mannich, C. Ueber Phenyl-1-äthanol-1-amin-2 und verwandte Verbindungen / C. Mannich, E. Thiele // *Archiv der Pharmazie*. – 1915. – Bd. 253. – S. 181–195.

298. Mannich, C. Über vollständig hydrierte Fette / C. Mannich, E. Thiele // *Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft*. – 1916. – Bd. 26, Nr. 2. – S. 36–48.

299. Boudart, M. Catalysis by supported metals / M. Boudart // *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Vol. 20 / ed. by D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz. – New York : Academic Press, 1969. – P. 153–166.

300. van Santen, R. A. Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships / R. A. van Santen // *Accounts of Chemical Research*. – 2009. – Vol. 42, No. 1. – P. 57–66.

301. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future / M. Sankar, N. Dimitratos, P. J. Miedziak [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41, No. 24. – P. 8099–8139.

302. Singh, A. K. Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles / A. K. Singh, Q. Xu // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5, No. 3. – P. 652–676.

303. Reactivity and catalysis by nanoalloys / F. Negreiros, L. Sementa, G. Barcaro [et al.] // *Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications* / ed. by F. Calvo. – 2nd ed. – Amsterdam : Elsevier, 2020. – Ch. 8. – P. 267–345.

304. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов / О. Г. Эллерт, М. В. Цодиков, С. А. Николаев, В. М. Новоторцев // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83, № 8. – С. 718–732.

305. Nowicka, E. Designing Pd-based supported bimetallic catalysts for environmental applications / E. Nowicka, M. Sankar // *Journal of Zhejiang University Science A: Applied Physics & Engineering*. – 2018. – Vol. 19, No. 1. – P. 5–20.

306. Hydrogenation in the vitamins and fine chemicals industry – an overview / W. Bonrath, J. Medlock, J. Schütz [et al.] // Hydrogenation / ed. by I. Karamé. – Rijeka : InTech, 2012. – Ch. 3. – P. 69–90.

307. Bond, G. C. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons / G. C. Bond. – New York : Springer Science + Business Media, 2005. – 666 p. – (Fundamental and Applied Catalysis).

308. Molnár, Á. Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereoselectivity / Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 173, No. 1–2. – P. 185–221.

309. Grabovskii, S. A. Heterogeneous palladium catalysts in the hydrogenation of the carbon-carbon double bond / S. A. Grabovskii, T. I. Akchurin, V. A. Dokichev // Current Organic Chemistry. – 2021. – Vol. 25, No. 2. – P. 315–329.

310. Патент № 2459793С1 Российская Федерация, МПК С07С 13/47 (2006.01), С07С 13/54 (2006.01), С07С 13/547 (2006.01), С07С 5/03 (2006.01), С07С 5/05 (2006.01), В01J 23/40 (2006.01), В81В 1/00 (2006.01). Способ получения дициклопентена (трицикло-[5.2.1.0^{2,6}]децена-3) : № 2011128499/04 : заявл. 08.07.2011 : опубл. 27.08.2012 / Антонова Т. Н., Абрамов И. А., Захарова Г. Б., Абрамов И. Г., Платонова Ю. А., Верещагина Н. В. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ярославский государственный технический университет». – 5 с.

311. Закономерности образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена / Н. В. Верещагина, Т. Н. Антонова, А. А. Ильин, Ж. В. Чиркова // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 1. – С. 46–51.

312. Ушаков, Н. В. Селективное гидрирование дициклопентадиена (обзор) / Н. В. Ушаков // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 2. – С. 155–163.

313. Patent No. 3400164A The United States of America, IPC C07C 13/275, C07C 5/05. Selective hydrogenation of cyclododecatriene to cyclododecene : No. 562780 : filed 05.07.1966 : published 03.09.1968 / McAlister C. G. ; assignee Columbian Carbon Company. – 8 p.

314. The influence of textural and structural properties of Pd/carbon on the hydrogenation of *cis,trans,trans*-1,5,9-cyclododecatriene / A. Cabiac, G. Delahay, R. Durand [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 318. – P. 17–21.

315. Hydrogenation of vegetable oils over Pd on nanocomposite carbon catalysts / I. L. Simakova, O. A. Simakova, A. V. Romanenko, D. Yu. Murzin // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Vol. 47, No. 19. – P. 7219–7225.

316. Патент № 2456339С2 Российская Федерация, МПК С11С 3/12 (2006.01), В01J 23/44 (2006.01), В01J 35/04 (2006.01), В01J 32/00 (2006.01). Способ гидрирования растительных масел и дистиллированных жирных кислот : № 2006144824/04 : заявл. 18.12.2006 : опубл. 20.07.2012 /

Симакова И. Л., Романенко А. В., Пармон В. Н. ; заявители ОАО «Нэфис Косметикс», Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН. – 11 с.

317. Разработка палладиевых катализаторов на углеродных носителях семейства Сибунит для процессов гидрирования растительных масел / А. В. Романенко, И. Н. Воропаев, Р. М. Абдуллина, В. А. Чумаченко // Химия твёрдого топлива. – 2014. – № 6. – С. 33–39.

318. Влияние природы носителей и дисперсности палладия на его активность и селективность в реакции гидрирования подсолнечного масла / А. В. Романенко, П. А. Симонов, М. А. Кулагина [и др.] // Катализ в промышленности. – 2023. – Т. 23, № 2. – С. 34–47.

319. Patent WO 2004/007413A1 Weltorganisation für geistiges Eigentum, IPC C07C 45/62, C07C 49/04. Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrogeranylaceton : Nr. PCT/EP2003/007600 : Anmeldetag 14.07.2003 : Ausgegeben 22.01.2004 / Göbbel H.-G., Kaibel G., Miller C., Dobler W., Dirnsteiner T., Hahn T., Breuer K., Aquila W. ; Anmelder BASF AG. – 9 S.

320. Patent WO 02/20442A1 Weltorganisation für geistiges Eigentum, IPC C07C 5/02, C07D 495/04. Verfahren zur Hydrierung von C-C-Doppelbindungen : Nr. PCT/EP01/09203 : Anmeldetag 09.08.2000 : Ausgegeben 14.03.2002 / Lehmann S., Koppe T. ; Anmelder Merck Patent GmbH. – 12 S.

321. “Save money” during hydrogenation reactions by exploiting the superior performance of Pd-NPs deposited on carbon black by magnetron sputtering / M. Ali, G. Abarca, D. Eberhardt [et al.] // Tetrahedron. – 2017. – Vol. 73, No. 38. – P. 5593–5598.

322. Protection of industrially-relevant Pd/C catalysts for cyclohexene hydrogenation: effect of a siliceous coating on the thermal treatment of covered catalysts / V. Dubois, D. Desmecht, L. Rkiouak [et al.] // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Vol. 126, No. 1. – P. 399–415.

323. Effect of preparation method for Pd/C catalysts on Pd characterization and their catalytic activity / J. S. Kim, S.-S. Hong, J. H. Kim, M. S. Lee // Gong'eob hwahag = Applied Chemistry for Engineering. – 2015. – Vol. 26, No. 5. – P. 575–580.

324. Pd supported on the acid functionalized carbon black for the hydrogenation of cyclohexene: effect of carbon properties on the Pd dispersion / J. S. Kim, J. H. Baek, Y. B. Ryu [et al.] // ISCRE 24 : Proceedings of the 24th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (Minneapolis, USA, June 12–15, 2016). – Minneapolis : ISCRE, 2016. – Art. no. 75.

325. Effect of carbon pre-treatment on Pd dispersion in synthesis of Pd/C catalyst / J. S. Kim, J. H. Baek, M. H. Kim [et al.] // Materials Science Forum. – 2015. – Vol. 804. – P. 149–152.

326. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts / P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Yu. Murzin // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 292. – P. 1–49.

327. Steinfeldt, N. Reduction of aldehydes / N. Steinfeldt, K. Junge // *Catalytic Reduction in Organic Synthesis : 2 Volumes. Vol. 2* / ed. by J. G. de Vries. – Stuttgart : Georg Thieme, 2018. – Ch. 2.1. – P. 7–45. – (Science of Synthesis ; Vol. 2017/6).

328. Louis, C. Selective hydrogenation of polyunsaturated hydrocarbons and unsaturated aldehydes over bimetallic catalysts / C. Louis, L. Delannoy // *Advances in Catalysis. Vol. 64* / ed. by C. S. Song. – Cambridge : Elsevier, 2019. – Ch. 1. – P. 1–88.

329. Selective hydrogenation over supported metal catalysts: from nanoparticles to single atoms / L. Zhang, M. Zhou, A. Wang, T. Zhang // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, No. 2. – P. 683–733.

330. Recent progress in chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol over nanomaterials / Y. Yuan, S. Yao, M. Wang [et al.] // *Current Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 17, No. 4. – P. 400–413.

331. Recent advances in selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported metal-based catalysts / X. Wang, X. Liang, P. Geng, Q. Li // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10, No. 4. – P. 2395–2412.

332. Lan, X. Highly selective catalysts for the hydrogenation of unsaturated aldehydes: a review / X. Lan, T. Wang // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10, No. 4. – P. 2764–2790.

333. Guidelines to achieving high selectivity for the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes with bimetallic and dilute alloy catalysts: a review / M. Luneau, J. S. Lim, D. A. Patel [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, No. 23. – P. 12834–12872.

334. Surburg, H. *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses* / H. Surburg, J. Panten. – 5th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2006. – 318 p.

335. Бельский, И. Ф. Катализ в химии фурана / И. Ф. Бельский, В. М. Шостаковский. – Москва : Наука, 1972. – 230 с.

336. Контактные реакции фурановых соединений / М. В. Шиманская, Ж. Г. Юсковец, В. В. Стонкус [и др.] ; под редакцией М. В. Шиманской. – Рига : Зинатне, 1985. – 301 с.

337. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels / R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9, No. 4. – P. 1144–1189.

338. Li, X. Furfural: a promising platform compound for sustainable production of C_4 and C_5 chemicals / X. Li, P. Jia, T. Wang // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6, No. 11. – P. 7621–7640.

339. 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.

340. Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural / Y. Wang, D. Zhao, D. Rodríguez-Padrón, C. Len // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9, No. 10. – Art. no. 796.

341. A simple method for preparing highly active palladium catalysts loaded on various carbon supports for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions / T. Harada, S. Ikeda, M. Miyazaki [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 268, No. 1–2. – P. 59–64.

342. Hydrogenation of cinnamaldehyde in the presence of PdAu/C catalysts prepared by the reverse “water-in-oil” microemulsion method / T. Szumelda, A. Drelinkiewicz, R. Kosydar, J. Gurgul // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 487. – P. 1–15.

343. Self-limiting growth of ligand-free ultrasmall bimetallic nanoparticles on carbon through under temperature reduction for highly efficient methanol electrooxidation and selective hydrogenation / M. Hu, L. Jin, Y. Zhu [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – Vol. 264. – Art. no. 118553.

344. Electrostatically mediated selectivity of Pd nanocatalyst via rectifying contact with semiconductor: replace ligands with light / T.-J. Zhao, W.-J. Feng, J.-J. Zhang [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 238. – P. 404–409.

345. Liquid phase hydrogenation of furfural under mild conditions over Pd/C catalysts of various acidity / R. Kosydar, D. Duraczyńska, J. Gurgul [et al.] // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Vol. 126, No. 1. – P. 417–437.

346. A highly selective and efficient Pd/Ni/Ni(OH)₂/C catalyst for furfural hydrogenation at low temperatures / L. Ruan, H. Zhang, M. Zhou [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2020. – Vol. 480. – Art. no. 110639.

347. Highly dispersed Pd catalysts supported on various carbons for furfural hydrogenation / J. Lee, J. Woo, C. Nguyen-Huy [et al.] // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 350. – P. 71–79.

348. Particle size effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported palladium catalysts / F. Jiang, J. Cai, B. Liu [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, No. 79. – P. 75541–75551.

349. Noweck, K. Fatty alcohols / K. Noweck, W. Grafahrend // *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 14 / ed. by C. Ley, B. Elvers. – 7th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – P. 117–141.

350. Каталитические методы получения крупнотоннажных продуктов из растительных масел и жиров (обзор) / А. С. Беренблум, В. Я. Данюшевский, П. С. Кузнецов [и др.] // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56, № 5. – С. 433–442.

351. Selective hydrogenation of fatty acids and methyl esters of fatty acids to obtain fatty alcohols – a review / M. A. Sánchez, G. C. Torres, V. A. Mazzieri, C. L. Pieck // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2017. – Vol. 92, No. 1. – P. 27–42.

352. Research progress in catalysts for fatty acid ester hydrogenation / J. Zhang, L. Jiang, H. Huang [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – Vol. 571. – Art. no. 012136.

353. Ruppert, A. M. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals / A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51, No. 11. – P. 2564–2601.

354. De, S. Hydrodeoxygenation processes: advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels / S. De, B. Saha, R. Luque // *Bioresource Technology*. – 2015. – Vol. 178. – P. 108–118.

355. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: a critical review / X. Lia, G. Chen, C. Liu [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 71. – P. 296–308.

356. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: an approach to clean diesel fuel production / M. Ameen, M. T. Azizan, S. Yusup [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 80. – P. 1072–1088.

357. Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts / S. Kim, E. E. Kwon, Y. T. Kim [et al.] // *Green Chemistry*. – 2019. – Vol. 21, No. 14. – P. 3715–3743.

358. Catalytic upgrading of biomass model compounds: novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation – a review / W. Jin, L. Pastor-Pérez, D. Shen [et al.] // *ChemCatChem*. – 2019. – Vol. 11, No. 3. – P. 924–960.

359. Беренблум, А. С. От палладиевых кластеров в растворах к нанокатализаторам на носителях для получения углеводородов / А. С. Беренблум, В. Я. Данюшевский, Е. А. Кацман // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т. 60, № 4. – С. 411–417.

360. Ouedraogo, A. S. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil / A. S. Ouedraogo, P. R. Bhoi // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 253. – Art. no. 119957.

361. Carbon based catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin and related molecules: a powerful tool for the generation of non-petroleum chemical products including hydrocarbons / V. Sharma, T. Getahun, M. Verma [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2020. – Vol. 133. – Art. no. 110280.

362. *Chemical Catalysts for Biomass Upgrading* / ed. by M. Crocker, E. Santillan-Jimenez. – Weinheim : Wiley-VCH, 2020. – 619 p.

363. Занавескин, Л. Н. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих соединений /

Л. Н. Занавескин, В. А. Аверьянов, Ю. А. Трегер // *Успехи химии*. – 1996. – Т. 65, № 7. – С. 667–675.

364. Кинетическое исследование жидкофазного гидродехлорирования гексахлорбензола на Ni/C и 2 % PdNi/C / В. А. Яковлев, В. И. Симагина, С. Н. Трухан, В. А. Лихолобов // *Кинетика и катализ*. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 31–39.

365. Disposal of chlorine-containing wastes / E. Lokteva, E. Golubina, V. Likholobov, V. Lunin // *Chemistry Beyond Chlorine* / ed. by P. Tundo, L.-N. He, E. Lokteva, C. Mota. – Cham : Springer International Publishing Switzerland, 2016. – Ch. 21. – P. 559–584.

366. Flid, M. R. Theoretical and applied aspects of hydrodechlorination processes – catalysts and technologies / M. R. Flid, L. M. Kartashov, Yu. A. Treger // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, No. 2. – Art. no. 216.

367. Selective hydrodeoxygenation of cyclic vicinal diols to cyclic alcohols over tungsten oxide-palladium catalysts / Y. Amada, N. Ota, M. Tamura [et al.] // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol. 7, No. 8. – P. 2185–2192.

368. Patent No. 2015/0298101A1 The United States of America, IPC B01J 23/888 (2006.01), C07C 29/132 (2006.01), B01J 35/00 (2006.01), B01J 23/652 (2006.01), B01J 23/44 (2006.01), B01J 23/656 (2006.01), C07D 307/20 (2006.01), B01J 23/30 (2006.01). Method for producing 3-hydroxytetrahydrofuran and method for producing 1,3-butane diol : No. 14/436357 : filed 30.10.2013 : published 22.10.2015 / Tomishige K., Nakagawa Y., Kajikawa Y., Hirai Y. ; assignee Daicel Corporation. – 29 p.

369. Catalysts based on large size-controlled Pd nanoparticles for aqueous-phase hydrodechlorination / J. A. Baeza, L. Calvo, J. J. Rodriguez, M. A. Gilarranz // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 294. – P. 40–48.

370. Catalytic behavior of size-controlled palladium nanoparticles in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase / J. A. Baeza, L. Calvo, M. A. Gilarranz [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 293. – P. 85–93.

371. Effect of structural ordering of the carbon support on the behavior of Pd catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination / J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – Vol. 176. – P. 400–408.

372. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов / Б. Е. Беркман. – Москва : Химия, 1964. – 344 с.

373. Збарский, В. Л. Толуол и его нитропроизводные / В. Л. Збарский, В. Ф. Жилин. – Москва : Эдиториал УРСС, 2000. – 272 с.

374. Blaser, H.-U. Selective catalytic hydrogenation of functionalized nitroarenes: an update / H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer // *ChemCatChem*. – 2009. – Vol. 1, No. 2. – P. 210–221.

375. Lara, P. The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview / P. Lara, K. Philippot // *Catalysis Science & Technology*. – 2014. – Vol. 4, No. 8. – P. 2445–2465.

376. Recent advances in the reduction of nitro compounds by heterogenous catalysts / H. Göksu, H. Sert, B. Kilbas, F. Sen // *Current Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 21, No. 9. – P. 794–820.

377. Recent developments in the reduction of aromatic and aliphatic nitro compounds to amines / M. Orlandi, D. Brenna, R. Harms [et al.] // *Organic Process Research & Development*. – 2018. – Vol. 22, No. 4. – P. 430–445.

378. Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions / J. Song, Z.-F. Huang, L. Pan [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 227. – P. 386–408.

379. Puylaert, P. Reduction of nitro compounds to amines, azo compounds, hydroxylamines, and oximes, and reduction of *N*-oxides to amines / P. Puylaert, A. Savini, S. Hinze // *Catalytic Reduction in Organic Synthesis : 2 Volumes. Vol. 2* / ed. by J. G. de Vries. – Stuttgart : Georg Thieme, 2018. – Ch. 2.7. – P. 331–351. – (Science of Synthesis ; Vol. 2017/6).

380. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещённых нитробензолов / А. В. Барбов, В. П. Гостикин, О. И. Койфман [и др.] ; под редакцией О. И. Койфмана. – Москва : КРАСАНД, 2016. – 528 с.

381. Lawrence, S. A. *Amines: Synthesis, Properties and Applications* / S. A. Lawrence. – Cambridge : Cambridge University Press, 2004. – 371 p.

382. Travis, A. S. *Manufacture and uses of the anilines: a vast array of processes and products* / A. S. Travis // *The Chemistry of Anilines : 2 Parts. Part 1* / ed. by Z. Rappoport. – Chichester : John Wiley & Sons, 2007. – Ch. 13. – P. 715–782. – (Patai Series: The Chemistry of Functional Groups).

383. Haber, F. Über stufenweise Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential / F. Haber // *Zeitschrift für Elektrochemie*. – 1898. – Bd. 4, Nr. 22. – S. 506–514.

384. One pot synthesis of cyclohexanone oxime from nitrobenzene using a bifunctional catalyst / P. Rubio-Marqués, J. C. Hernández-Garrido, A. Leyva-Pérez, A. Corma // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 50, No. 14. – P. 1645–1647.

385. Patent no. 2525958A2 Reino de España, CIP C07C 251/00 (2006.01). Procedimiento de obtención directa de oxima de ciclohexanona a partir de nitroderivados : no. 201330764 : solicitud 27.05.2013 : publicado 02.01.2015 / Corma Canós A., Leyva Pérez A., Rubio Marqués P. ; solicitantes Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Universitat Politecnica de Valencia. – 8 p.

386. Pd/C catalyzed selective hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexanone oxime in the presence of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$: influence of the operative variables and insights on the reaction mechanism /

L. Pietrobon, L. Ronchin, C. Sadraoui [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – Vol. 598. – Art. no. 117570.

387. Lehmann, J. Hydrierungen am Hetero-Hetero-System / J. Lehmann // *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*. Bd. IV/1c. Reduktion. Teil I. / hrsg. von H. Kropf. – 4. Aufl. – Stuttgart : Georg Thieme, 1980. – S. 482–562.

388. Химия алифатических и алициклических нитросоединений / С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, В. В. Севостьянова, В. А. Шляпочников. – Москва : Химия, 1974. – 416 с.

389. Aniline / T. Kahl, K.-W. Schröder, F. R. Lawrence [et al.] // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 3 / ed. by C. Ley, B. Elvers. – 7th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – P. 465–478.

390. Patent No. 4185036A The United States of America, IPC C07C 85/11. Hydrogenation of mixed aromatic nitro bodies : No. 837633 : filed 12.09.1977 : published 22.01.1980 / Cossaboon K. F. ; assignee E. I. Du Pont de Nemours and Company. – 6 p.

391. Patent No. 5304525A The United States of America, IPC B01J 21/18, B01J 23/40. Catalyst for the preparation of aniline : No. 50752 : filed 21.04.1993 : published 19.04.1994 / Immel O., Waldmann H., Braden R., Fröhlich C., Friedhofen G., Niemeier W. ; assignee Bayer Aktiengesellschaft. – 5 p.

392. Patent No. 3457187A The United States of America, IPC B01J 11/16, C07C 131/00. Hydrogenation catalyst : No. 545853 : filed 28.04.1966 : published 22.07.1969 / Armstrong R. K., von Trebra R. L., Jr. ; assignee E. I. Du Pont de Nemours and Company. – 4 p.

393. Patent No. 2002/0077504A1 The United States of America, IPC C07C 29/36. Catalyst for the hydrogenation of aromatic nitro compounds : No. 09/962801 : filed 26.09.2001 : published 20.01.2002 / Albers P., Auer E., Gross M., Krauter J., Packruhn U. – 7 p.

394. Patent Nr. 1192989A1 Europäisches Patentamt, IPC B01J 23/42, B01J 23/44, C07C 209/36, C09C 1/50. Katalysator zur Hydrierung aromatischer Nitroverbindungen : Nr. 00121075.6 : Anmeldetag 28.09.2000 : Ausgegeben 03.04.2002 / Albers P., Auer E., Gross M., Krauter J., Packruhn U. ; Anmelder Degussa AG. – 9 S.

395. Patent No. 3265636A The United States of America, IPC B01J 23/40, B01J 23/42, B01J 21/18. Catalyst for the hydrogenation of nitro compounds : No. 267941 : filed 26.03.1963 : published 09.08.1966 / Spiegler L. ; assignee E. I. du Pont de Nemours and Company. – 7 p.

396. Patent No. 3328465A The United States of America, IPC B01J 23/40, B01J 23/42, B01J 21/18. Process for the hydrogenation of nitro compounds : No. 447526 : filed 12.04.1965 : published 27.06.1967 / Spiegler L. ; assignee E. I. du Pont de Nemours and Company. – 7 p.

397. Kosak, J. R. Precious metal synergism in catalytic hydrogenation / J. R. Kosak // *Catalysis of Organic Reactions* / ed. by R. E. Malz, Jr. – New York : Marcel Dekker, 1996. – P. 31–41. – (Chemical Industries ; Vol. 68).

398. Авторско свидетелство № 34821A1 Народна Република България, МПК C07C 87/56. Метод за получаване на мета-толуидин : № 57960 : заявено на 15.09.1982 : публикувано 30.12.1983 / Пендев С. А., Граматиков К. И. – 4 с.

399. Patent No. 2857337A The United States of America, IPC B01J 23/40, B01J 23/44, C01B 15/023, B01J 21/18, B01J 37/02. Method of preparing hydrogenation catalysts : No. 507478 : filed 10.05.1955 : published 21.10.1958 / Hamilton J. M., Spiegler L. ; assignee E. I. du Pont de Nemours and Company. – 4 p.

400. Patent No. 3127356A The United States of America, IPC B01J 23/00, B01J 23/89, B01J 23/90. Process for the preparation of hydrogenation catalysts : No. 788276 : filed 22.01.1959 : published 31.03.1964 / Hamilton J. M., Spiegler L. ; assignee E. I. du Pont de Nemours and Company. – 4 p.

401. Patent WO 03/039743A1 World Intellectual Property Organization, IPC B01J 23/648, B01J 23/656, B01J 23/63, B01J 23/652, B01J 23/89, C07C 209/36. Supported catalyst for hydrogenation of nitroaromatics : No. PCT/EP02/09874 : filed 04.09.2002 : published 15.05.2003 / Krauter J., Gross M., Packruhn U., Göttlinger M. : assignee Degussa AG. – 18 p.

402. Patent No. 102952022A The People's Republic of China, IPC C07C 211/51 (2006.01), C07C 209/36 (2006.01), B01J 23/89 (2006.01). Method for continuously preparing tolylenediamine by utilizing dinitrotoluene, catalyst used in method and preparation method of catalyst : No. 201210356010.X : filed 13.09.2012 : published 06.03.2013 / Pan G., Cai J., Wang X. ; assignee Sedin Engineering Co., Ltd. – 10 p.

403. Patent nr. 133554A1 Polska Rzeczpospolita Ludowa, MKP B01J 23/96. Sposób odzysku metali szlachetnych ze zużytych katalizatorów : nr. 230071 : zgłoszono 10.03.1981 : opublikowano 15.02.1986 / Eisler T., Balasiewicz M., Cukrowski A., Mieluch J., Sałek A., Sioda R. ; uprawniony z patentu Instytut Chemii Przemysłowej. – 3 s.

404. Smiley, R. A. Phenylene- and toluenediamines / R. A. Smiley // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 26 / ed. by C. Ley, B. Elvers. – 7th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – P. 617–622.

405. Suh, D. J. Characteristics of carbon-supported palladium catalysts for liquid-phase hydrogenation of nitroaromatics / D. J. Suh, T.-J. Park, S.-K. Ihm // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1992. – Vol. 31, No. 8. – P. 1849–1856.

406. Suh, D. J. Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts / D. J. Suh, T.-J. Park, S.-K. Ihm // *Carbon*. – 1993. – Vol. 31, No. 3. – P. 427–435.

407. ТУ 38 11523-83. Углерод технический печной модифицированный ПМ-110В : технические условия (с изм. № 1–7) : введён взамен ТУ 38 41577-82 : дата введения 1983-01-02 / разработан Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. – 1983. – 13 с.

408. ТУ 38 41584-86. Углерод технический печной высокодисперсный П278-Э : технические условия (с изм. № 1–5) : введён впервые : дата введения 1986-01-08 / разработан Всесоюзным научно-исследовательским институтом технического углерода (ВНИИТУ). – 1986. – 4 с.

409. Carboxylates of palladium, platinum, and rhodium, and their adducts / T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell [et al.] // *Journal of the Chemical Society*. – 1965. – Part III. – P. 3632–3640.

410. Столяров, И. П. Препаративный синтез ацетата палладия(II): реакции, промежуточные и побочные продукты / И. П. Столяров, Л. И. Демина, Н. В. Черкашина // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1611–1616.

411. Мулагалеев, Р. Ф. Ацетаты палладия(II): синтез и молекулярная схема превращения / Р. Ф. Мулагалеев, С. Д. Кирик // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Т. 83, № 12. – С. 1937–1947.

412. Conrad, C. R. Dibenzalacetone / C. R. Conrad, M. A. Dolliver // *Organic Syntheses*. – 1932. – Vol. 12. – P. 22–24.

413. Ishii, Y. Preparation and reactions of palladium(0)-dibenzylideneacetone complexes / Y. Ishii // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1974. – Vol. 239. – P. 114–128.

414. Chemistry of dibenzylideneacetone–palladium(0) complexes: I. Novel tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(solvent) complexes and their reactions with quinones / T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1974. – Vol. 65, No. 2. – P. 253–266.

415. ICDD[®] PDF-2. Version 2.0602 : a database of powder diffraction patterns / International Centre for Diffraction Data. – Newtown Square, 2006. – License: proprietary software.

416. Fityk. Version 1.3.1 : a curve fitting and data analysis program / M. Wojdyr. – 2016. – License: GNU GPL 2+. – URL: <https://github.com/wojdyr/fityk> (date of request: 29.03.2017).

417. Dodd, J. G. Curve-fitting: modeling spectra / J. G. Dodd, L. K. DeNoyer // *Handbook of Vibrational Spectroscopy : 5 Volumes. Vol. 3. Sample Characterization and Spectral Data Processing* / ed. by P. Griffiths, J. M. Chalmers. – New York : John Wiley & Sons, 2002. – P. 2215–2223.

418. Ledvij, M. Curve fitting made easy / M. Ledvij // *The Industrial Physicist*. – 2003. – Vol. 9, No. 2. – P. 24–27.

419. Rouzaud, J. N. Carbon films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy) / J. N. Rouzaud, A. Oberlin, C. Beny-Bassez // *Thin Solid Films*. – 1983. – Vol. 105, No. 1. – P. 75–96.

420. Абызов, А. М. Исследование углеграфитовых материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / А. М. Абызов, Е. А. Иванова, Е. П. Смирнов // *Неорганические материалы*. – 1987. – Т. 23, № 10. – С. 1664–1668.

421. Microcal Origin[®]. Version 6.0 Professional : a technical graphics and data analysis software / Microcal Software, Inc. – Northampton, 1999.

422. DigitalMicrograph[®]. Version 1.84.1282 : a software for (scanning) transmission electron microscope experimental control and analysis / Gatan, Inc. – Pleasanton, 2010. – License: proprietary software.

423. Yehliu, K. Development of an HRTEM image analysis method to quantify carbon nanostructure / K. Yehliu, R. L. Vander Wal, A. L. Boehman // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158, No. 9. – P. 1837–1851.

424. Trenikhin, M. V. Nanostructure analysis of the graphene layers of carbon black / M. V. Trenikhin, V. A. Drozdov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2143, No. 1. – Art. no. 020010.

425. Porous carbon-carbon composite materials obtained by alkaline dehydrochlorination of polyvinyl chloride / Y. G. Kryazhev, I. V. Anikeeva, M. V. Trenikhin [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 21. – Art. no. 7636.

426. Фенелонов, В. Б. Адсорбционные методы измерения общей и парциальной поверхности гетерогенных катализаторов и носителей (современное состояние и тенденции развития) / В. Б. Фенелонов, В. Н. Пармон // *Промышленный катализ в лекциях*. Вып. 3 / под общей редакцией А. С. Носкова. – Москва : Калвис, 2006. – С. 77–119.

427. The *t*-curve of multimolecular N₂-adsorption / J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1966. – Vol. 21, No. 4. – P. 405–414.

428. Раздьяконова, Г. И. Саморазложение пероксида водорода на поверхности дисперсного углерода / Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская, В. А. Лихолобов // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 180–190.

429. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – Москва : Химия, 1968. – 216 с.

430. ГОСТ 25699.5-90. Углерод технический для производства резины. Метод определения абсорбции дибутилфталата : государственный стандарт Союза ССР : издание официальное : утверждён и введён в действие Постановлением Государственного комитета

СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27 июля 1990 г. № 2301 : введён взамен ГОСТ 25699.5-83 : дата введения 1991-01-07 / разработан и внесён Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР. – Москва, 1990. – 3 с.

431. Влияние параметров механической активации на изменение размеров агрегатов, текстуры и функционального состава поверхности технического углерода / О. Н. Бакланова, О. А. Княжева, А. В. Лавренов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 12. – С. 1654–1662.

432. Thermal stability of sulfonated carbon black / О. А. Knyazheva, О. А. Kokhanovskaya, А. V. Vasilevich [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2023. – Vol. 728. – Art. no. 179593.

433. Boehm, H. P. Untersuchung an sauren Oberflächenoxyden des Kohlenstoffs / H. P. Boehm, E. Diehl // *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1962. – Bd. 66, Nr. 8/9. – S. 642–647.

434. Boehm, H. P. Chemical identification of surface groups / H. P. Boehm // *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Vol. 16 / ed. by D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz. – New York : Academic Press, 1966. – P. 179–274.

435. WINEPR System. Version V2.22Rev.12 : a software for EPR-spectra processing / Bruker Analytik GmbH. – Karlsruhe, 2006. – License: proprietary software.

436. WINEPR SimFonia. Version 1.26 (beta) : a software for EPR-spectra simulation / Bruker Analytik GmbH. – Karlsruhe, 1997. – License: proprietary software.

437. Исследование отработанных NiMo/WO₃-Al₂O₃-катализаторов гидродеоксигенации растительного масла методами ЭПР-спектроскопии и термического анализа / В. Л. Юрпалов, В. А. Дроздов, Н. В. Антоничева [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т. 60, № 2. – С. 257–263.

438. Bergeret, G. Particle size and dispersion measurements / G. Bergeret, P. Gallezot // *Handbook of Heterogeneous Catalysis : 8 Volumes*. Vol. 2 / ed. by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. – 2nd ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – Ch. 3.1.2. – P. 738–765.

439. Consecutive hydrogenation of benzaldehyde over Pd catalysts: influence of supports and sulfur poisoning / F. Pinna, F. Menegazzo, M. Signoretto [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 219, No. 1–2. – P. 195–200.

440. Nanostructural features of Pd/C catalysts investigated by physical methods: a reference for chemisorption analysis / G. Fagherazzi, P. Canton, P. Riello [et al.] // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, No. 10. – P. 4539–4546.

441. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов / Дж. Андерсон ; перевод с английского Э. Э. Рачковского под редакцией Г. К. Борескова. – Москва : Мир, 1978. – 488 с.

442. Effect of the metal precursor on the surface site distribution of Al₂O₃-supported Ru catalysts: catalytic effects on the *n*-butane/H₂ test / A. Maroto-Valiente, M. Cerro-Alarcón, A.

Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 283, No. 1–2. – P. 23–32.

443. XPSPEAK. Version 4.1 : XPS peak fitting program for WIN95/98 / R. Kwok. – 2000. – License: freeware.

444. No-D NMR (no-deuterium proton NMR) spectroscopy: a simple yet powerful method for analyzing reaction and reagent solutions / T. R. Hoye, B. M. Eklov, T. D. Ryba [et al.] // *Organic Letters*. – 2004. – Vol. 6, No. 6. – P. 953–956.

445. Hanson, J. E. NMR spectroscopy in nondeuterated solvents (No-D NMR): applications in the undergraduate organic laboratory / J. E. Hanson // *NMR Spectroscopy in the Undergraduate Curriculum* / ed. by D. Soulsby, L. J. Anna, A. S. Wallner. – Washington : American Chemical Society, 2013. – Ch. 5. – P. 69–81. – (ACS Symposium Series ; Vol. 1128).

446. Monitoring heterogeneously catalyzed hydrogenation reactions at elevated pressures using in-line flow NMR / K. C. H. Tijssen, B. J. A. van Weerdenburg, H. Zhang [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 91, No. 20. – P. 12636–12643.

447. Isotopic substitution experiments in the hydrogenation of mandelonitrile over a carbon supported Pd catalyst: a nuclear magnetic resonance study / M. I. McAllister, C. Boulho, C. Brennan [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2020. – Vol. 484. – Art. no. 110720.

448. NMR studies of stock process water and reaction pathways in hydrothermal carbonization of furfural residue / F. Yue, C. M. Pedersen, X. Yan [et al.] // *Green Energy & Environment*. – 2018. – Vol. 3, No. 2. – P. 163–171.

449. ACD/SpecManager. Version 6.0 : a data processing and spectral data management system for various types of spectroscopic and chromatographic data / Advanced Chemistry Development, Inc. – Toronto, 2002.

450. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) / National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1997. – URL: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (date of request: 29.09.2022). – Access mode: according to the special conditions of the resource owner.

451. CAS SciFinderⁿ : a database of chemical and bibliographic information / Chemical Abstracts Service, 2008. – URL: <https://scifinder-n.cas.org/?referrer=scifinder.cas.org> (date of request: 29.09.2022). – Access mode: for authorized users.

452. Reaxys[®] : a web-based tool for the retrieval of chemical information / Elsevier Life Sciences IP Limited, 2009. – URL: <https://www.reaxys.com/#/search/quick> (date of request: 14.01.2024). – Access mode: for authorized users.

453. AMDIS. Version 2.66 : an automated mass spectral deconvolution and identification system / S. Stein, O. Toropov, A. Roumiantsev [et al.]. – Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology, 2008. – License: freeware.

454. NIST MS Search. Version 2.0f : the NIST mass spectral search program for the NIST/EPA/NIH mass spectral library (NIST 08) / S. Stein, Y. Mirokhin, D. Tchekhovskoi, G. Mallard. – Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology, 2008.

455. NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69 / National Institute of Standards and Technology, 2005. – URL: <https://webbook.nist.gov> (date of request: 29.09.2022). – Access mode: according to the special conditions of the resource owner.

456. Каталог сокращённых масс-спектров / составители: В. Н. Сидельников, Л. В. Гурьянова, В. А. Уткин, В. В. Малахов ; ответственный редактор А. М. Колчин. – Новосибирск : Наука, 1981. – 188 с.

457. Хромос. Версия 2.24.4 : программа управления хроматографом, сбора и обработки хроматографических данных / ООО «Хромос». – Дзержинск, 2017. – Лицензия: проприетарная.

458. Hutton, T. K. Switching between novel samarium(II)-mediated cyclizations by a simple change in alcohol cosolvent / T. K. Hutton, K. W. Muir, D. J. Procter // *Organic Letters*. – 2003. – Vol. 5, No. 25. – P. 4811–4814.

459. The preparation of optically active 2-cyclopenten-1,4-diol derivatives from furfuryl alcohol / T. T. Curran, D. A. Hay, C. P. Koegel, J. C. Evans // *Tetrahedron*. – 1997. – Vol. 53, No. 6. – P. 1983–2004.

460. Боресков, Г. К. Гетерогенный катализ / Г. К. Боресков ; редакционная коллегия: К. И. Замараев, Т. В. Андрушкевич, А. А. Иванов. – Москва : Наука, 1986. – 304 с.

461. Раздьяконова, Г. И. Синтез разновидностей электропроводного технического углерода путем термоокислительного пиролиза углеводородов. Феноменологическая и математическая модели процесса синтеза / Г. И. Раздьяконова, В. Ф. Суровикин // *Каучук и резина*. – 2012. – № 5. – С. 24–29.

462. Раздьяконова, Г. И. Закономерности образования и физико-химические свойства электропроводного технического углерода, синтезированного методом термоокислительного пиролиза углеводородов в турбулентных потоках / Г. И. Раздьяконова, В. А. Лихолобов // *Каучук и резина*. – 2013. – № 3. – С. 16–19.

463. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe [et al.] // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43, No. 8. – P. 1731–1742.

464. Pawlyta, M. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: spectral analysis and structural information / M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber // *Carbon*. – 2015. – Vol. 84. – P. 479–490.

465. Jawhari, T. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials / T. Jawhari, A. Roid, J. Casado // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, No. 11. – P. 1561–1565.

466. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / С. С. Букалов, Л. А. Михалицын, Я. В. Зубавичус [и др.] // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 83–91.

467. Исследование электропроводного нанодисперсного углерода методом КР спектроскопии / А. Г. Шайтанов, Ю. В. Суровикин, А. Д. Морозов, И. В. Резанов // *Каучук и резина*. – 2013. – № 3. – С. 32–35.

468. Исследование методом электронной микроскопии трансформации графеновых слоев технического углерода при лазерном облучении / М. В. Тренихин, О. В. Протасова, Г. М. Серопян [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2014. – Т. 9, № 7–8. – С. 99–102.

469. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, No. 9–10. – P. 1051–1069.

470. Структура и свойства дисперсного углерода, получаемого в диффузионных пламенах и турбулентных потоках / Г. И. Раздьяконова, Т. Ю. Цибулько, Е. А. Киселева [и др.] // *Каучук и резина*. – 2011. – № 5. – С. 6–10.

471. Boehm titration revisited (part I): practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials / J. Schönherr, J. R. Buchheim, P. Scholz, P. Adelhelm // *C – Journal of Carbon Research*. – 2018. – Vol. 4, No. 2. – Art. no. 21.

472. Boehm titration revisited (part II): a comparison of Boehm titration with other analytical techniques on the quantification of oxygen-containing surface groups for a variety of carbon materials / J. Schönherr, J. R. Buchheim, P. Scholz, P. Adelhelm // *C – Journal of Carbon Research*. – 2018. – Vol. 4, No. 2. – Art. no. 22.

473. Li, B. Characterization of pore structure and surface chemistry of activated carbons – a review / B. Li // *Fourier Transform – Materials Analysis* / ed. by S. Salih. – Rijeka : InTech, 2012. – Ch. 8. – P. 165–190.

474. Enhancing the selectivity of Pd/C catalyst for the direct synthesis of H_2O_2 by HNO_3 pretreatment / W. Liang, J. Dong, M. Yao [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44, No. 43. – P. 18579–18587.

475. Mousavi, S. Palladium doped with boron and phosphorus on activated carbon: a high-performance nanocatalyst for the hydrogenation of alkenes / S. Mousavi, M.H. Keshavarz, S. Moeini // *Materials Today Chemistry*. – 2023. – Vol. 28. – Art. no. 101360.

476. Modification of the surface chemistry of activated carbons / J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, No. 9. – P. 1379–1389.

477. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties / J. A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L. R. Radovic // *Langmuir*. – 1996. – Vol. 12, No. 18. – P. 4404–4410.

478. Ottaviani, M. F. EPR characterization of graphitized and activated micro- and mesoporous carbons / M. F. Ottaviani, R. Mazzeo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – Vol. 141, No. 1–3. – P. 61–68.

479. Taub, T. The involvement of carbon-centered radicals in the aging process of coals under atmospheric conditions: an EPR study / T. Taub, S. Ruthstein, H. Cohen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, No. 42. – P. 27025–27035.

480. Size dependence of the magnetic response of graphite oxide and graphene flakes – an electron spin resonance study / L. Ćirić, A. Sienkiewicz, D. M. Djokić [et al.] // *physica status solidi (b)*. – 2011. – Vol. 247, No. 11–12. – P. 2958–2961.

481. The key structural features governing the free radical and catalytic activity of graphite/graphene oxide / Z. Komeily-Nia, J.-Y. Chen, B. Nasri-Nasrabadi [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22, No. 5. – P. 3112–3121.

482. EPR study on petroleum cokes annealed at different temperatures and used in lithium and sodium batteries / E. Zhecheva, R. Stoyanova, J. M. Jiménez-Mateos [et al.] // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, No. 13. – P. 2301–2306.

483. 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.

484. Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study / S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, No. 43. – P. 16869–16878.

485. Structure evolution of oxygen removal from porous carbon for optimizing supercapacitor performance / S. Yuan, X. Huang, H. Wang [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. – Vol. 51. – P. 396–404.

486. Surface reactions during temperature-programmed desorption and reduction experiments with oxygen-functionalized carbon blacks / M. Göckeler, C. M. Berger, M. Purcel [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 561. – Art. no. 150044.

487. Nag, N. K. A study on the formation of palladium hydride in a carbon-supported palladium catalyst / N. K. Nag // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105, No. 25. – P. 5945–5949.

488. Amorim, C. Palladium supported on structured and nonstructured carbon: a consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen / C. Amorim, M. A. Keane // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 322, No. 1. – P. 196–208.

489. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation / D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch [et al.] // *Science*. – 2008. – Vol. 320, No. 5872. – P. 86–89.

490. Bhat, V. V. The role of destabilization of palladium hydride in the hydrogen uptake of Pd-containing activated carbons / V. V. Bhat, C. I. Contescu, N. C. Gallego // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20, No. 20. – Art. no. 204011.

491. Dynamics of Pd subsurface hydride formation and their impact on the selectivity control for selective butadiene hydrogenation reaction / E. Asedegbega-Nieto, A. Iglesias-Juez, M. Di Michiel [et al.] // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, No. 6. – Art. no. 1099.

492. Facets and vertices regulate hydrogen uptake and release in palladium nanocrystals / N. J. Johnson, B. Lam, B. P. MacLeod [et al.] // *Nature Materials*. – 2019. – Vol. 18, No. 5. – P. 454–458.

493. Стоянов, Е. С. ИК спектроскопическое исследование строения ацетата палладия(II) в хлороформе, уксусной кислоте и в их смесях в объеме растворов и в приповерхностных слоях жидкость – твердая фаза / Е. С. Стоянов // *Журнал структурной химии*. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 540–546.

494. Carole, W. A. Understanding palladium acetate from a user perspective / W. A. Carole, T. J. Colacot // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22, No. 23. – P. 7686–7695.

495. Krishnankutty, N. The effect of pretreatment on Pd/C catalysts. I. Adsorption and absorption properties / N. Krishnankutty, M. A. Vannice // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 155, No. 2. – P. 312–326.

496. Krishnankutty, N. The effect of Pd precursor and pretreatment on the adsorption and absorption behavior of supported Pd catalysts / N. Krishnankutty, J. Li, M. A. Vannice // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 173, No. 2. – P. 137–144.

497. Krauter, J. Competence and creativity. Evonik is fully integrated in catalysis / J. Krauter // *CHEManager Europe*. – 2008. – No. 7–8. – P. 11.

498. Кочетова, Л. Б. Теоретическое исследование реакции гидрирования ароматических нитросоединений : специальность 02.00.03 «Органическая химия» : автореферат дис. ... канд. хим. наук / Кочетова Людмила Борисовна ; Ивановский государственный университет. – Иваново, 2000. – 16 с. – Место защиты: Ивановский государственный химико-технологический университет.

499. Gelder, E. A. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism / E. A. Gelder, S. D. Jackson, C. M. Lok // *Chemical Communications*. – 2005. – No. 4. – P. 522–524.
500. Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene / M. Turáková, T. Salmi, K. Eränen [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 499. – P. 66–76.
501. Reduction of nitro compounds using 3d-non-noble metal catalysts / D. Formenti, F. Ferretti, F. K. Scharnagl, M. Beller // *Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 119, No. 4. – P. 2611–2680.
502. Theoretical and experimental researches of catalytic reduction of aromatic nitro compounds by molecular hydrogen in liquid phase / L. R. Sassykova, S. Sendilvelan, U. N. Otzhan [et al.] // *Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы хабарлары. Геология және техникалық ғылымдар сериясы = News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. – 2018. – Vol. 2, No. 428. – P. 18–28.
503. Studying the mechanisms of nitro compounds reduction (a-review) / L. R. Sassykova, Y. A. Aubakirov, S. Sendilvelan [et al.] // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 35, No. 1. – P. 22–38.
504. Interface-tuned selective reductive coupling of nitroarenes to aromatic azo and azoxy: a first-principles-based microkinetics study / L. Zhang, Z.-J. Shao, X.-M. Cao, P. Hu // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21, No. 23. – P. 12555–12565.
505. Catalytic production of anilines by nitro-compounds hydrogenation over highly recyclable platinum nanoparticles supported on halloysite nanotubes / C. H. Campos, K. Shanmugaraj, T. M. Bustamante [et al.] // *Catalysis Today*. – 2022. – Vol. 394–396. – P. 510–523.
506. PdRu nanocages as the switcher for the production of hydrogenation reaction toward 4-nitrostyrene / C. Fang, X. Jiang, X. Wang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 615. – Art. no. 156138.
507. Simple and straightforward method to prepare highly dispersed Ni sites for selective nitrobenzene coupling to azo/azoxy compounds / M. A. R. da Silva, G. F. S. R. Rocha, G. A. A. Diab [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 460. – Art. no. 141068.
508. Continuous and selective hydrogenation of heterocyclic nitroaromatics in a micropacked bed reactor / X. Duan, X. Wang, X. Chen, J. Zhang // *Organic Process Research & Development*. – 2021. – Vol. 25, No. 9. – P. 2100–2109.
509. Continuous hydrogenation of halogenated nitroaromatic compounds in a micropacked bed reactor / X. Duan, J. Yin, A. Feng [et al.] // *Journal of Flow Chemistry*. – 2022. – Vol. 12, No. 1. – P. 121–129.
510. Figueras, F. Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium / F. Figueras, B. Coq // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Vol. 173, No. 1–2. – P. 223–230.

511. Химическая технология фармацевтических субстанций : учебное пособие для вузов / А. А. Иозеп, Б. В. Пассет, В. Я. Самаренко, О. Б. Щенникова. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 384 с.
512. Vardanyan, R. S. Synthesis of Essential Drugs / R. S. Vardanyan, V. J. Hruby. – Amsterdam : Elsevier, 2006. – 617 p.
513. 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.
514. Benzocaine as a precursor of promising derivatives: synthesis, reactions, and biological activity / I. Taha, E. M. Keshk, A.-G. M. Khalil, A. Fekri // *Chemical Papers*. – 2021. – Vol. 75, No. 12. – P. 6181–6215.
515. A brief history behind the most used local anesthetics / M. M. Bezerra, R. A. C. Leão, L. S. M. Miranda, R. O. M. A. de Souza // *Tetrahedron*. – 2020. – Vol. 76, No. 47. – Art. no. 131628.
516. Ключев, М. В. Палладиевые катализаторы в синтезе местных анестетиков (обзор) / М. В. Ключев, М. Г. Абдуллаев, З. Ш. Абдуллаева // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2010. – Т. 44, № 8. – С. 31–37.
517. Симонов, П. А. Гидрирование этилового эфира п-нитробензойной кислоты на катализаторах Pd/Сибунит / П. А. Симонов, А. В. Романенко, В. А. Лихолобов // *Химия твёрдого топлива*. – 2014. – № 6. – С. 40–46.
518. Томилин, М. Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М. Г. Томилин, С. М. Пестов. – Санкт-Петербург : Политехника, 2005. – 296 с.
519. Patent No. 3037046A The United States of America, IPC C07C 227/04. Benzocaine process : No. 769285 : filed 24.10.1958 : published 29.05.1962 / Ilich G. M., Jr., Robinson R. M., Smart W. D., Garven F. C. ; assignee Abbott Laboratories. – 2 p.
520. Ключев, М. В. Усовершенствованный метод получения анестезина / М. В. Ключев, М. Г. Абдуллаев // *Катализ в промышленности*. – 2002. – № 6. – С. 57–60.
521. Образцова, И. И. Гидрирование этил-*n*-нитробензоата на палладиево-трифенилфосфиновом катализаторе с углеродной основой / И. И. Образцова, О. А. Ефимов // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77, № 3. – С. 517–518.
522. Study of the hydrogenation of selected nitro compounds by simultaneous measurements of calorimetric, FT-IR, and gas-uptake signals / F. Visentin, G. Puxty, O. M. Kut, K. Hungerbühler // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Vol. 45, No. 13. – P. 4544–4553.
523. Solvent-free selective hydrogenation of nitroarenes using nanoclusters of palladium supported on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon / H. Huang, X. Wang, M. Tan [et al.] // *ChemCatChem*. – 2016. – Vol. 8, No. 8. – P. 1485–1489.

524. Deactivation of Pd/C catalysts by irreversible loss of hydrogen spillover ability of the carbon support / L. Vanoye, B. Guicheret, C. Rivera-Cárcamo [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2023. – Vol. 424. – P. 173–188.

525. Mechanism of hydrogen spillover on metal-doped carbon materials: surface carboxylic groups are key / J. Navarro-Ruiz, J. Audevard, M. Vidal [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2024. – Vol. 14, No. 9. – P. 7111–7126.

526. Benson, J. E. On the reduction of tungsten trioxide accelerated by platinum and water / J. E. Benson, H. W. Kohn, M. Boudart // *Journal of Catalysis*. – 1966. – Vol. 5, No. 2. – P. 307–313.

527. Розанов, В. В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе / В. В. Розанов, О. В. Крылов // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66, № 2. – С. 117–130.

528. Rößner, F. Spillover effects / F. Rößner // *Handbook of Heterogeneous Catalysis : 8 Volumes. Vol. 3* / ed. by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. – 2nd ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – Ch. 5.3.2. – P. 1574–1585.

529. Meitzner, G. Methylamine hydrogenolysis on a rhodium catalyst: kinetics at high hydrogen partial pressures / G. Meitzner, W. J. Mykytka, J. H. Sinfelt // *Catalysis Letters*. – 1996. – Vol. 37, No. 3–4. – P. 137–141.

530. Describing the inverse dependence of hydrogen pressure by multi-site adsorption of the reactant: hydrogenolysis of hydroxymatairesinol on a Pd/C catalyst / H. Bernas, A. Taskinen, J. Wärnä, D. Yu. Murzin // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – Vol. 306, No. 1–2. – P. 33–39.

531. Альтшулер, Г. Н. Кинетика восстановления эфиров *n*-нитробензойной кислоты в нанореакторах на основе сульфированных сетчатых полимеров // Г. Н. Альтшулер, Г. Ю. Шкуренко, А. А. Горлов // *Журнал физической химии*. – 2015. – Т. 89, № 3. – С. 388–391.

532. Palladium nanoparticles immobilized on cross-linked polymeric ionic liquid material: application as efficient and recoverable catalyst for the hydrogenation of nitroarenes / N. Jiao, Z. Li, C. Xia, J. Liu // *ChemistrySelect*. – 2017. – Vol. 2, No. 16. – P. 4545–4556.

533. Platinum nanoparticles loaded on metal-organic complexes as new and recyclable catalysts for the hydrogenation of nitroarenes / S. Gao, H. Zhao, J. Feng [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56, No. 38. – P. 10631–10638.

534. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers as efficient poisoning catalysts for the hydrogenation of nitroarenes / Y. Motoyama, Y. Lee, K. Tsuji [et al.] // *ChemCatChem*. – 2011. – Vol. 3, No. 10. – P. 1578–1581.

535. Hydrogenation of nitroarenes with palladium nanoparticles stabilized by alkyne derivatives in homogeneous phase / N. Arai, N. Onodera, A. Dekita [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – Vol. 56, No. 25. – P. 3913–3915.

536. Zhao, Z. Synergistic effect from Lewis acid and the Ni-W₂C/AC catalyst for highly active and selective hydrogenation of aryl nitro to aryl amine / Z. Zhao, H. Yang, Y. Li // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, No. 43. – P. 22669–22677.

537. Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt, T. Welton. – 4th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – 692 p.

538. Influence of solvent on upgrading of phenolic compounds in pyrolysis bio-oil / G. Feng, Z. Liu, P. Chen, H. Lou // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, No. 91. – P. 49924–49929.

539. Effects of solvents on the hydrogenation of mono-aromatic compounds using noble-metal catalysts / H. Takagi, T. Isoda, K. Kusakabe, S. Morooka // Energy & Fuels. – 1999. – Vol. 13, No. 6. – P. 1191–1196.

540. Catalytic hydrogenation of 2,4-dinitroethylbenzene to 2,4-diaminoethylbenzene over Ni/HY catalysts: the solvent effect / B. Ren, M. Zhao, L. Dong, G. Li // Catalysis Communications. – 2014. – Vol. 50. – P. 92–96.

541. Solvent-controlled reactivity of Au/CeO₂ towards hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene / Z. Hu, S. Tan, R. Mi [et al.] // Catalysis Letters. – 2018. – Vol. 148, No. 5. – P. 1490–1498.

542. Johnstone, R. A. W. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds / R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle // Chemical Reviews. – 1985. – Vol. 85, No. 2. – P. 129–170.

543. Wang, D. The golden age of transfer hydrogenation / D. Wang, D. Astruc // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115, No. 13. – P. 6621–6686.

544. Water-improved heterogeneous transfer hydrogenation using methanol as hydrogen donor over Pd-based catalyst / Y. Xiang, X. Li, C. Lu [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 375, No. 2. – P. 289–294.

545. Zhou, L. A novel transfer hydrogenation with high hydrogen utilization for the hydrogenation of halogenated nitrobenzene without hydrodehalogenation / L. Zhou, H. Gu, X. Yan // Catalysis Letters. – 2009. – Vol. 132, No. 1–2. – P. 16–21.

546. Chaubal, N. S. Nitro compounds reduction via hydride transfer using mesoporous mixed oxide catalyst / N. S. Chaubal, M. R. Sawant // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – Vol. 261, No. 2. – P. 232–241.

547. Removal of cyclohexane as a toxic pollutant from air using a non-thermal plasma: influence of different parameters / U. H. Dahiru, F. Saleem, K. Zhang, A. P. Harvey // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9, No. 1. – Art. no. 105023.

548. Производство капролактама / А. С. Бадриан, Ф. Г. Кокоулин, В. И. Овчинников [и др.] ; под редакцией В. И. Овчинникова, В. П. Ручинского. – Москва : Химия, 1977. – 264 с.

549. Patent WO 2009/049662A1 World Intellectual Property Organization, IPC B01J 21/18 (2006.01), B01D 37/02 (2006.01), B01J 23/89 (2006.01), C07C 209/36 (2006.01), C07C 251/36 (2006.01), B01J 37/04 (2006.01). Fast filtering powder catalytic mixtures : No. PCT/EP2007/060942 : filed 15.10.2007 : published 23.04.2009 / Ostgard D., Packruhn U., Göttinger M. : assignee Evonik Degussa GmbH. – 46 p.

550. Ramishvili, T. Preparation of ethyl 4-nitrobenzoate using ultradispersed natural zeolite catalysts, ultrasound and microwave irradiation / T. Ramishvili, V. Tsitsishvili, T. Bukia // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2021. – Vol. 11, No. 4. – P. 251–262.

551. Органикум : в 2-х томах. Т. 2 / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер [и др.] ; перевод с немецкого С. В. Грюнера, П. Б. Терентьева. – 4-е изд. – Москва : Мир, 2008. – 488 с. – (Лучший зарубежный учебник).

552. Sheldon, R. A. Atom efficiency and catalysis in organic synthesis / R. A. Sheldon // *Pure and Applied Chemistry*. – 2000. – Vol. 72, No. 7. – P. 1233–1246.

553. *Green Chemistry: Process Technology and Sustainable Development* / T. Savitskaya, I. Kimlenka, Y. Lu [et al.]. – Singapore : Springer Nature Singapore, 2021. – 149 p.

554. Kraus, M. Linear correlations of substrate reactivity in heterogeneous catalytic reactions / M. Kraus // *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Vol. 17 / ed. by D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz. – New York : Academic Press, 1967. – P. 75–102.

555. Gas phase hydrogenation of nitroarenes: a comparison of the catalytic action of titania supported gold and silver / F. Cárdenas-Lizana, Z. M. de Pedro, S. Gómez-Quero, M. A. Keane // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – Vol. 326, No. 1–2. – P. 48–54.

556. Hydrogenation of substituted aromatic nitrobenzenes over 1.0 wt.% Ir/ZrO₂ catalyst: effect of meta position and catalytic performance / C. Campos, C. Torres, M. Oportus [et al.] // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 213. – P. 93–100.

557. Jaffé, H. H. A reëxamination of the Hammett equation / H. H. Jaffé // *Chemical Reviews*. – 1953. – Vol. 53, No. 2. – P. 191–261.

558. Catalytic hydrogenation of nitrophenols and nitrotoluenes over a palladium/graphene nanocomposite / J. Sun, Y. Fu, G. He [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2014. – Vol. 4, No. 6. – P. 1742–1748.

559. Фторхинолоны: синтез и применение / В. Н. Чарушин, Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, О. Н. Чупахин. – Москва : Физматлит, 2013. – 320 с.

560. Heravi, M. M. Prescribed drugs containing nitrogen heterocycles: an overview / M. M. Heravi, V. Zadsirjan // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10, No. 72. – P. 44247–44311.

561. Патент № 2434005С1 Российская Федерация, МПК C07D 265/36 (2006.01). Способ получения 7,8-дифтор-2,3-дигидро-3-метил-4Н-1,4-бензоксазина : № 2010143297/04 : заявл.

25.10.2010 : опубл. 20.11.2011 / Чарушин В. Н., Горбунов Е. Б., Русинов Г. Л., Лихолобов В. А., Родионов В. А. ; заявитель Учреждение Российской академии наук Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН. – 10 с.

562. Brühne, F. Benzyl alcohol / F. Brühne, E. Wright // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 5 / ed. by C. Ley, B. Elvers. – 7th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – P. 357–365.

563. Catalytic hydrogenation of benzaldehyde for selective synthesis of benzyl alcohol: a review / J. T. Bhanushali, I. Kainthla, R. S. Keri, B. M. Nagaraja // *ChemistrySelect*. – 2016. – Vol. 1, No. 13. – P. 3839–3853.

564. The nature of active sites in the Pd/C-catalyzed hydrogenation/hydrodeoxygenation of benzaldehyde / S. Capelli, S. Cattaneo, M. Stucchi [et al.] // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, No. 3. – Art. no. 251.

565. High-performance PdRu bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles for phenol hydrogenation / C. Huang, X. Yang, H. Yang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 315. – P. 138–143.

566. RuPd alloy nanoparticles supported on N-doped carbon as an efficient and stable catalyst for benzoic acid hydrogenation / M. Tang, S. Mao, M. Li [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5, No. 5. – P. 3100–3107.

567. Chen, J. Composition regulation of bimetallic RuPd catalysts supported on porous alumina spheres for selective hydrogenation / J. Chen, X. Liu, F. Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 259. – P. 43–52.

568. Yu, K. M. K. Micelle-hosted bimetallic Pd–Ru nanoparticle for in situ catalytic hydrogenation in supercritical CO₂ / K. M. K. Yu, P. Meric, S. C. Tsang // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 114, No. 4. – P. 428–433.

569. Mitra, A. Synthesis of equimolar Pd-Ru alloy nanoparticles incorporated mesoporous alumina films: a high performance reusable film catalyst / A. Mitra, D. Jana, G. De // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol. 52, No. 45. – P. 15817–15823.

570. Solid solution alloy nanoparticles of immiscible Pd and Ru elements neighboring on Rh: changeover of the thermodynamic behavior for hydrogen storage and enhanced CO-oxidizing ability / K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, No. 5. – P. 1864–1871.

571. Wu, D. Recent progress in the structure control of Pd-Ru bimetallic nanomaterials / D. Wu, K. Kusada, H. Kitagawa // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 17, No. 1. – P. 583–596.

572. Campbell, R. A. Chemical and electronic properties of ultrathin metal films: the Pd/Re(0001) and Pd/Ru(0001) systems / R. A. Campbell, J. A. Rodriguez, D. W. Goodman // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46, No. 11. – P. 7077–7087.

573. Arai, M. Catalytic features of a low-temperature reduced alumina-supported platinum catalyst. Activity and selectivity in the liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde and nitrobenzene / M. Arai, A. Obata, Y. Nishiyama // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1997. – Vol. 61, No. 2. – P. 275–280.

574. Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts / D. Procházková, P. Zámotný, M. Bejblová [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 332, No. 1. – P. 56–64.

575. Coq, B. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance / B. Coq, F. Figueras // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Vol. 173, No. 1–2. – P. 117–134.

576. Gallezot, P. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes / P. Gallezot, D. Richard // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 1998. – Vol. 40, No. 1–2. – P. 81–126.

577. Karpiński, Z. Catalysis by supported, unsupported, and electron-deficient palladium / Z. Karpiński // *Advances in Catalysis*. Vol. 37 / ed. by D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz. – San Diego : Academic Press, 1990. – P. 45–100.

578. Stakheev, A. Yu. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s / A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 188. – No. 1–2. – P. 3–35.

579. Santori, G. F. Hydrogenation of carbonyl compounds using tin-modified platinum-based catalysts prepared via surface organometallic chemistry on metals (SOMC/M) / G. F. Santori, M. L. Casella, O. A. Ferretti // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – Vol. 186, No. 1–2. – P. 223–239.

580. Zeitsch, K. J. The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products / K. J. Zeitsch. – Amsterdam : Elsevier Science, 2000. – 358 p. – (Sugar Series ; Vol. 13).

581. Towards efficient and greener processes for furfural production from biomass: a review of the recent trends / E. Cousin, K. Namhaed, Y. Pérès [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2022. – Vol. 847. – Art. no. 157599.

582. Jaswal, A. Furfural – a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals / A. Jaswal, P. P. Singh, T. Mondal // *Green Chemistry*. – 2022. – Vol. 24, No. 2. – P. 510–551.

583. Сушкова, В. И. Фурфурол – уникальное вещество. Перспективы развития технологии его производства (обзор) / В. И. Сушкова // Химия растительного сырья. – 2023. – № 2. – С. 27–54.
584. Матанцев, В. Получение фурфурола из отходов фанерного производства / В. Матанцев // Бюллетень Ассоциации «ЛЕСТЕХ». – 2024. – № 1 (15). – С. 44–46.
585. Кировский БиоХимЗавод. – Текст : электронный // Ассоциация «ЛЕСТЕХ» : [сайт]. – URL: <https://alestech.ru/factory/648-kirovskij-biohimzavod> (дата обращения: 13.08.2024).
586. Nakagawa, Y. Catalytic conversions of furfural to pentanediols / Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2015. – Vol. 19, No. 4. – P. 249–256.
587. Recent advances in the selective hydrogenation of furfural and its derivatives to pentanediol / J. Tan, Y. Su, K. Gao [et al.] // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2021. – Vol. 49, No. 6. – P. 780–790.
588. Li, C.-J. Organic chemistry in water / C.-J. Li, L. Chen // *Chemical Society Reviews*. – 2006. – Vol. 35, No. 1. – P. 68–82.
589. Mika, L. T. The role of water in catalytic biomass-based technologies to produce chemicals and fuels / L. T. Mika, E. Cséfalvay, I. T. Horváth // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 247. – P. 33–46.
590. Catalytic organic reactions in water toward sustainable society / T. Kitanosono, K. Masuda, P. Xu, S. Kobayashi // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118, No. 2. – P. 679–746.
591. Solvent-mediated charge separation drives alternative hydrogenation path of furanics in liquid water / Z. Zhao, R. Bababrik, W. Xue [et al.] // *Nature Catalysis*. – 2019. – Vol. 2, No. 5. – P. 431–436.
592. Siegel, H. Ketones / H. Siegel, M. Eggersdorfer // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 20 / ed. by C. Ley, B. Elvers. – 7th ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – P. 187–207.
593. Pharmaceutical Substances: Syntheses, Patents and Applications of the Most Relevant AIPs / A. Kleemann, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert. – 5th ed. – Stuttgart : Georg Thieme, 2009. – 1800 p.
594. Тарабанько, В. Е. Процессы получения γ -ацетопропилового спирта / В. Е. Тарабанько, М. А. Смирнова, Е. Г. Жижина // Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22, № 2. – С. 5–17.
595. Shaik, R. Hydroxychloroquine (HCQ) and its synthetic precursors: a review / R. Shaik, H. S. P. Rao // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. – 2022. – Vol. 19, No. 1. – P. 111–124.
596. Патент № 2243212С2 Российская Федерация, МПК С07С 255/65 (2000.01), С07С 253/16 (2000.01). Способ получения 4,4'-азобис-(4-цианпентанола) : № 2002131370/04 : заявл. 22.11.2002 : опубл. 27.12.2004 / Очнева В. А., Тростянецкая В. Л., Аленкин А. В., Силаева Н. А.,

Шаповалова Т. А., Тудоровский Э. Л. ; заявитель ЗАО «Промышленно-маркетинговая компания «АЛВИ»». – 7 с.

597. Григорьев, А. А. Синтетические углеводородные ракетные горючие (пути снижения стоимости синтина) / А. А. Григорьев // Катализ и нефтехимия. – 2005. – № 13. – С. 44–52.

598. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts / M. J. Maccarrone, C. R. Lederhos, G. Torres // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 441–442. – P. 90–98.

599. Tandem site- and size-controlled Pd nanoparticles for the directed hydrogenation of furfural / S. M. Rogers, C. R. A. Catlow, C. E. Chan-Thaw [et al.] // ACS Catalysis. – 2017. – Vol. 7, No. 4. – P. 2266–2274.

600. Hronec, M. Effect of catalyst and solvent on the furan ring rearrangement to cyclopentanone / M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 437–438. – P. 104–111.

601. Carbon supported Pd-Cu catalysts for highly selective rearrangement of furfural to cyclopentanone / M. Hronec, K. Fulajtarová, I. Vávra [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 181. – P. 210–219.

602. Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni-Cu bimetallic catalysts / Y. Yang, Z. Du, Y. Huang [et al.] // Green Chemistry. – 2013. – Vol. 15, No. 7. – P. 1932–1940.

603. One-pot hydrogen production and cascade reaction of furfural to bioproducts over bimetallic Pd-Ni TUD-1 type mesoporous catalysts / M. M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 237. – P. 521–537.

604. Catalytic cascade conversion of furfural to 1,4-pentanediol in a single reactor / F. Liu, Q. Liu, J. Xu [et al.] // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20, No 8. – P. 1770–1776.

605. The Piancatelli reaction and its variants: recent applications to high added-value chemicals and biomass valorization / C. Verrier, S. Moebs-Sanchez, Y. Queneau, F. Popowycz // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2018. – Vol. 16, No. 5. – P. 676–687.

606. Shanguan, J. Kinetic significance of proton-electron transfer during condensed phase reduction of carbonyls on transition metal clusters / J. Shanguan, Y.-H. C. Chin // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9, No 3. – P. 1763–1778.

607. Каталитическое гидрирование фурфурола в спиртовых средах / И. Л. Симакова, В. Е. Тарабанько, М. Ю. Черняк [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2015. – Т. 8, № 4. – С. 482–490.

608. New insight into the effect of surface oxidized groups of nanostructured carbon supported Pd catalysts on the furfural hydrogenation / R. Kosydar, I. Szewczyk, P. Natkański [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2019. – Vol 17. – Art. no. 100379.

609. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase / A. B. Merlo, V. Vetere, J. F. Ruggera, M. L. Casella // *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 10, No. 13. – P. 1665–1669.

610. Highly active and selective NiFe/SiO₂ bimetallic catalyst with optimized solvent effect for the liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / P. Jia, X. Lan, X. Li, T. Wang // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6, No. 10. – P. 13287–13295.

611. Effect of the solvent in enhancing the selectivity to furan derivatives in the catalytic hydrogenation of furfural / G. Giorgianni, S. Abate, G. Centi [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6, No. 12. – P. 16235–16247.

612. Catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over chromium-free catalyst: enhanced selectivity in the presence of solvent / G. Singh, L. Singh, J. Gahtori [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 500. – Art. no. 111339.

613. Cui, X. Catalytic homogeneous asymmetric hydrogenations of largely unfunctionalized alkenes / X. Cui, K. Burgess // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105, No. 9. – P. 3272–3296.

614. Disilaruthena- and ferracyclic complexes containing isocyanide ligands as effective catalysts for hydrogenation of unfunctionalized sterically hindered alkenes / Y. Sunada, H. Ogushi, T. Yamamoto [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140, No. 11. – P. 4119–4134.

615. Patent WO 00/63261A1 World Intellectual Property Organization, IPC C08F 10/00, C08F 4/651, C08F 4/649. Components and catalysts for the polymerization of olefins : No. PCT/EP00/03333 : filed 12.04.2000 : published 26.10.2000 / Morini G., Balbontin G., Gulevich Yu. V., Kelder R. T., Duijghuisen H. P. B., Klusener P. A. A., Korndorffer F. M. : assignee Montell Technology Company B.V. – 35 p.

616. Любимцев, А. Л. Изучение стерео- и энантиоселективной полимеризации 1,5-гексадиена на гетерогенных катализаторах Циглера – Натта, полученных с использованием оптически активных внутренних доноров / А. Л. Любимцев, И. Э. Нифантьев // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2009. – № 8. – С. 1623–1630.

617. 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.

618. Patent WO 02/098837A1 World Intellectual Property Organization, IPC C07C 67/343. Process for preparing alkylidene substituted succinic acid esters : No. PCT/EP02/06097 : filed 04.06.2002 : published 12.12.2002 / Morini G., Gulevich Yu., Fachini M., Prini G., Cristofori A. : assignee Basell Poliolefine Italia S.p.A. – 17 p.

619. Новый подход к синтезу диэтил-2,3-диизобутилсукцината – компонента титан-магниевых катализаторов полимеризации пропилена / И. В. Нечепуренко, И. Я. Майнагашев, А. А. Барабанов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 6. – С. 699–710.

620. Патент № 2752516С1 Российская Федерация, МПК С07С 69/40 (2021.05), С07С 67/343 (2021.05). Способ получения диалкил 2,3-диизобутилсукцината, компонента титан-магниевых катализаторов полимеризации олефинов : № 2020124260 : заявл. 22.07.2020 : опубл. 28.07.2021 / Нечепуренко И. В., Барабанов А. А., Сергеев С. А., Букатов Г. Д., Волчо К. П., Захаров В. А., Мацько М. А., Салахутдинов Н. Ф. ; заявители НИОХ СО РАН, Институт катализа СО РАН. – 16 с.

621. Given, P. H. Catalysis of the isomerisation and polymerisation of olefins on carbon blacks / P. H. Given, L. W. Hill // Carbon. – 1968. – Vol. 6, No. 4. – P. 525–535.

622. Meier, J. A. Carbon black catalyzed olefin isomerization: I. A heterogeneous site model based on rate dependence on catalyst concentration / J. A. Meier, L. W. Hill // Journal of Catalysis. – 1974. – Vol. 32, No. 1. – P. 80–87.

623. Казанская, А. С. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач : учебное пособие для вузов / А. С. Казанская, В. А. Скобло ; под редакцией Г. М. Панченкова. – Москва : Высшая школа, 1974. – 288 с.

624. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей : справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд ; перевод с английского М. М. Гиндиной под редакцией Б. И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1982. – 592 с.

625. Molecular structure effects in hydrogenation of allyl and vinyl ethers on platinum and palladium supported catalysts / P. Kačer, J. Tobičik, M. Kuzma, L. Červený // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Vol. 195, No. 1–2. – P. 235–243.

626. Organic sonochemistry. Ultrasonically promoted hydrogenation of olefin / T. Y. Kim, E. S. Yim, S. J. Lee [et al.] // Taehan hwahakhoe chi = Journal of the Korean Chemical Society. – 1996. – Vol. 40, No. 3. – P. 216–218.

627. Patent Nr. 10241321A1 Bundesrepublik Deutschland, IPC C07C 213/06, C07C 217/08, C07B 41/04, C07D 207/00, C07D 211/06, C07D 295/00, C07D 261/00, C07D 263/00, C07D 265/00. Verfahren zur Herstellung von Dialkylaminoethern : Nr. 10241321.5 : Anmeldetag 04.09.2002 : Ausgegeben 18.03.2004 / Koch H., Fischer U. ; Sasol Germany GmbH. – 7 S.

628. Patent WO 2017/156009A1 World Intellectual Property Organization, IPC C07D 261/18 (2006.01), A61P 9/00 (2006.01), A61K 31/42 (2006.01). Crystalline (2*S*,4*R*)-5-(5'-chloro-2'-fluoro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(ethoxymethyl)-4-(3-hydroxyisoxazole-5-carboxamido)-2-methylpentanoic acid and uses thereof : No. PCT/US2017/021172 : filed 07.03.2017 : published 14.09.2017 / Hughes A. D.,

Fleury M., Rapta M., Thalladi V. R., Fass G. T., Simeone M., Baldwin R. M., Bourdet D. L. : assignee Theravance Biopharma R&D IP, LLC. – 83 p.

629. Kinetic resolution of P-chirogenic compounds by palladium-catalyzed alcoholysis of vinyl ethers / H. Itoh, E. Yamamoto, S. Masaoka [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2009. – Vol. 351, No. 11–12. – P. 1796–1800.

630. Lin, J. Rhodium-cobalt bimetallic nanoparticles: a catalyst for selective hydrogenation of unsaturated carbon-carbon bonds with hydrous hydrazine / J. Lin, J. Chen, W. Su // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2013. – Vol. 355, No. 1. – P. 41–46.

631. Reduction of alkenes catalyzed by copper nanoparticles supported on diamond nanoparticles / A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, D. Sempere [et al.] // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49, No. 23. – P. 2359–2361.

632. Efficient alkene hydrogenation over a magnetically recoverable and recyclable Fe₃O₄@GO nanocatalyst using hydrazine hydrate as the hydrogen source / J. Mondal, K. T. Nguyen, A. Jana [et al.] // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 50, No. 81. – P. 12095–12097.

633. Transfer hydrogenation of alkenes using ethanol catalyzed by a NCP pincer iridium complex: scope and mechanism / Y. Wang, Z. Huang, X. Leng [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140, No. 12. – P. 4417–4429.

634. Methanol as a potential hydrogen source for reduction reactions enabled by a commercial Pt/C catalyst / V. Goyal, T. Bhatt, C. Dewangan [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 88, No. 4. – P. 2245–2259.

635. Reppe, W. Vinylierung / W. Reppe // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1956. – Bd. 601, Nr. 1. – S. 81–138.

636. Nanoparticle-encapsulated hollow porous polymeric nanosphere frameworks as highly active and tunable size-selective catalysts / Y. Xu, Y. Yao, H. Yu [et al.] // *ACS Macro Letters*. – 2019. – Vol. 8, No. 10. – P. 1263–1267.

637. Patent No. 107488140A The People's Republic of China, IPC C07D 209/86 (2006.01). A synthetic method for N-ethyl carbazole : No. 201710938817.7 : filed 10.10.2017 : published 19.12.2017 / Zheng N., Zheng W., Qin R., Liu S. ; assignee Xiamen University. – 7 p.

638. Schmitz, E. Acetals and hemiacetals / E. Schmitz, I. Eichhorn // *The Chemistry of the Ether Linkage* / ed. by S. Patai. – London : Interscience Publishers, 1967. – P. 309–351. – (The Chemistry of Functional Groups).

639. Eremin, D. B. Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “cocktails” of catalysts and dynamic systems / D. B. Eremin, V. P. Ananikov // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – Vol. 346. – P. 2–19.

640. How to make a cocktail of palladium catalysts with cola and alcohol: heteroatom doping vs. nanoscale morphology of carbon supports / E. O. Pentsak, A. S. Galushko, V. A. Cherepanova, V. P. Ananikov // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, No. 10. – Art. no. 2599.

641. Introduction to dynamic catalysis and the interface between molecular and heterogeneous catalysts / A. S. Galushko, A. S. Kashin, D. B. Eremin [et al.] // *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications* / ed. by K. Philippot, A. Roucoux. – Weinheim : Wiley-VCH, 2021. – Ch. 2. – P. 13–42.

642. Ondar, E. E. Evidence for the “cocktail” nature of platinum-catalyzed alkyne and alkene hydrosilylation reactions / E. E. Ondar, J. V. Burykina, V. P. Ananikov // *Catalysis Science & Technology*. – 2022. – Vol. 12, No. 4. – P. 1173–1186.

643. The fast formation of a highly active homogeneous catalytic system upon the soft leaching of Pd species from a heterogeneous Pd/C precursor / A. S. Galushko, V. V. Ilyushenkova, J. V. Burykina [et al.] // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11, No. 6. – Art. no. 260.

644. Устойчивость катализаторов Pd/C в растворителях для органического синтеза / А. С. Галушко, В. В. Ильюшенкова, Ю. В. Бурькина [и др.] // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2023. – Т. 512, № 1. – С. 88–94.

645. Ananikov, V. P. Toward the ideal catalyst: from atomic centers to a “cocktail” of catalysts / V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya // *Organometallics*. – 2012. – Vol. 31, No. 5. – P. 1595–1604.

646. Kashin, A. S. Catalytic C–C and C–heteroatom bond formation reactions: in situ generated or preformed catalysts? Complicated mechanistic picture behind well-known experimental procedures / A. S. Kashin, V. P. Ananikov // *Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 78, No. 22. – P. 11117–11125.

647. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks, modified with ethanolamino-groups, for hydrogenation of alkynes, alkenes and dienes / L. Kulikov, M. Kalinina, D. Makeeva [et al.] // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, No. 10. – Art. no. 1106.

648. Efficient and recyclable bimetallic Co-Cu catalysts for selective hydrogenation of halogenated nitroarenes / Y. Sheng, B. Wu, J. Ren [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 897. – Art. no. 163143.

649. Poisoning and reuse of supported precious metal catalysts in the hydrogenation of *N*-heterocycles, Part I: Ruthenium-catalysed hydrogenation of 1-methylpyrrole / L. Hegedűs, K. Szőke-Molnár, I. E. Sajó [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2018. – Vol. 148, No. 7. – P. 1939–1950.

650. Poisoning and reuse of supported precious metal catalysts in the hydrogenation of *N*-heterocycles, Part II: Hydrogenation of 1-methylpyrrole over rhodium / L. Hegedűs, T. T. T. Nguyen, K. Lévay [et al.] // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, No. 7. – Art. no. 730.

651. Beletskaya, I. Recyclable nanostructured catalytic systems in modern environmentally friendly organic synthesis / I. Beletskaya, V. Tyurin // *Molecules*. – 2010. – Vol. 15, No. 7. – P. 4792–4814.

652. Каталитическая активность Pd-катализаторов на различных носителях в гидрировании 1-фенилэтиленфосфоновой кислоты / Г. Н. Бондаренко, О. Г. Ганина, Р. К. Шарма, И. П. Белецкая // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2014. – № 8. – С. 1856–1859.

653. Ananikov, V. P. Highly efficient nickel-based heterogeneous catalytic system with nanosized structural organization for selective Se–H bond addition to terminal and internal alkynes / V. P. Ananikov, N. V. Orlov, I. P. Beletskaya // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26, No. 3. – P. 740–750.

654. Получение активного катализатора реакции Сузуки – Мияура из наночастиц при напылении палладия на подложку из поливинилового спирта / А. Н. Кашин, Д. А. Панчук, Л. М. Ярышева [и др.] // *Журнал органической химии*. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 51–56.

655. Gavia, D. J. Catalytic properties of unsupported palladium nanoparticle surfaces capped with small organic ligands / D. J. Gavia, Y.-S. Shon // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 7, No. 6. – P. 892–900.

656. S,O-Ligand-promoted palladium-catalyzed C–H functionalization reactions of nondirected arenes / K. Naksomboon, C. Valderas, M. Gómez-Martínez [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7, No. 9. – P. 6342–6346.

657. Palladium complexes of thio/seleno-ether containing *N*-heterocyclic carbenes: efficient and reusable catalyst for regioselective C–H bond arylation / R. Bhatt, N. Bhuvanesh, K. N. Sharma, H. Joshi // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – No. 6. – P. 532–540.

658. Bönemann, H. Surfactant-stabilized nanosized colloidal metals and alloys as catalyst precursors / H. Bönemann, W. Brijoux // *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods* / ed. by W. R. Moser. – San Diego : Academic Press, 1996. – Ch. 7. – P. 165–196.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Принципиальные технологические схемы способов получения и характеристики промышленных разновидностей наноглобулярного углерода (технического углерода)

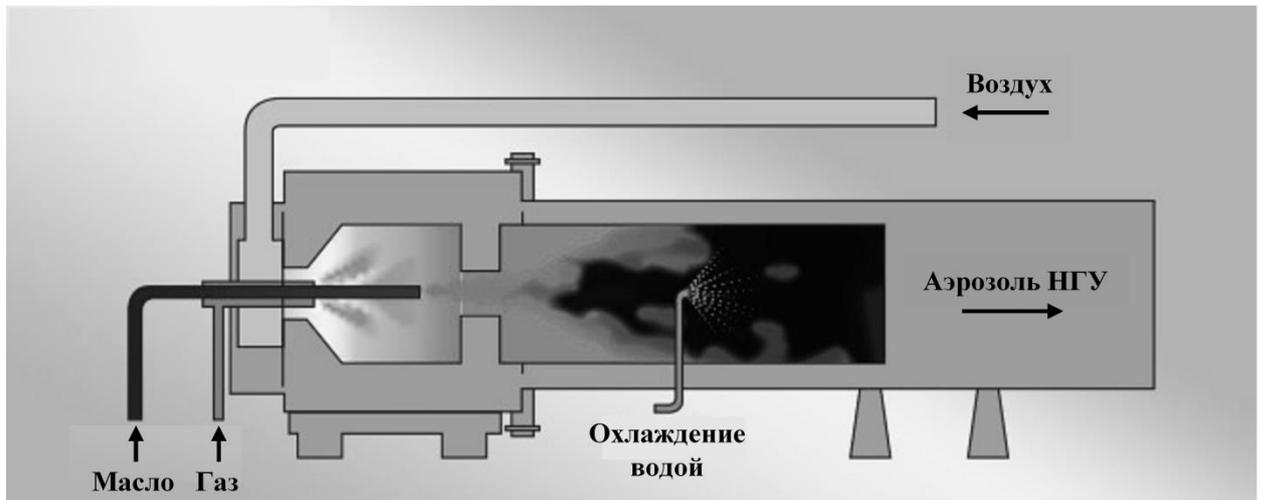


Рисунок А.1 – Принципиальная схема получения НГУ печным способом при окислительном пиролизе жидкого углеводородного сырья (масла) в турбулентном пламени [36]

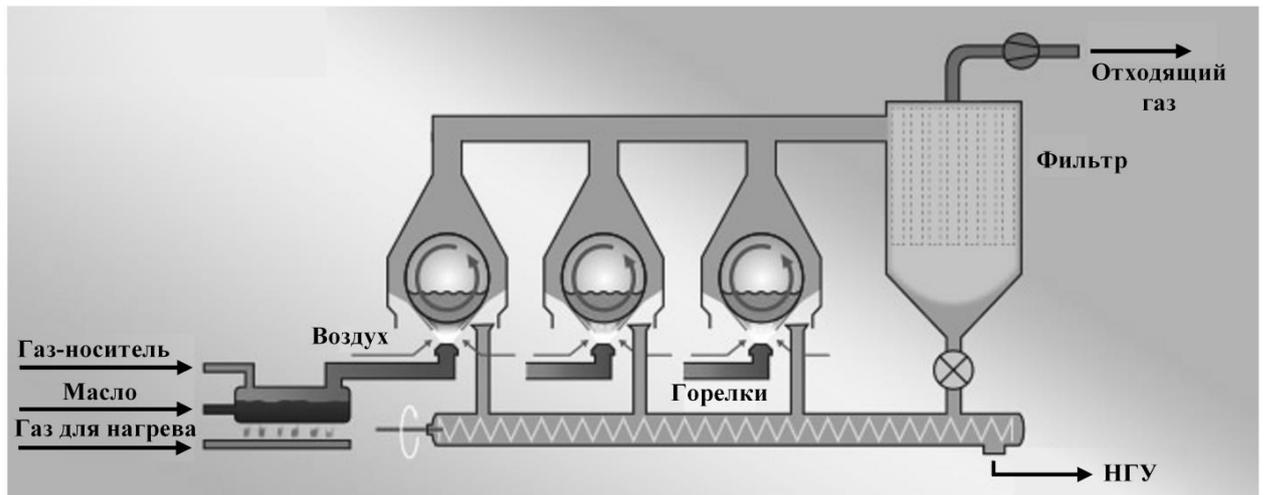


Рисунок А.2 – Принципиальная схема получения НГУ каналным способом при неполном сжигании углеводородного сырья (природного газа или смеси газа с маслом) в диффузионных пламенах [36]

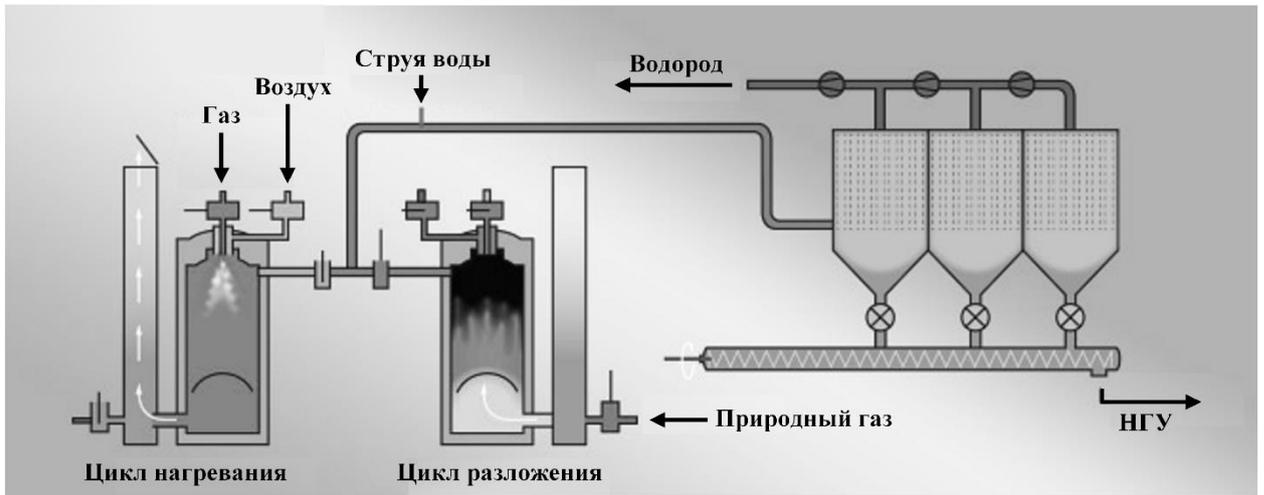


Рисунок А.3 – Принципиальная схема получения НГУ термическим способом при неокислительном пиролизе природного газа [36]

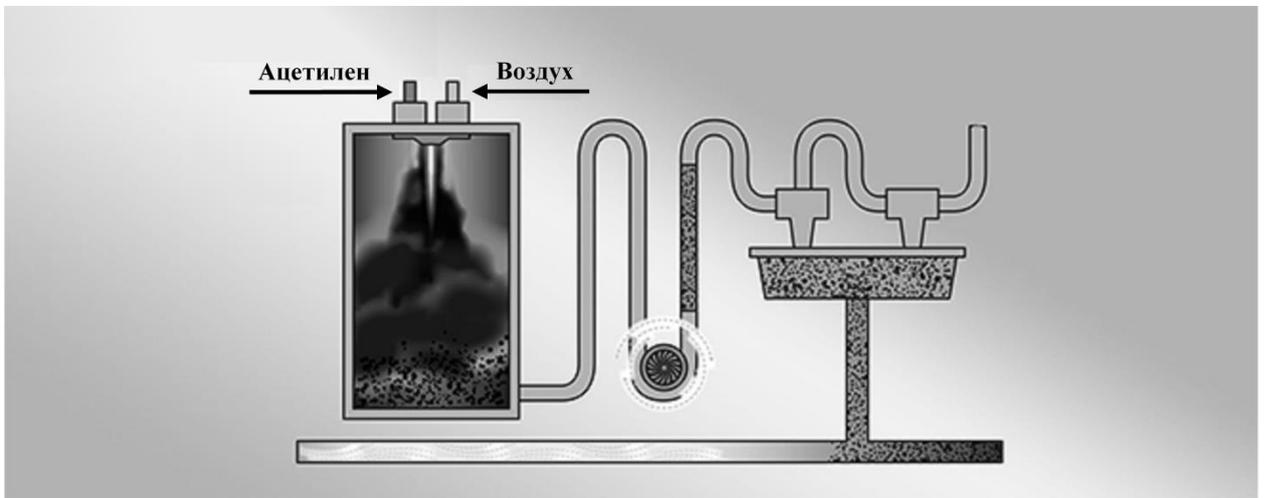


Рисунок А.4 – Принципиальная схема получения НГУ при термическом разложении ацетилена

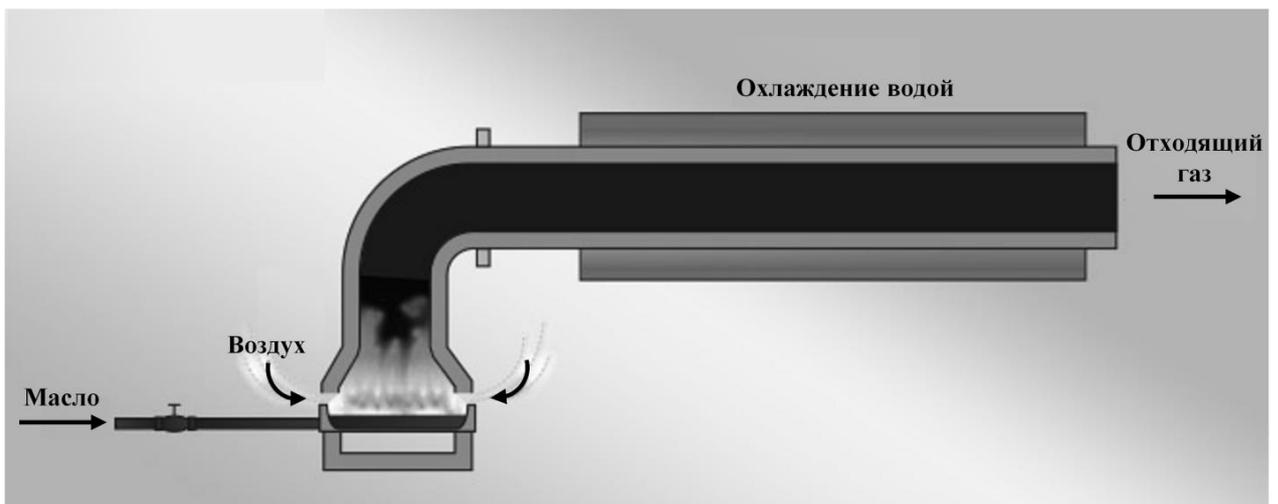


Рисунок А.5 – Принципиальная схема получения НГУ ламповым способом при неполном сжигании жидкого сырья (масла) в диффузионном пламени [36]

Таблица А.1 – Значения или диапазоны значений показателей некоторых отечественных и зарубежных промышленных марок НГУ (технического углерода), получаемых различными способами; по данным работ [16, 36–39, 55] и открытых источников в сети Интернет

Марка	Производитель	Диаметр наноглобул, нм	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Абсорбция ДБФ, мл·(100 г) ⁻¹
<i>Печные разновидности</i>				
П234	АО «Нижекамсктехуглерод», АО «Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова»	21	109	101
П245	ООО «Омсктехуглерод», АО «Нижекамсктехуглерод», АО «Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова»	22	119	103
П324	ООО «Омсктехуглерод», АО «Нижекамсктехуглерод», АО «Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова»	34	84	100
П514	ООО «Омсктехуглерод», АО «Нижекамсктехуглерод», АО «Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова», АО «Ивановский техуглерод и резина», ОАО «Туймазытехуглерод»	48	43	103
П701	АО «Ивановский техуглерод и резина», Сосногорский газоперерабатывающий завод, ОАО «Туймазытехуглерод»	61	33–39	60–70
П705	АО «Ивановский техуглерод и резина», ОАО «Туймазытехуглерод»	60–100	20–26	105–115
Black Pearls [®] 460	Cabot Corporation (США)	29	84	102
Black Pearls [®] 2000	Cabot Corporation (США)	15	1500	330
Vulcan [®] XC-72 (N472)	Cabot Corporation (США)	30–60	218	174
Elftex [®] 8 (N330)	Cabot Corporation (США)	27	85	105
Regal [®] 660 (N219)	Cabot Corporation (США)	24	109	73
Sterling [®] SO-1 (N539)	Cabot Corporation (США)	41	43	97

Продолжение таблицы А.1

Марка	Производитель	Диаметр наноглобул, нм	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Абсорбция ДБФ, мл·(100 г) ⁻¹
<i>Печные разновидности</i>				
Mogul [®] L	Cabot Corporation (США)	24	138	68
Corax [®] N121	Orion Engineered Carbons (Люксембург)	11–19	114	132
Corax [®] N326	Orion Engineered Carbons (Люксембург)	26–30	78	72
Corax [®] N774	Orion Engineered Carbons (Люксембург)	61–100	29	72
<i>Канальные разновидности</i>				
K354	Сосногорский газоперерабатывающий завод, химический завод «Хазар» (Туркменистан)	27	123	78
Spheron [®] 6 (S301)	Cabot Corporation (США)	25	112	96
Carbolac [®] 1	Cabot Corporation (США)	9	950	280
Carbolac [®] 46	Cabot Corporation (США)	13	800	240
Monarch [®] 71	Cabot Corporation (США)	16	380	143
Monarch [®] 81	Cabot Corporation (США)	22	130	110
Elf [®] 75	Cabot Corporation (США)	23	210	113
Mogul [®] A	Cabot Corporation (США)	28	295	115
Neo-Spectra [®] CDX975	Columbian Chemicals Co. (США)	21	242	169
<i>Термические разновидности</i>				
T900	Сосногорский газоперерабатывающий завод, ОАО «Гуймазытехуглерод»	250	12–15	39
Sterling [®] MT (N990)	Cabot Corporation (США)	250	7	34
Sterling [®] FT (N880)	Cabot Corporation (США)	180	10	31

Продолжение таблицы А.1

Марка	Производитель	Диаметр наноглобул, нм	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Абсорбция ДБФ, мл·(100 г) ⁻¹
<i>Термические разновидности</i>				
Thermax [®] N990	Cancarb (Канада)	280	9	32–45
Aroperse [®] 15	Orion Engineered Carbons (Люксембург)	280	9	40
Sevacarb [®] MT (N990)	Sevalco Ltd. (Великобритания)	350	6	41
<i>Ацетиленовые разновидности</i>				
A437-Э	Новолипецкий металлургический комбинат	30–39	94	130–150
Ketjenblack [®] EC-600JD	Akzo Nobel (Нидерланды)	68	1270	495
Ketjenblack [®] EC-300J	Akzo Nobel (Нидерланды)	79	800	360
Shawinigan Black [®] C-55	Chevron Phillips Chemical (США)	42	70	310
Denka Black	Denka Company Ltd. (Япония)	30–40	65	165
Vulcan [®] XC-605	Cabot Corporation (США)	34	254	148
<i>Ламповые разновидности</i>				
П803	АО «Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова», АО «Ивановский техуглерод и резина», ОАО «Туймазытехуглерод»	245	13–19	75–90
П805-Э	АО «Ивановский техуглерод и резина», ОАО «Туймазытехуглерод»	100–200	15	122
Lamp Black [®] 101	Orion Engineered Carbons (Люксембург)	95	20	117
Durex [®] 0 (N774)	Orion Engineered Carbons (Люксембург)	115	18	64
<p>Примечание – Обозначения отечественных марок технического углерода приведены по стандарту СЭВ 3766-82. Для зарубежных разновидностей приведены зарегистрированные торговые марки, а для некоторых из них в скобках – обозначения по стандарту ASTM D1765. Не все из приведённых марок производятся в настоящее время. Например, в США производство технического углерода канальным способом было прекращено в 1976 г. по экологическим и экономическим причинам. В России выпуск канальной марки К354 был остановлен в 2013 г. Также в России уже не производится ацетиленовая марка А437-Э.</p>				

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Функции, использованные при аппроксимации (моделировании) экспериментальных спектров и профилей

1. Функция Гаусса, использованная в настоящей работе для аппроксимации профилей выделения водорода (см. раздел 2.4.2) и РФЭ-спектров (в комбинации с функцией Лоренца, см. раздел 2.4.5), имеет вид:

$$y(x) = \frac{I}{\Delta x} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{x - x_{\max}}{\Delta x} \right)^2 \ln 2 \right], \quad (\text{Б.1})$$

где I – интегральная интенсивность (площадь) пика;

Δx – ширина пика на половине его высоты;

x_{\max} – положение максимума пика на оси абсцисс.

2. Функция Лоренца, использованная в настоящей работе для аппроксимации КР-спектров (см. раздел 2.3.2) и ЭПР-спектров (в виде первой производной, см. раздел 2.3.9), имеет вид:

$$y(x) = \frac{2I}{\pi} \frac{\Delta x}{4(x - x_{\max})^2 + \Delta x^2}, \quad (\text{Б.2})$$

где I – интегральная интенсивность (площадь) пика;

Δx – ширина пика на половине его высоты;

x_{\max} – положение максимума пика на оси абсцисс.

3. Асимметричная функция Пирсона типа VII (split Pearson VII), использованная в настоящей работе для аппроксимации рентгеновских дифрактограмм (раздел 2.3.1), имеет вид:

$$y(x) = \begin{cases} I_1 \left[1 + \left(\frac{x - x_{\max}}{\Delta x_1} \right)^2 \left(2^{\frac{1}{m_1}} - 1 \right) \right]^{-m_1}, & x \leq x_{\max}, \\ I_2 \left[1 + \left(\frac{x - x_{\max}}{\Delta x_2} \right)^2 \left(2^{\frac{1}{m_2}} - 1 \right) \right]^{-m_2}, & x > x_{\max}, \end{cases} \quad (\text{Б.3})$$

где I_1 и I_2 – интегральные интенсивности (площади) составляющих пика;

Δx_1 и Δx_2 – значения ширины составляющих пика на половине его высоты;

x_{\max} – положение максимума пика на оси абсцисс;

m_1 и m_2 – параметры формы составляющих пика.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

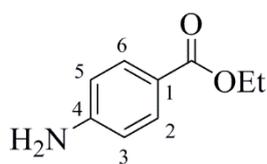
(обязательное)

Данные спектрометрической идентификации продуктов гидрирования и сопутствующих гидрированию превращений

В.1 Продукты гидрирования ароматических нитросоединений

Этил-4-аминобензоат (ЭАБ)

CAS 94-09-7



ИК-спектр (таблетка с KBr) $\tilde{\nu}$, см^{-1} : 3420 (ν_{as} NH_2), 3340 (ν_{s} NH_2), 3071 (ν C_{ArH}), 3000–2850 (ν CH_3 , ν CH_2), 1686 (ν $\text{C}=\text{O}$), 1635 (δ_{s} NH_2), 1601 (ν $\text{C}=\text{C}$), 1475 (ν $\text{C}=\text{C}$), 1279 (ν $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$), 1108 (ν $\text{C}-\text{O}$).

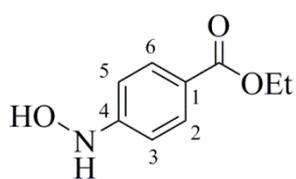
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} , м. д.: 1,34 (т, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Гц, 3H, Me); 4,06 (уш. с, 2H, NH_2); 4,30 (кв, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, 2H, CH_2); 6,62 (д, $^3J_{3-2, 5-6} = 8,8$ Гц, 2H, H-3, H-5); 7,84 (д, $^3J_{2-3, 6-5} = 8,8$ Гц, 2H, H-2, H-6).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, CDCl_3) δ_{C} , м. д.: 14,4 (Me); 60,2 (CH_2); 113,7 (C-3, C-5); 120,0 (C-1); 131,5 (C-2, C-6); 150,8 (C-4); 166,7 (CO_2Et).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 165 (39) $[\text{M}]^+$, 137 (16) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 120 (100) $[\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 92 (20) $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2]^+$, 65 (16) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$.

Этил-4-(гидроксиамино)бензоат (ЭГАБ)

CAS 24171-85-5



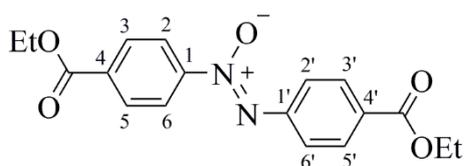
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} , м. д.: 1,36 (т, $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ Гц, Me); 4,32 (кв, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, CH_2); 6,20 (уш. с, 1H, NH); 6,95 (д, $^3J_{3-2, 5-6} = 8,8$ Гц, 2H, H-3, H-5); 6,99 (уш. с, 1H, OH); 7,94 (д, $^3J_{2-3, 6-5} = 8,8$ Гц, 2H, H-2, H-6).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, CDCl_3) δ_{C} , м. д.: 14,3 (Me); 60,5 (CH_2); 112,7 (C-3, C-5); 123,5 (C-1); 130,8 (C-2, C-6); 154,2 (C-4); 166,5 (CO_2Et).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 181 (59) $[\text{M}]^+$, 165 (37) $[\text{M} - (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O})]^+$, 153 (15) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 136 (94) $[\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 120 (100) $[\text{M} - (\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{O})]^+$, 108 (24) $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NHOH}]^+$, 92 (31) $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2]^+$, 65 (23) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 39 (7) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

Диэтил-4,4'-азоксидибензоат (ДАОД)

CAS 6421-04-1



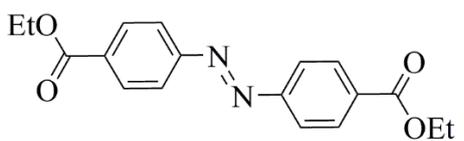
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ_{H} , м. д.: 1,41 (т, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц, 3H, Me); 1,42 (т, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц, 3H, Me); 4,40 (кв, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц, 2H, CH_2); 4,42 (кв, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц, 2H, CH_2); 8,14–8,21 (м, 6H, H-3, H-5, H-2', H-3', H-5', H-6'); 8,37 (д, $^3J_{2-3, 6-5} = 9,0$ Гц, 2H, H-2, H-6).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, CDCl_3) δ_{C} , м. д.: 14,3 (2×Me); 61,2 (CH_2); 61,6 (CH_2); 122,5 (C-2', C-6'); 125,3 (C-2, C-6); 130,1 (C-3', C-5'); 130,3 (C-3, C-5); 131,1 (C-4'); 133,6 (C-4); 146,9 (C-1); 150,8 (C-1'); 165,3 (CO_2Et); 165,7 (CO_2Et).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 342 (25) $[\text{M}]^+$, 297 (18) $[\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 177 (10) $[\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 165 (7) $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 149 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 121 (19) $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{H}]^+$, 76 (16) $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 65 (22) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$.

Диэтил-4,4'-азодибензоат (ДАД)

CAS 7250-68-2



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 (27) $[\text{M}]^+$, 281 (15) $[\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 177 (12) $[\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 149 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 121 (15) $[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{H}]^+$, 76 (16) $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 65 (17) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$.

Анилин

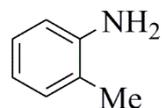
CAS 62-53-3



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 93 (100) $[\text{M}]^+$, 92 (12) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 66 (32) $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$, 65 (16) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 39 (8) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

2-Метиланилин

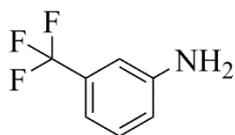
CAS 95-53-4



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 107 (80) $[\text{M}]^+$, 106 (100) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 79 (12) $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$, 77 (17) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 51 (5) $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$.

3-(Трифторметил)анилин

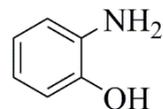
CAS 98-16-8



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 161 (100) $[M]^+$, 142 (33) $[M - F]^+$, 114 (28) $[(C_5H_4)CF_2]^+$, 111 (18) $[M - CF_2]^+$, 65 (8) $[C_5H_5]^+$.

2-Аминофенол

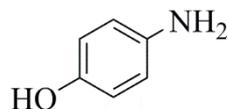
CAS 95-55-6



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 109 (100) $[M]^+$, 81 (6) $[M - CO]^+$, 80 (50) $[M - (CO + H)]^+$, 53 (10) $[C_4H_5]^+$.

4-Аминофенол

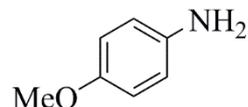
CAS 123-30-8



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 109 (100) $[M]^+$, 81 (12) $[M - CO]^+$, 80 (46) $[M - (CO + H)]^+$, 53 (12) $[C_4H_5]^+$.

4-Метоксианилин

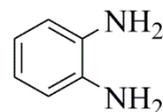
CAS 104-94-9



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 123 (73) $[M]^+$, 108 (100) $[M - CH_3]^+$, 80 (41) $[M - (CH_3 + CO)]^+$, 65 (6) $[C_5H_5]^+$, 53 (12) $[C_4H_5]^+$.

1,2-Фенилендиамин

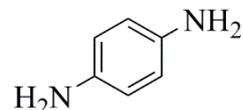
CAS 95-54-5



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 108 (100) $[M]^+$, 107 (22) $[M - H]^+$, 81 (15) $[M - HNC]^+$, 80 (43) $[M - (H + HNC)]^+$, 53 (9) $[C_4H_5]^+$.

1,4-Фенилендиамин

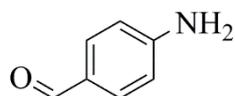
CAS 106-50-3



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 108 (100) $[M]^+$, 107 (27) $[M - H]^+$, 81 (14) $[M - HNC]^+$, 80 (34) $[M - (H + HNC)]^+$, 53 (10) $[C_4H_5]^+$.

4-Аминобензальдегид

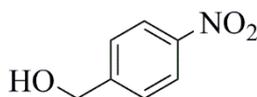
CAS 556-18-3



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 121 (95) $[M]^+$, 120 (100) $[M - H]^+$, 92 (45) $[M - (H + CO)]^+$, 65 (31) $[C_5H_5]^+$, 39 (9) $[C_3H_3]^+$.

4-Нитробензиловый спирт

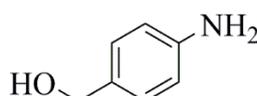
CAS 619-73-8



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 153 (27) $[M]^+$, 136 (18) $[M - OH]^+$, 107 (55) $[M - NO_2]^+$, 106 (37) $[M - (H + NO_2)]^+$, 89 (44) $[M - (H_2O + NO_2)]^+$, 78 (33) $[C_6H_6]^+$, 77 (100) $[C_6H_5]^+$, 65 (17) $[C_5H_5]^+$, 51 (29) $[C_4H_3]^+$, 40 (64) $[C_3H_4]^+$.

4-Аминобензиловый спирт

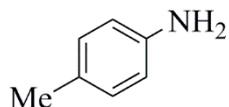
CAS 623-04-1



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 123 (92) $[M]^+$, 122 (66) $[M - H]^+$, 106 (100) $[M - OH]^+$, 94 (52) $[M - (H + CO)]^+$, 77 (40) $[C_6H_5]^+$, 65 (16) $[C_5H_5]^+$, 51 (8) $[C_4H_3]^+$, 40 (36) $[C_3H_4]^+$.

4-Метиланилин

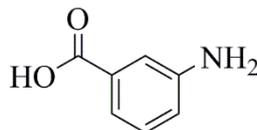
CAS 106-49-0



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 107 (68) $[M]^+$, 106 (100) $[M - H]^+$, 79 (7) $[C_6H_7]^+$, 77 (13) $[C_6H_5]^+$.

3-Аминобензойная кислота

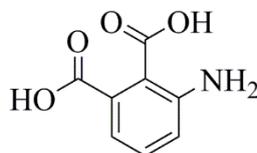
CAS 99-05-8



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 137 (100) $[M]^+$, 120 (37) $[M - OH]^+$, 92 (37) $[M - (OH + CO)]^+$, 65 (20) $[C_5H_5]^+$, 39 (7) $[C_3H_3]^+$.

3-Аминофталевая кислота

CAS 5434-20-8



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 163 (79) $[M - H_2O]^+$, 119 (97) $[M - (H_2O + CO_2)]^+$, 91 (100) $[(C_6H_3)NH_2]^+$, 64 (26) $[C_3H_4]^+$.

7,8-Дифтор-3-метил-2H-бензо[*b*][1,4]оксазин (ДМБ)

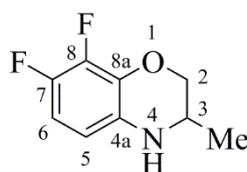
CAS 117321-74-1



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 183 (100) $[M]^+$, 168 (37) $[M - CH_3]^+$, 154 (15) $[M - CHO]^+$, 140 (7) $[M - (CH_3 + CO)]^+$, 112 (26) $[M - (CH_3CN + CH_2O)]^+$, 88 (13) $[C_4H_2F_2]^+$.

7,8-Дифтор-3,4-дигидро-3-метил-2H-бензо[*b*][1,4]оксазин (ДДМБ)

CAS 82419-33-8



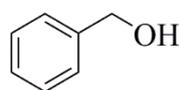
Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ_H , м. д.: 1,17 (д, $^3J_{H-H} = 6,5$ Гц, 3H, Me); 3,51 (дквд, $^3J_{3-2} = 8,5$ Гц, $^3J_{H-H} = 6,4$ Гц, $^3J_{3-2} = 2,8$ Гц, 1H, H-3); 3,56 (уш. с, 1H, H-4); 3,75 (дд, $^2J_{2-2} = 10,4$ Гц, $^3J_{2-3} = 8,0$ Гц, 1H, H-2); 4,23 (дд, $^2J_{2-2} = 10,4$ Гц, $^3J_{2-3} = 2,7$ Гц, 1H, H-2); 6,20 (ддд, $^3J_{5-6} = 9,0$ Гц, $^4J_{5-F} = 4,7$ Гц, $^5J_{5-F} = 2,2$ Гц, 1H, H-5); 6,50 (м, 1H, H-6).

Спектр ЯМР ^{13}C $\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, $CDCl_3$) δ_C , м. д.: 17,4 (Me); 44,9 (C-3); 70,8 (C-2); 107,7 (д, $^2J_{C-F} = 18,2$ Гц, C-6); 108,4 (дд, $^3J_{C-F} = 6,9$ Гц, $^4J_{C-F} = 3,5$ Гц, C-5); 130,9 (т, $^3J_{C-F} = 2,6$ Гц, C-4a); 133,3 (дд, $^2J_{C-F} = 10,4$ Гц, $^3J_{C-F} = 2,6$ Гц, C-8a); 140,6 (дд, $^1J_{C-F} = 244,5$ Гц, $^2J_{C-F} = 15,6$ Гц, C-8); 144,4 (дд, $^1J_{C-F} = 237,1$ Гц, $^2J_{C-F} = 10,8$ Гц, C-7).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 185 (86) $[M]^+$, 170 (100) $[M - CH_3]^+$, 142 (21) $[M - (CH_3 + CO)]^+$, 129 (9) $[M - (CH_3 + CH_3CN)]^+$, 101 (11) $[C_5H_3F_2]^+$, 88 (13) $[C_4H_2F_2]^+$.

В.2 Продукты гидрирования ароматических альдегидов**Бензиловый спирт (БС)**

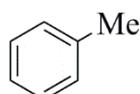
CAS 100-51-6



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 108 (97) $[M]^+$, 107 (67) $[M - H]^+$, 91 (17) $[C_7H_7]^+$, 79 (100) $[M - (H + CO)]^+$, 77 (61) $[C_6H_5]^+$, 65 (7) $[C_5H_5]^+$, 51 (20) $[C_4H_3]^+$, 39 (8) $[C_3H_3]^+$.

Толуол

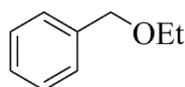
CAS 108-88-3



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 92 (61) $[M]^+$, 91 (100) $[M - H]^+$, 65 (10) $[C_5H_5]^+$, 51 (5) $[C_4H_3]^+$, 39 (7) $[C_3H_3]^+$.

(Этоксиметил)бензол (ЭМБ)

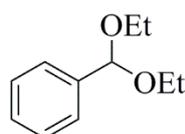
CAS 539-30-0



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 136 (5) $[M]^+$, 135 (10) $[M - H]^+$, 107 (20) $[M - (C_2H_4 + H)]^+$, 92 (87) $[C_7H_8]^+$, 91 (100) $[M - OC_2H_5]^+$, 79 (34) $[C_6H_7]^+$, 77 (21) $[C_6H_5]^+$, 65 (15) $[C_5H_5]^+$, 51 (8) $[C_4H_3]^+$.

(Диэтоксиметил)бензол (ДЭМБ)

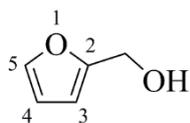
CAS 774-48-1



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 136 (9) $[M - (CH_2=CHOH)]^+$, 135 (100) $[M - OC_2H_5]^+$, 107 (56) $[M - (OC_2H_5 + C_2H_4)]^+$, 105 (17) $[(C_6H_5)CO]^+$, 79 (35) $[C_6H_7]^+$, 77 (26) $[C_6H_5]^+$.

Фурфуриловый спирт (ФС)

CAS 98-00-0



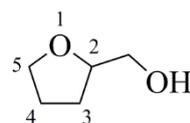
Спектр ЯМР 1H (400 МГц, H_2O) δ_H , м. д.: 4,46 (с, 2H, CH_2); 6,29 (м, 1H, H-3); 6,33 (дд, $^3J_{4-5} = 3,1$ Гц, $^3J_{4-3} = 2,0$ Гц, 1H, H-4); 7,40 (дд, $^3J_{5-4} = 1,8$ Гц, $^3J_{5-3} = 0,8$ Гц, 1H, H-5).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_C , м. д.: 55,8 (CH_2); 108,3 (C-4); 110,6 (C-3); 143,2 (C-5); 153,5 (C-2).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 98 (100) $[M]^+$, 97 (54) $[M - H]^+$, 81 (55) $[M - OH]^+$, 70 (29) $[M - CO]^+$, 69 (34) $[M - (H + CO)]^+$, 53 (39) $[M - (OH + CO)]^+$, 39 (39) $[C_3H_3]^+$.

Тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС)

CAS 97-99-4



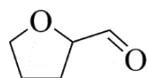
Спектр ЯМР 1H (400 МГц, H_2O) δ_H , м. д.: 1,60–1,74 (м, цикл); 1,74–2,00 (м, цикл); 3,38–3,45 (м, CH_2OH); 3,45–3,60 (м, H-5); 3,60–3,80 (м, H-2).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_C , м. д.: 25,2 (C-4); 26,9 (C-3); 63,7 (CH_2OH); 68,1 (C-5); 79,5 (C-2).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 71 (100) $[C_4H_7O]^+$, 43 (50) $[C_4H_7O - CO]^+$, 39 (14) $[C_3H_3]^+$.

Тетрагидрофурурол (ТГФЛ)

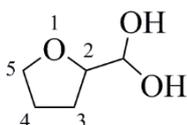
CAS 7681-84-7



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 72 (7) $[M - CO]^+$, 71 (100) $[C_4H_7O]^+$, 43 (73) $[C_4H_7O - CO]^+$, 41 (58) $[C_3H_5]^+$, 39 (22) $[C_3H_3]^+$.

(Тетрагидрофуран-2-ил)метандиол

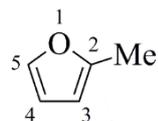
CAS 2621392-02-5



Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_C , м. д.: 26,5 (C-4); 28,3 (C-3); 68,6 (C-5); 81,1 (C-2); 91,3 (CHОН).

2-Метилфуран (МФ)

CAS 534-22-5



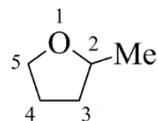
Спектр ЯМР 1H (400 МГц, 1,4-диоксан) δ_H , м. д.: 2,27 (м, 3H, Me); 6,02 (дт, $^3J_{3-4} = 3,1$ Гц, $^4J_{3-5} = 1,0$ Гц, 1H, H-3); 6,29 (дд, $^3J_{4-5} = 2,7$ Гц, $^3J_{4-3} = 1,8$ Гц, 1H, H-4); 7,39 (д, $^3J_{5-4} = 1,8$ Гц, 1H, H-5).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, 1,4-диоксан) δ_C , м. д.: 12,7 (Me); 105,4 (C-3); 110,3 (C-4); 141,0 (C-5); 151,7 (C-2).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 82 (100) $[M]^+$, 81 (61) $[M - H]^+$, 53 (53) $[M - (H + CO)]^+$, 43 (6) $[CH_3CO]^+$, 39 (28) $[C_3H_3]^+$.

2-Метилтетрагидрофуран (МТГФ)

CAS 96-47-9



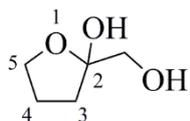
Спектр ЯМР 1H (400 МГц, H_2O) δ_H , м. д.: 1,10 (д, $^3J_{H-H} = 6,3$ Гц, Me); 1,30–1,50 (м, H-3); 1,90–2,00 (м, H-3, H-4); 3,40–3,50 (м, H-2, H-5).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_C , м. д.: 19,8 (Me); 25,6 (C-4); 32,3 (C-3); 67,5 (C-5); 76,2 (C-2).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 86 (15) $[M]^+$, 71 (100) $[M - CH_3]^+$, 43 (71) $[C_4H_7O - CO]^+$, 39 (18) $[C_3H_3]^+$.

2-(Гидроксиметил)тетрагидрофуран-2-ол

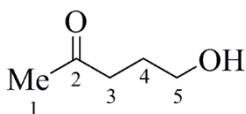
CAS 199991-28-1



Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 24,1 (С-4); 33,4 (С-3); 65,1 (СН₂ОН); 68,5 (С-5); 105,9 (С-2).

5-Гидроксипентан-2-он (ГПН)

CAS 1071-73-4

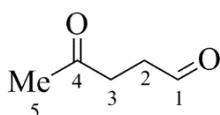


Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 1,66 (квин, $^3J_{4-3, 4-5} = 7,0$ Гц, Н-4); 2,10 (с, Н-1); 2,50 (т, $^3J_{3-4} = 7,4$ Гц, Н-3); 3,46 (т, $^3J_{5-4} = 6,5$ Гц, Н-5).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 25,8 (С-4); 29,3 (С-1); 39,6 (С-3); 60,9 (С-5); 216,3 (С-2).

4-Оксопентаналь (ОП)

CAS 626-96-0



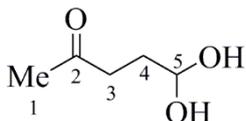
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 2,13 (с, 3Н, Н-5); 2,66 (т, $^3J_{2-3} = 6,5$ Гц, 2Н, Н-2); 2,78 (т, $^3J_{3-2} = 6,5$ Гц, 2Н, Н-3); 9,55 (т, $^3J_{1-2} = 0,8$ Гц, 1Н, Н-1).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 29,3 (С-5); 35,5 (С-3); 37,1 (С-2); 206,3 (С-1); 213,7 (С-4).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 72 (38) $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 57 (12) $[\text{M} - (\text{CO} + \text{CH}_3)]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

5,5-Дигидроксипентан-2-он

CAS 373380-20-2

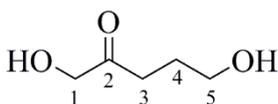


Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 1,70 (тд, $^3J_{4-3} = 7,4$ Гц, $^3J_{4-5} = 5,7$ Гц, Н-4); 2,10 (с, Н-1); 2,54 (т, $^3J_{3-4} = 7,2$ Гц, Н-3); 4,92 (т, $^3J_{5-4} = 5,5$ Гц, Н-5).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 29,1 (С-1); 31,3 (С-4); 38,4 (С-3); 90,3 (С-5); 215,5 (С-2).

1,5-Дигидроксипентан-2-он (ДГПН)

CAS 89211-32-5

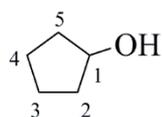


Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 1,67 (м, Н-4); 2,42 (т, $^3J_{3-4} = 7,4$ Гц, Н-3); 3,46 (т, $^3J_{5-4} = 6,3$ Гц, Н-5); 4,26 (с, Н-1).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 25,5 (C-4); 34,3 (C-3); 60,9 (C-5); 67,1 (C-1); 214,0 (C-2).

Циклопентанол (ЦПОЛ)

CAS 96-41-3



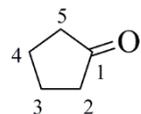
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 1,56 (м, 4H); 1,65 (м, 4H).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 22,8 (C-3, C-4); 34,3 (C-2, C-5); 74,0 (C-1).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 86 (8) $[\text{M}]^+$, 68 (9) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 57 (100) $[\text{M} - (\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4)]^+$, 39 (11) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

Циклопентанон (ЦПН)

CAS 120-92-3

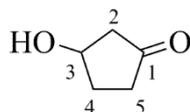


Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 1,84 (м, 4H, H-3, H-4); 2,12 (м, 4H, H-2, H-5).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 22,8 (C-3, C-4); 38,5 (C-2, C-5); 229,5 (C-1).

3-Гидроксициклопентан-1-он (ГЦПН)

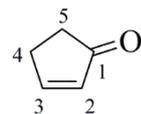
CAS 26831-63-0



Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 31,0 (C-4); 35,7 (C-5); 47,1 (C-2); 69,5 (C-3); 224,9 (C-1).

Циклопент-2-ен-1-он (ЦПН-2)

CAS 930-30-3

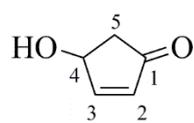


Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 2,65 (м, H-5); 6,11 (дт, $^3J_{2-3} = 5,7$ Гц, $^4J_{2-4} = 2,0$ Гц, H-2); 7,90 (дт, $^3J_{3-2} = 5,5$ Гц, $^3J_{3-4} = 2,7$ Гц, H-3).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 29,5 (C-4); 34,3 (C-5); 132,9 (C-2); 171,2 (C-3); 217,4 (C-1).

4-Гидроксициклопент-2-ен-1-он (ГЦПН-2)

CAS 61305-27-9

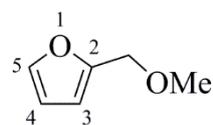


Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, H_2O) δ_{H} , м. д.: 2,16 (дд, $^2J_{5-5} = 19,0$ Гц, $^3J_{5-4} = 2,0$ Гц, H-5); 2,74 (дд, $^2J_{5-5} = 18,8$ Гц, $^3J_{5-4} = 5,9$ Гц, 1H, H-5); 6,18 (дд, $^3J_{2-3} = 5,7$ Гц, $^4J_{2-4} = 1,4$ Гц, 1H, H-2); 7,65 (дд, $^3J_{3-2} = 5,7$ Гц, $^3J_{3-4} = 2,2$ Гц, 1H, H-3).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, H_2O) δ_{C} , м. д.: 43,4 (C-5); 69,9 (C-4); 134,3 (C-2); 166,4 (C-3); 212,0 (C-1).

2-(Метоксиметил)фуран

CAS 13679-46-4



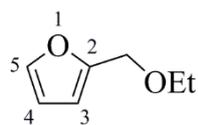
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, MeOH) δ_{H} , м. д.: 3,27 (с, Me); 4,35 (с, 2H, CH_2); 6,36 (м, 2H, H-3, H-4); 7,45 (дд, $^3J_{5-4} = 1,8$ Гц, $^4J_{5-3} = 1,0$ Гц, 1H, H-5).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, MeOH) δ_{C} , м. д.: 57,0 (Me); 65,8 (CH_2); 110,1 (C-4); 110,5 (C-3); 143,4 (C-5); 151,3 (C-2).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 112 (43) $[\text{M}]^+$, 111 (20) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 81 (100) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 53 (36) $[\text{M} - (\text{OCH}_3 + \text{CO})]^+$, 39 (10) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

2-(Этоксиметил)фуран

CAS 6270-56-0

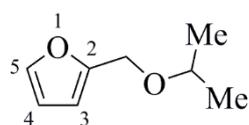


Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, EtOH) δ_{C} , м. д.: 15,2 (Me); 61,7 (CH_2); 66,2 (OCH_2Me); 110,4 (C-4); 111,2 (C-3); 143,9 (C-5); 152,3 (C-2).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 126 (25) $[\text{M}]^+$, 98 (8) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 97 (16) $[\text{M} - (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H})]^+$, 81 (100) $[\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 53 (24) $[\text{M} - (\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{CO})]^+$, 39 (8) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

2-(Изопропоксиметил)фуран

CAS 113984-01-3



Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, *i*-PrOH) δ_{C} , м. д.: 21,5 (2×Me); 61,6 (CH_2); 70,7 (OCH); 109,0 (C-3); 110,2 (C-4); 142,6 (C-5); 151,9 (C-2).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 140 (11) $[\text{M}]^+$, 98 (10) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$, 97 (13) $[\text{M} - (\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H})]^+$, 81 (100) $[\text{M} - \text{OC}_3\text{H}_7]^+$, 53 (15) $[\text{M} - (\text{OC}_3\text{H}_7 + \text{CO})]^+$, 39 (7) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

2-[(Пентилокси)метил]фуран

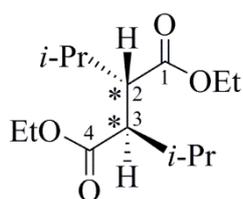
CAS 121529-96-2



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 168 (13) $[M]^+$, 98 (7) $[M - C_5H_{10}]^+$, 97 (8) $[M - (C_5H_{10} + H)]^+$, 81 (100) $[M - OC_5H_{11}]^+$, 53 (14) $[M - (OC_5H_{11} + CO)]^+$.

В.3 Продукты гидрирования функционализированных алкенов**Диэтил-(2*R*,3*S*)-2,3-диизопропилсукцинат (мезо-ДИПС)**

CAS 144190-28-3



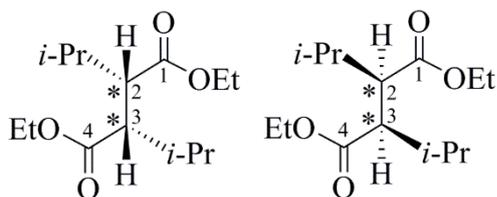
Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ_H , м. д.: 0,91 (д, $^3J_{H-H} = 6,7$ Гц, 6H, $\underline{Me_2CH}$); 0,93 (д, $^3J_{H-H} = 6,7$ Гц, 6H, $\underline{Me_2CH}$); 1,25 (т, $^3J_{H-H} = 7,2$ Гц, 6H, $2 \times \underline{MeCH_2O}$); 1,80 (м, 2H, $2 \times \underline{Me_2CH}$); 2,78 (дд, $^3J_{H-H} = 2,4$ Гц, $^3J_{H-H} = 1,6$ Гц, 2H, H-2, H-3); 4,12 (кв, $^3J_{H-H} = 7,0$ Гц, 4H, $2 \times \underline{MeCH_2O}$).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, $CDCl_3$) δ_C , м. д.: 14,3 ($2 \times \underline{MeCH_2O}$); 17,0 ($\underline{Me_2CH}$); 21,7 ($\underline{Me_2CH}$); 29,0 ($2 \times \underline{Me_2CH}$); 50,8 (C-2, C-3); 59,9 ($2 \times \underline{MeCH_2O}$); 173,0 (C-1, C-4).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 213 (81) $[M - OC_2H_5]^+$, 173 (93) $[M - (C_3H_7 + C_3H_6)]^+$, 129 (100) $[M - C_3H_7CHCO_2C_2H_5]^+$, 115 (59) $[C_3H_6CO_2C_2H_5]^+$, 101 (29) $[C_3H_7CHCO_2H]^+$, 87 (10) $[CH_2CO_2C_2H_5]^+$, 83 (17) $[C_5H_7O]^+$, 73 (6) $[CO_2C_2H_5]^+$, 69 (38) $[C_4H_5O]^+$, 55 (17) $[C_4H_7]^+$.

Рацемическая смесь диэтил-(2*R*,3*R*)-2,3-диизопропилсукцината и диэтил-(2*S*,3*S*)-2,3-диизопропилсукцината (рац-ДИПС)

CAS 159828-62-3, 2226168-67-6



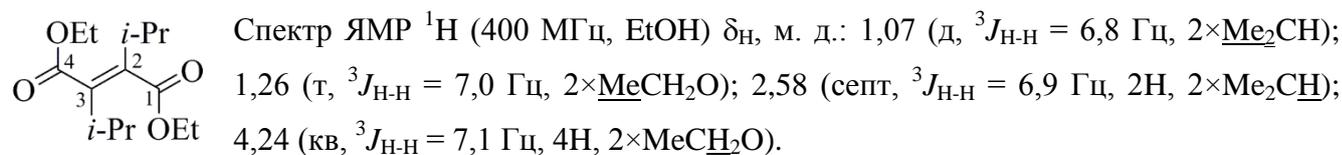
Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ_H , м. д.: 0,86 (д, $^3J_{H-H} = 6,8$ Гц, 6H, $\underline{Me_2CH}$); 1,03 (д, $^3J_{H-H} = 6,8$ Гц, 6H, $\underline{Me_2CH}$); 1,22 (т, $^3J_{H-H} = 7,1$ Гц, 6H, $2 \times \underline{MeCH_2O}$); 1,98 (м, 2H, $2 \times \underline{Me_2CH}$); 2,64 (дд, $^3J_{H-H} = 3,0$ Гц, $^3J_{H-H} = 1,7$ Гц, 2H, H-2, H-3); 4,09 (кв, $^3J_{H-H} = 7,0$ Гц, 4H, $2 \times \underline{MeCH_2O}$).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, $CDCl_3$) δ_C , м. д.: 14,2 ($2 \times \underline{MeCH_2O}$); 17,5 ($\underline{Me_2CH}$); 21,8 ($\underline{Me_2CH}$); 26,3 ($2 \times \underline{Me_2CH}$); 50,1 (C-2, C-3); 60,1 ($2 \times \underline{MeCH_2O}$); 173,6 (C-1, C-4).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 213 (81) $[M - OC_2H_5]^+$, 173 (93) $[M - (C_3H_7 + C_3H_6)]^+$, 129 (100) $[M - C_3H_7CHCO_2C_2H_5]^+$, 115 (59) $[C_3H_6CO_2C_2H_5]^+$, 101 (29) $[C_3H_7CHCO_2H]^+$, 87 (10) $[CH_2CO_2C_2H_5]^+$, 83 (17) $[C_5H_7O]^+$, 73 (6) $[CO_2C_2H_5]^+$, 69 (38) $[C_4H_5O]^+$, 55 (17) $[C_4H_7]^+$.

Диэтил-2,3-диизопропилбут-2-ен-1,4-диоат (ДИБ)

CAS 2376873-23-1

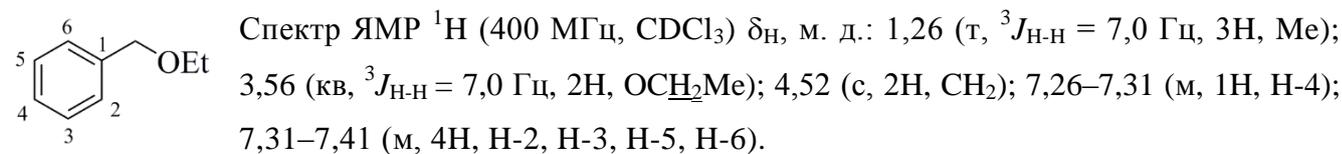


Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, EtOH) δ_{C} , м. д.: 14,1 ($2 \times \underline{\text{MeCH}_2\text{O}}$); 21,0 ($2 \times \underline{\text{Me}_2\text{CH}}$); 31,6 ($2 \times \underline{\text{Me}_2\text{CH}}$); 61,0 ($2 \times \underline{\text{MeCH}_2\text{O}}$); 138,9 (C-2, C-3); 168,7 (C-1, C-4).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 (12) $[\text{M} - (\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7)]^+$, 211 (92) $[\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 210 (100) $[\text{M} - (\text{H} + \text{OC}_2\text{H}_5)]^+$, 195 (31) $[\text{M} - (\text{H} + \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3)]^+$, 182 (36) $[\text{M} - (\text{H} + \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, 167 (32) $[\text{M} - (\text{H} + \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7)]^+$, 139 (48) $[\text{M} - (\text{H} + \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7)]^+$, 125 (13) $[\text{M} - (\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_3\text{H}_7)]^+$, 109 (58) $[\text{M} - (\text{H} + 2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, 95 (30) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{CCO}]^+$, 67 (32) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}]^+$, 55 (22) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 43 (29) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 41 (24) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$.

(Этоксиметил)бензол (ЭМБ)

CAS 539-30-0



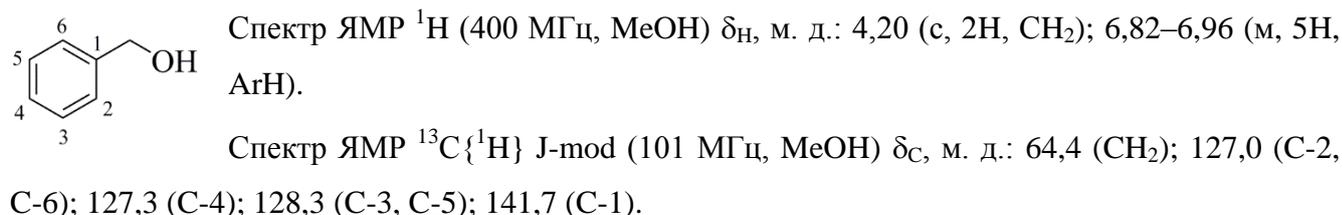
Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц, CDCl_3) δ_{C} , м. д.: 15,4 (Me); 65,9 (OCH_2Me); 72,9 (CH_2); 127,6 (C-4); 127,8 (C-2, C-6); 128,5 (C-3, C-5); 138,8 (C-1).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 136 (7) $[\text{M}]^+$, 135 (11) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 107 (17) $[\text{M} - (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H})]^+$, 92 (84) $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$, 91 (100) $[\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 79 (34) $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$, 77 (19) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 65 (16) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$.

Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 137,0960 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $[\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}]^+$ 137,0961.

Бензиловый спирт (БС)

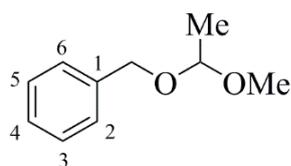
CAS 100-51-6



Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 108 (97) $[\text{M}]^+$, 107 (67) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 91 (17) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 79 (100) $[\text{M} - (\text{H} + \text{CO})]^+$, 77 (61) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 65 (7) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 51 (20) $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$, 39 (8) $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

[(1-Метоксиэтокси)метил]бензол (МЭМБ)

CAS 1146218-81-6

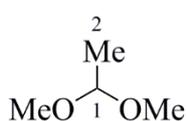


Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, MeOH) δ_{C} , м. д.: 18,7 (CHMe); 52,0 (MeO); 67,8 (CH₂); 100,7 (C_HMe); 127,6 (C-2, C-6); 127,8 (C-4); 128,4 (C-3, C-5).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 134 (29) [$\text{M} - (\text{H} + \text{OCH}_3)^+$], 108 (12) [$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}^+$], 107 (14) [$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}^+$], 92 (21) [C_7H_8^+], 91 (100) [C_7H_7^+], 79 (17) [C_6H_7^+], 78 (5) [C_6H_6^+], 77 (19) [C_6H_5^+], 65 (15) [C_5H_5^+], 59 (36) [$\text{CH}_3\text{OCHCH}_3^+$], 51 (12) [C_4H_3^+], 44 (20) [CH_3OCH^+], 43 (7) [CH_3CO^+], 40 (65) [C_3H_4^+].

1,1-Диметоксиэтан (ДМЭ)

CAS 534-15-6



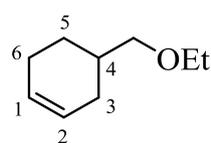
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, MeOH) δ_{H} , м. д.: 0,84 (д, $^3J_{2-1} = 6,3$ Гц, 3H, H-2); 2,90 (с, 6H, 2×MeO); 4,14 (кв, $^3J_{1-2} = 5,3$ Гц, 1H, H-1).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, MeOH) δ_{C} , м. д.: 18,2 (C-2); 52,1 (2×MeO); 101,8 (C-1).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 75 (47) [$\text{M} - \text{CH}_3^+$], 59 (100) [$\text{M} - \text{OCH}_3^+$], 43 (23) [CH_3CO^+].

4-(Этоксиметил)циклогекс-1-ен (ЭМЦ)

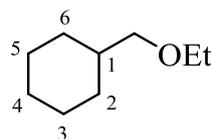
CAS 728004-85-1



Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, MeOH) δ_{C} , м. д.: 14,4 (OCH₂Me); 24,6 (C-6); 25,8 (C-5); 28,6 (C-3); 34,2 (C-4); 66,4 (OCH₂Me); 75,7 (CH₂O); 125,9 (C-2); 126,9 (C-1).

(Этоксиметил)циклогексан

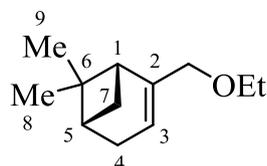
CAS 14315-62-9



Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ J-mod (101 МГц, MeOH) δ_{C} , м. д.: 14,4 (OCH₂Me); 25,5 (C-3, C-5); 26,0 (C-4); 30,2 (C-2, C-6); 66,4 (OCH₂Me); 76,7 (CH₂O).

6,6-Диметил-2-(этоксиметил)бицикло[3.1.1]гепт-2-ен (ДЭБ)

CAS 144341-90-2



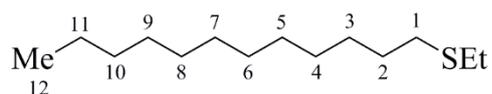
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, MeOH) δ_{H} , м. д.: 0,79 (с, 3H, H-8); 1,10 (т, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц, 3H, OCH₂Me); 1,13 (с, 1H, H-7); 1,25 (с, 3H, H-9); 2,04 (м, 1H,

H-5); 2,10 (т, $^3J_{1-7} = 5,7$ Гц, 1H, H-1); 2,15–2,30 (м, 2H, H-4); 2,37 (м, 1H, H-7); 3,39 (кв, $^3J_{H-H} = 7,0$ Гц, OCH_2Me); 3,77 (м, 2H, CH_2O); 5,43 (м, 1H, H-3).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ J-mod (101 МГц, MeOH) δ_C , м. д.: 14,4 (OCH_2Me); 20,5 (C-8); 25,7 (C-9); 31,2 (C-7); 31,4 (C-4); 37,9 (C-6); 41,2 (C-5); 43,6 (C-1); 65,2 (OCH_2Me); 73,4 (CH_2O); 119,9 (C-3); 145,8 (C-2).

1-(Этилгио)додекан (ЭТД)

CAS 2851-83-4



Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ_H , м. д.: 0,88 (т, $^3J_{12-11} = 6,8$ Гц, 3H, H-12); 1,16–1,32 (м, 19H, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9, H-10, SCH_2Me); 1,33–1,44 (м, 2H, H-11); 1,51–1,65 (м, 2H, H-2); 2,49–2,56 (м, 4H, H-1, SCH_2Me).

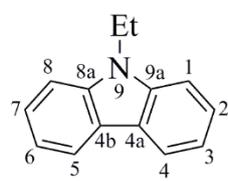
Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (101 МГц, $CDCl_3$) δ_C , м. д.: 14,3 (C-12); 15,0 (SCH_2Me); 22,8 (C-11); 26,1 (SCH_2Me); 29,1 (C-3); 29,4 (C-4); 29,5 (C-2); 29,7 (C-9); 29,8 (C-5, C-6, C-7, C-8); 31,9 (C-1); 32,1 (C-10).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{отн}$, %): 230 (26) $[M]^+$, 201 (100) $[M - C_2H_5]^+$, 97 (11) $[C_7H_{13}]^+$, 83 (14) $[C_6H_{11}]^+$, 75 (25) $[C_3H_7S]^+$, 69 (18) $[C_5H_9]^+$, 62 (14) $[C_2H_5SH]^+$, 55 (22) $[C_4H_7]^+$, 43 (16) $[C_3H_7]^+$, 41 (19) $[C_3H_5]^+$.

Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 231,2138 $[M + H]^+$; вычислено для $[C_{14}H_{31}S]^+$ 231,2141.

9-Этил-9H-карбазол (ЭК)

CAS 86-28-2



Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ_H , м. д.: 1,30 (т, $^3J_{H-H} = 7,1$ Гц, 3H, Me); 4,42 (кв, $^3J_{H-H} = 7,1$ Гц, 2H, CH_2); 7,14–7,25 (м, 2H, H-3, H6); 7,42–7,50 (м, 2H, H-2, H-7); 7,58 (д, $^3J_{1-2, 8-7} = 8,2$ Гц, 2H, H-1, H-8); 8,15 (д, $^3J_{4-3, 5-6} = 7,7$ Гц, 2H, H-4, H-5).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (101 МГц, $DMCO-d_6$) δ_C , м. д.: 14,1 (Me); 37,3 (CH_2); 109,5 (C-1, C-8); 119,1 (C-3, C-6); 120,8 (C-4, C-5); 122,6 (C-4a, C-4b); 126,1 (C-2, C-7); 140,0 (C-8a, C-9a).

Масс-спектр (EI, 70 эВ) m/z ($I_{отн}$, %): 195 (49) $[M]^+$, 180 (100) $[M - CH_3]^+$, 167 (8) $[M - C_2H_4]^+$, 166 (10) $[M - C_2H_5]^+$, 152 (17) $[M - (CH_3 + CH_2N)]^+$, 140 (8) $[M - (C_2H_4 + C_2H_3)]^+$, 139 (6) $[M - (C_2H_5 + HCN)]^+$.

Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 196,1123 $[M + H]^+$; вычислено для $[C_{14}H_{13}N + H]^+$ 196,1121.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(обязательное)

Зависимости количества поглощённого водорода от времени (кривые поглощения водорода), полученные при изучении катализаторов в реакциях гидрирования

Г.1 Гидрирование ароматических нитросоединений

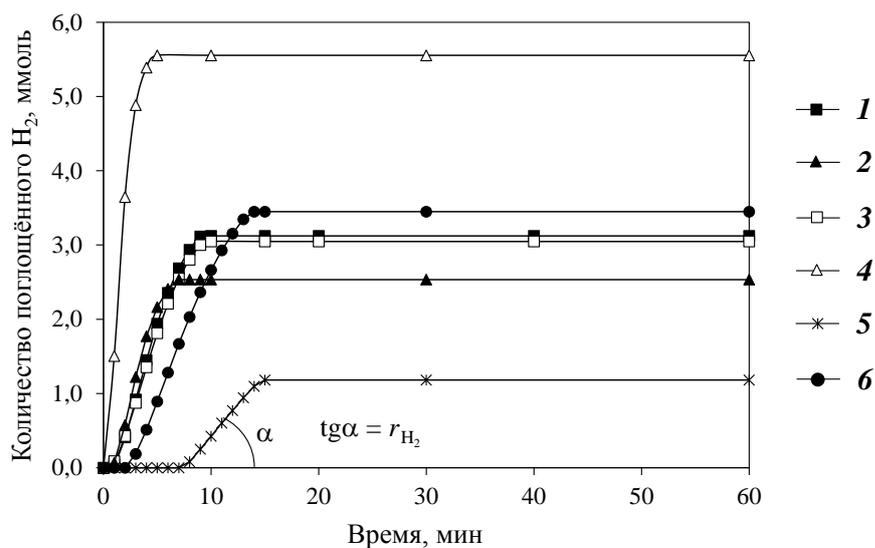


Рисунок Г.1 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании ЭНБ в присутствии катализаторов 1 % Pd(ХК)/Т900 (1), 1 % Pd(ПГК)/Т900 (2), 2 % Pd(ХК)/Т900 (3), 2 % Pd(ПГК)/Т900 (4), 1 % Pd(ПГК)/П145 (5) и 1 % Pd(ПГК)/П278-Э (6) в среде этанола при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа

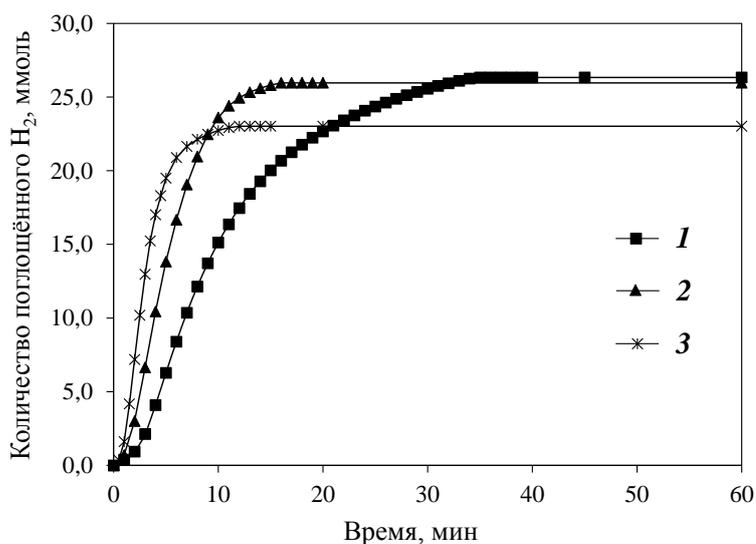


Рисунок Г.2 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании ЭНБ в присутствии катализатора 0,5 % Pd(ПГК)/Т900 в среде этанола при давлении водорода 0,5 МПа и различных температурах: 30 (1), 50 (2) и 70 °С (3)

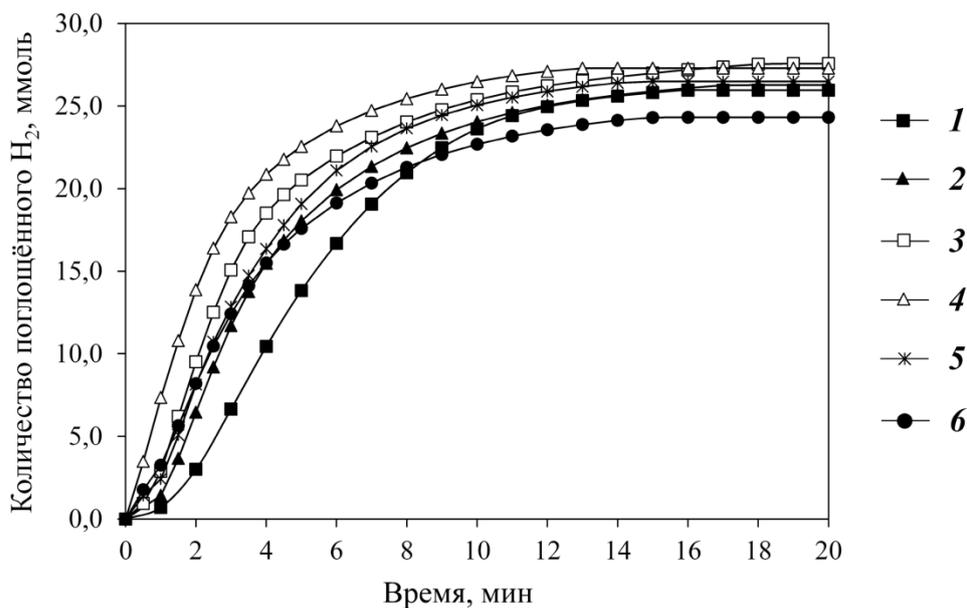


Рисунок Г.3 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании ЭНБ в присутствии катализатора 0,5 % Pd(ПГК)/Т900 в среде этанола при температуре 50 °С и различных давлениях водорода: 0,5 (1), 1,0 (2), 2,0 (3), 3,0 (4), 4,0 (5) и 5,0 МПа (6)

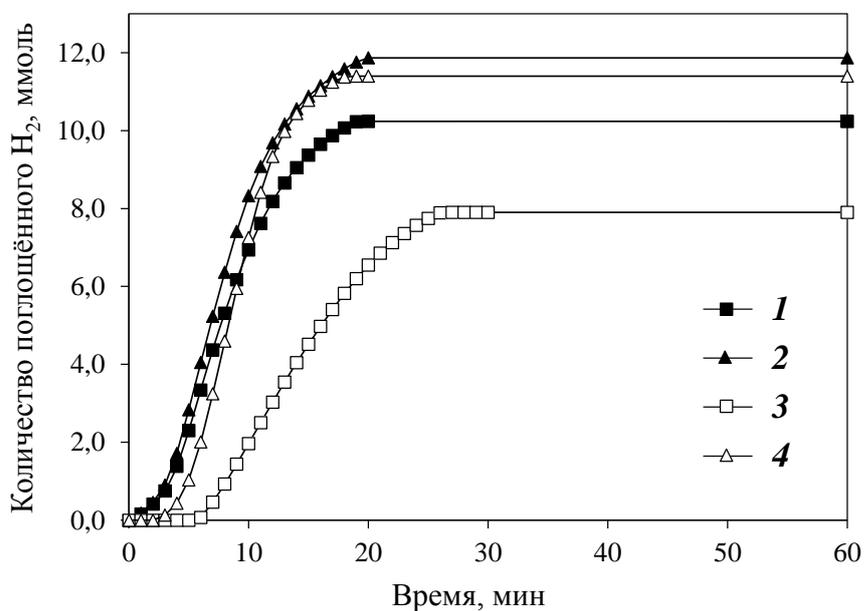


Рисунок Г.4 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании ЭНБ в присутствии катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э при температуре 50 °С, давлении водорода 0,5 МПа, в среде метанола (1), этанола (2), пропан-2-ола (3) и циклогексана (4)

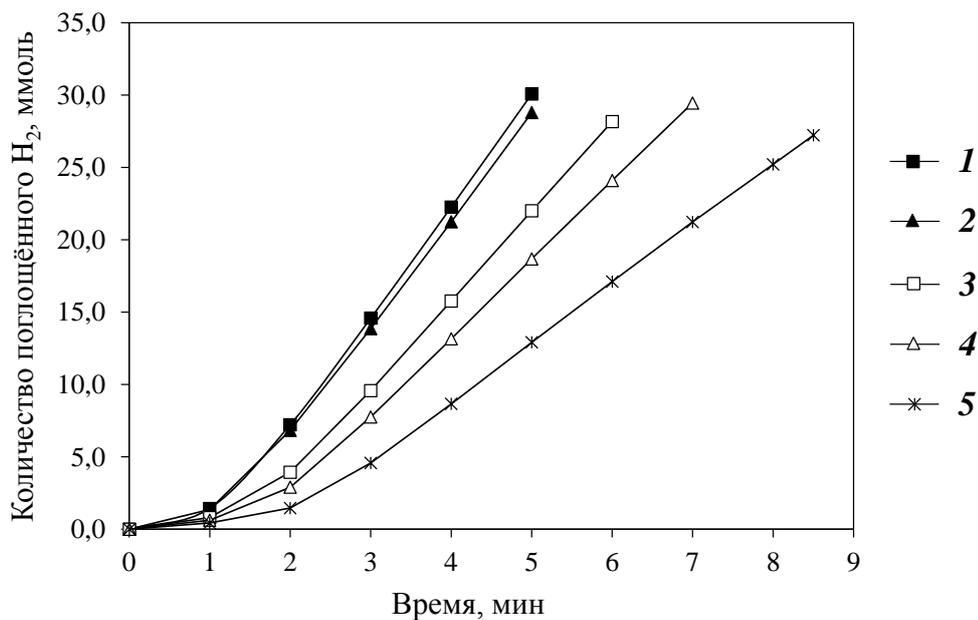


Рисунок Г.5 – Начальные участки кривых поглощения водорода, зарегистрированные при испытании катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э в гидрировании ЭНБ в среде этанола при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа в первом (1), втором (2), третьем (3), четвёртом (4) и пятом (5) циклах

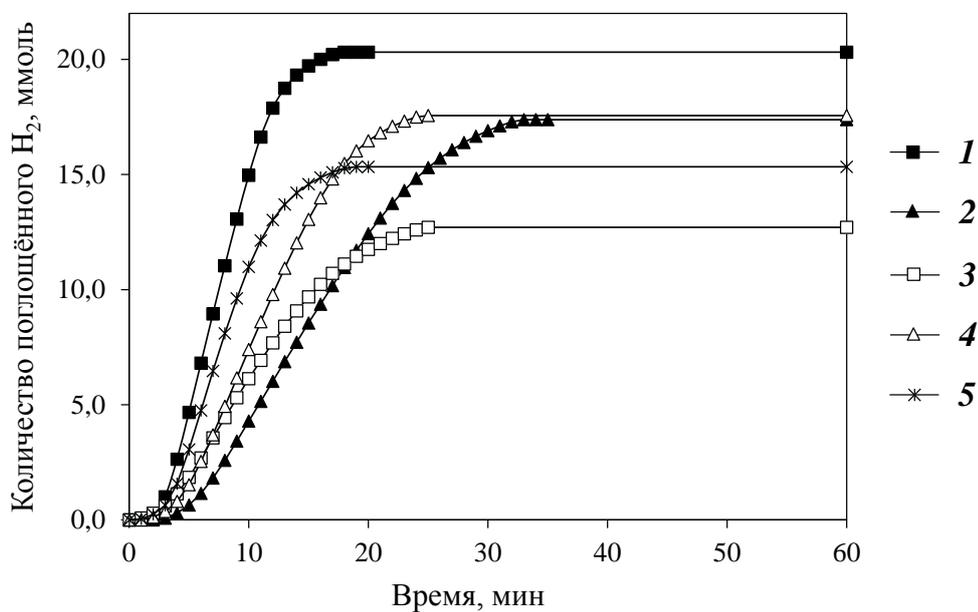


Рисунок Г.6 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании нитробензола (1), 2-нитротолуола (2), 1-нитро-3-(трифторметил)бензола (3), 2-нитрофенола (4) и 4-нитроанизола (5) в присутствии катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э в среде этанола при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа

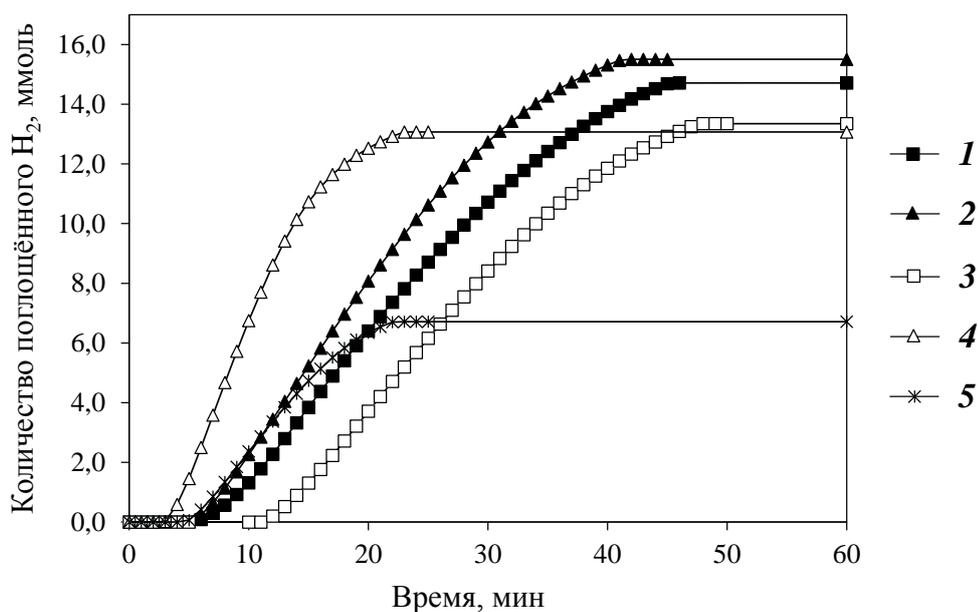


Рисунок Г.7 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании 2-нитроанилина (1), 4-нитроанилина (2), 4-нитробензальдегида (3), 3-нитробензойной кислоты (4) и 3-нитрофталевой кислоты (5) в присутствии катализатора 1 % Pd(ПГК)/П278-Э в среде этанола при температуре 50 °С и давлении водорода 0,5 МПа

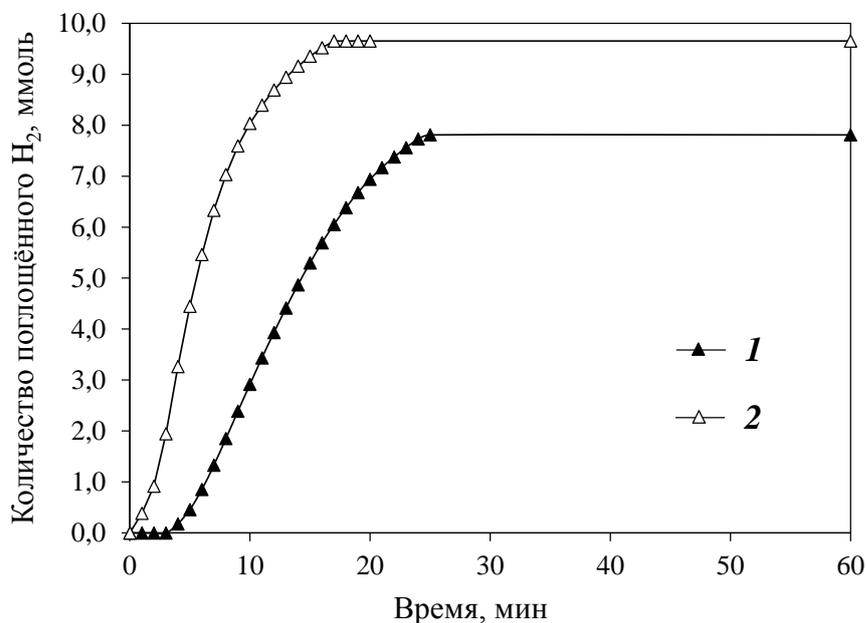


Рисунок Г.8 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании ДНП в присутствии катализаторов 1 % Pd(ПГК)/П278-Э (1) и 5 % Pd(ПГК)/П278-Э (2) в среде этанола при температуре 70 °С и давлении водорода 0,5 МПа

Г.2 Гидрирование фурфурола

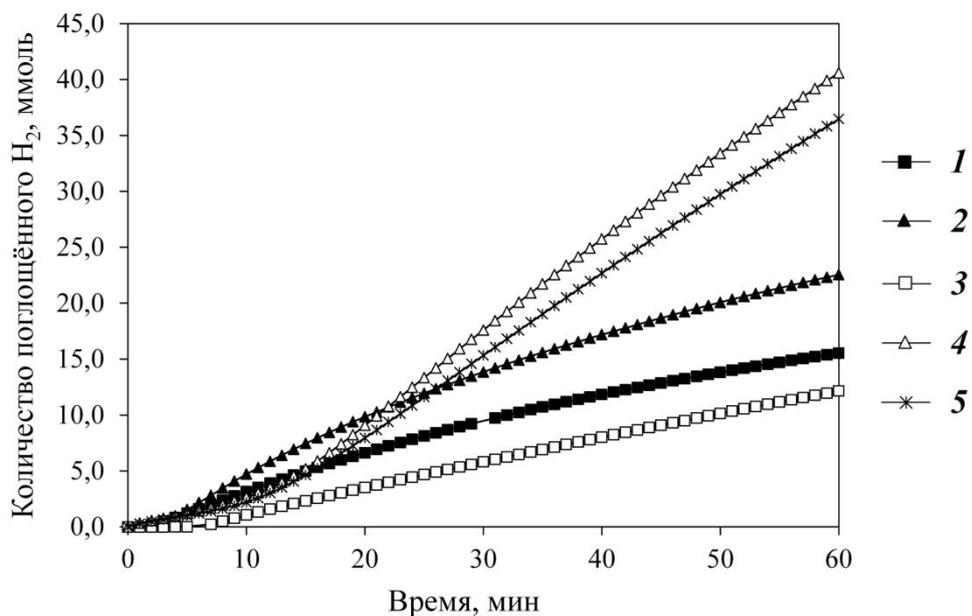


Рисунок Г.9 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании фурфурола в водном растворе при температуре 50 °C в присутствии различных катализаторов Pd(ХК)/С и давлениях водорода: 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э, 0,5 МПа H₂ (1), 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э, 2,0 МПа H₂ (2), 1,5 % Pd(ХК)/УНТ, 2,0 МПа H₂ (3), 1 % Pd(ХК)/П145, 3,0 МПа H₂ (4), 1 % Pd(ХК)/УНТ, 3,0 МПа H₂ (5)

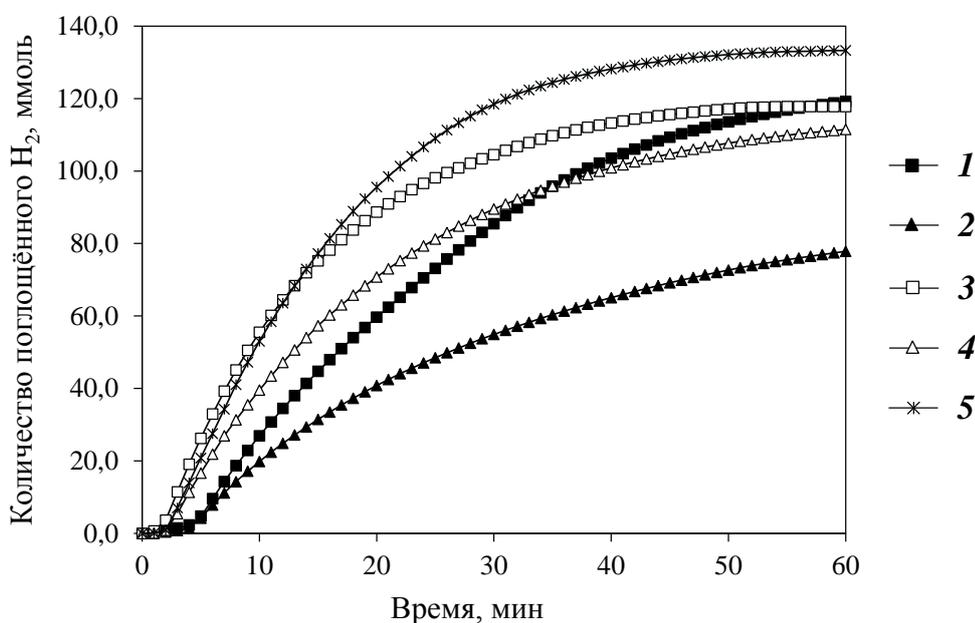


Рисунок Г.10 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании фурфурола в присутствии катализаторов 1 % Pd(ХК)/П145 (1), 1 % Pd(ХК)/П278-Э (2), 1 % Pd(ХК)/Т900 (3), 1 % Pd(ХК)/К354 (4) и 1 % Pd(ХК)/УНТ (5) в водном растворе при температуре 150 °C и общем давлении 3,0 МПа

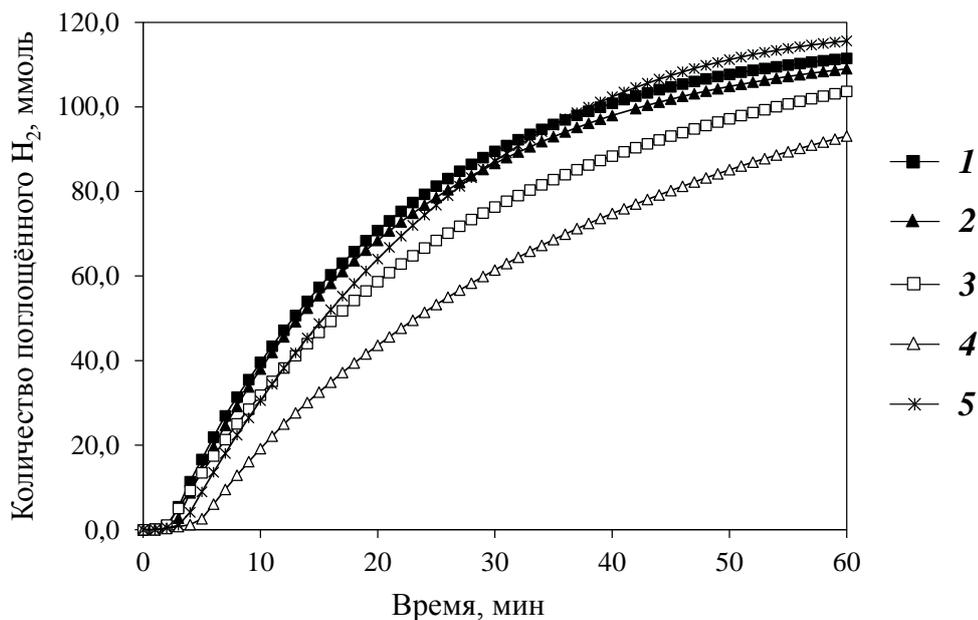


Рисунок Г.11 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании фурфуrolа в присутствии катализаторов 1 % Pd(XK)/K354 (1), 1 % Pd(XK)/K354-300 (2), 1 % Pd(XK)/K354-500 (3), 1 % Pd(XK)/K354-700 (4) и 1 % Pd(XK)/K354-900 (5) в водном растворе при температуре 150 °С и общем давлении 3,0 МПа

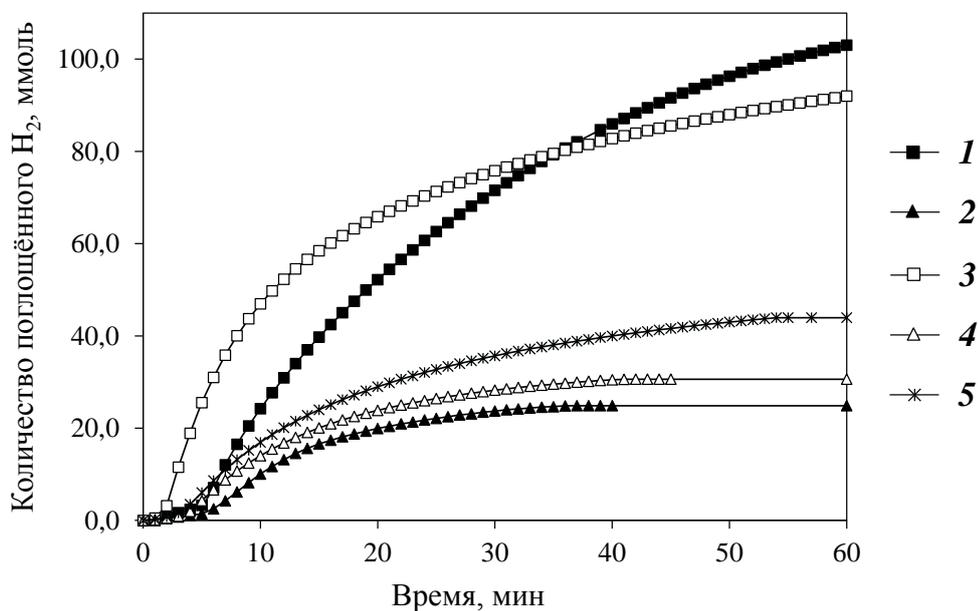


Рисунок Г.12 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании фурфуrolа в присутствии катализатора 5 % Pd(XK)/П278-Э при температуре 150 °С, общем давлении 3,0 МПа, в среде воды (1), метанола (2), этанола (3), пропан-2-ола (4) и пентан-1-ола (5)

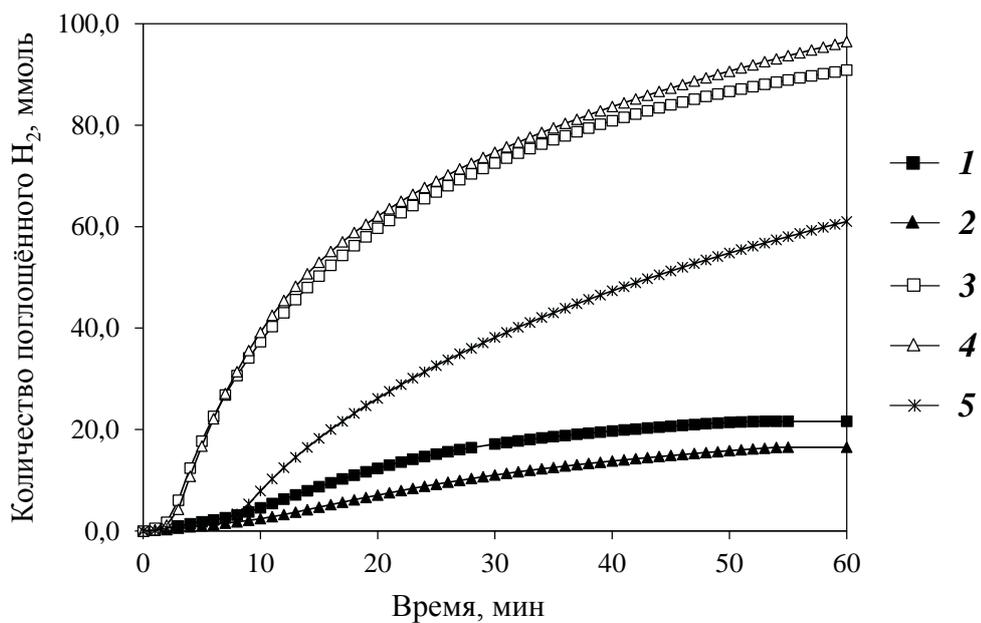


Рисунок Г.13 – Кривые поглощения водорода, зарегистрированные при гидрировании фурфурола в присутствии катализатора 5 % Pd(ХК)/П278-Э при температуре 150 °С, общем давлении 3,0 МПа, в среде этилацетата (1), ДМФА (2), 1,4-диоксана (3), бензола (4) и *n*-ксилола (5)