ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

## ВИКАНОВА КСЕНИЯ ВЛАДИМИРОВНА

## СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ И НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ВОДОРОДОМ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СОСТАВА Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

02.00.15 – Кинетика и катализ

## ДИССЕРТАЦИЯ

### на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Редина Елена Андреевна

ВВЕДЕНИ	IE	5
Глава 1. Л	итературный обзор	9
1.1. Из	вестные подходы к гидрированию карбонильных и нитросоединений	9
1.2. Pe	акции селективного гидрирования альдегидов и кетонов до соответствуюи	цих
спиртов, а та	кже нитросоединений с получением анилинов	12
1.2.1.	Селективное гидрирование бензальдегида до бензилового спирта	12
1.2.2.	Селективное гидрирование цитраля	15
1.2.3.	Селективное гидрирование коричного альдегида	19
1.2.4.	Селективное гидрирование кетонов с образованием вторичных спиртов	23
1.2.5.	Селективное гидрирование 5-HMF до BHMF	25
1.2.6.	Селективное гидрирование замещенных нитроароматических соединений	i c
получением	анилинов	29
1.3. Вы	ібор носителя для катализаторов селективного гидрирования карбонильної	й и
нитрогруппы.	~	31
1.3.1.	Различия между инертными и активными носителями в реакции	
гидрировани	ия карбонильной связи	31
1.3.2.	Спилловер водорода на восстанавливаемом оксиде церия	33
1.3.3.	Модифицирование оксида церия оксидом циркония	45
1.4. 3ai	ключение	48
2. Глава 2	2. Экспериментальная часть	50
2.1. Cu	нтез носителей	50
2.1.1.	Синтез оксидных церий-циркониевых носителей методом осаждения из	
рабочих рас	творов прекурсоров	51
2.1.2.	Синтез носителя ZrO <sub>2</sub> осаждением из водного раствора	52
2.1.3.	Синтез оксидных церий-циркониевых материалов при помощи гидролиза	L
мочевины		52
2.1.3	3.1 Синтез подложек при помощи термолиза мочевины	52
2.2. Cu	нтез подложек при помощи гидролиза мочевины в СВЧ реакторе	53
2.3. Cu	интез нанесенных катализаторов	53

2.3.1.	Синтез Pt-содержащих катализаторов методом pH-контролируемого	
осаждения и	иметодом пропитки по влагоемкости	54
2.3.2.	Синтез Pt– и Ru-содержащих катализаторов методом пропитки по	
влагоемкост	и	55
2.3.3.	Синтез катализатора 1%Pd/CZ методом pH-контролируемого осаждени	ıя 55
2.3.4.	Синтез катализатора 1%Au/CZ при помощи термолиза мочевины	56
2.3.5.	Методики проведения анализа растворов на присутствие ионов металле	ов 56
2.4. <i>Фи</i>	зико-химические методы исследования катализаторов	57
2.5. Пр	оведение каталитических испытаний	61
2.5.1.	Гидрирование карбонильных и нитросоединений при атмосферном дав	лении
		63
2.5.1	.1 Схема установки гидрирования карбонильных и нитросоединений пр	И
атмосферн	ном давлении	63
2.5.1	.2 Методика испытаний катализаторов в гидрировании карбонильных и	
нитросоед	инений при атмосферном давлении	64
2.5.2.	Гидрирование карбонильных соединений при давлении водорода 0.5 М	IПа. 64
2.5.2	2.1 Схема установки гидрирования карбонильных соединений при давлее	нии
водорода	0.5 МПа	64
2.5.2	2.2 Методика испытаний катализаторов в реакции гидрирования карбони	льных
соединени	ий при давлении водорода 0.5 МПа	65
2.5.3.	Анализ продуктов реакции	65
Глава 3. Ре	езультаты и обсуждение	66
3.1. Приг	отовление и физико-химические свойства индивидуальных оксидов иерия	ıu
ииркония и сме	гшаных оксидных иерий-ииркониевых систем	66
3.1.1.	Характеризация носителей, приготовленных методом осаждения в	
присутствии	и щавелевой кислоты	66
3.1.2.	Характеризация носителей, приготовленных при помощи гидролиза	
мочевины		74
3.2. Фи	зико-химические свойства нанесенных катализаторов	79
3.3. Ka	талитические испытания катализаторов	91
3.3.1.	Гидрирование карбонильных соединений	91
3.3.1	.1 Гидрирование алифатических альдегидов	91

Список используемых сокращений и условных обозначений	
нитросоединений	137
Приложение 1. Литературные данные по гидрированию карбонильных и	
Список литературы	118
Выводы	117
3.4. Предполагаемая схема реакции	115
3.3.2. Селективное восстановление нитросоединений	113
1%Pt/CZ-DPU и 1%Pt/CZ-DPU-MW	112
3.3.1.4 Селективное гидрирование карбонильных соединений на катализа	торах
3.3.1.3 Селективное гидрирование α, β- ненасыщенных альдегидов	
3.3.1.2 Гидрирование ароматических альдегидов и кетонов	

### введение

### Актуальность проблемы

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

Селективное восстановление NO<sub>2</sub> группы различных нитросоединений позволяет получать соответствующие амины, используемые в фармацевтической, полимерной и лакокрасочной промышленностях. В индустриальных масштабах для получения аминов сочетают применение катализаторов на базе благородных металлов с использованием различных стехиометрических восстановителей, что значительно увеличивает количество токсичных отходов и усложняет выделение целевого продукта.

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

отдельным субстратом. При этом, в настоящее время, доступные катализаторы, проявляющие высокую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, отсутствуют.

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

### <u>Цель работы</u>

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

### Научная новизна и практическая значимость работы

Синтезирован ряд новых смешанных наноразмерных оксидных носителей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с различным соотношением Ce:Zr, размером частиц от 4 до 10 нм и площадью удельной поверхности от 43 до 103 м<sup>2</sup>/г в зависимости от условий термической обработки образцов. Разработана новая методика одностадийного безтемплатного синтеза термостабильных микромезопористых носителей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с площадью удельной площадью поверхности, достигающей 240 м<sup>2</sup>/г.

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

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

Впервые обнаружена активность нанесенных катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в реакции гидрирования карбонильных соединений при атмосферном давлении и температурах -15 - 0 °C. В ходе сравнения полученных катализаторов, нанесенных на церий-содержащий носитель, с катализаторами, нанесенными на невосстанавливаемые носители, была доказана связь между проявления эффекта аномального низкотемпературного спилловера водорода и низкотемпературной активностью катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

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

### Личный вклад соискателя

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

### Степень достоверности и апробация работы

Приготовленные носители, а также синтезированные катализаторы были изучены комплексом современных физико-химических методов исследования (ВЕТ, ТПВ-H<sub>2</sub>, адсорбция десорбция N<sub>2</sub>, ТГ-ДТА, РФА, РФЭС, ИК-СО, ПЭМ, СЭМ+ЭДС). Состав продуктов жидкофазного гидрирования установлен на основании анализа смеси продуктов методом газожидкостной хроматографии и подтвержден при помощи анализа методами <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С ЯМР.

По результатам работы опубликовано 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК (1 статья в журнале «European Journal of Organic Chemistry», 1 статья в журнале «Ceramics International», 4 статьи в журнале «Russian Journal of Physical Chemistry A»). Отдельные части работы были представлены в виде докладов на конференциях: VII Молодежная конференция ИОХ РАН (17–18 мая 2017 г., Москва), XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», (10-14 апреля 2017 г., Москва), Международная конференция «Наноматериалы: Новые методы синтеза», (16-18 мая 2017 г., Москва), 5<sup>th</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists CatDesign: From Molecular to Industrial Level (May 20 – 23, 2018 Moscow, Russia), 12<sup>th</sup> International Symposium

Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts (July 8 – 12, 2018 Louvain-la-Neuve, Belgium,), VIII Молодежная конференция ИОХ РАН (22 – 23 мая 2019 г., Москва), Всероссийская конференция «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (13-17 мая 2019 г., Москва), 14<sup>th</sup> European Congress on Catalysis «EuropaCat-2019» (August 18-23, 2019, Aachen, Germany), French Conference on Catalysis «FCCAT-2019» (June 3-7, 2019, Frejus, France), International Conference "Organic & Hybrid Functional Materials and Additive Technologies" ICCOS-2019 (September 15-20, 2019, Moscow, Russia).

### Объем и структура работы

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

### Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Известные подходы к гидрированию карбонильных и нитросоединений

Широкий спектр областей применения продуктов гидрирования карбонильных и нитросоединений порождает интерес к созданию новых технологий для осуществления данных процессов. Спирты, получаемые в ходе селективного гидрирования альдегидов и кетонов используются при синтезе химических интермедиатов для фармацевтической, косметической и пищевой промышленностях, а также при производстве пластмасс и покрытий и еще в ряде других важных индустриальных процессов, с продуктами которых мы сталкиваемся в повседневной жизни [1,2]. Отдельно стоит упомянуть восстановление  $\alpha$ , $\beta$  – ненасыщенных карбонильных соединений, являющееся фундаментальной задачей для исследователей ввиду одновременного присутствия сопряженной С = С связи в альдегидах, таких как коричный альдегид и цитраль, поскольку термодинамически всегда более вероятно образование насыщенного спирта, чем ненасыщенного [3], а реакционная способность ненасыщенной изолированной С=С связи в способность ненасыщенной изолированной слеобности изолированной связи С=О карбонильной группы (схема 1).



Схема 1. Термодинамические значения гидрирования алифатической и карбонильной связей

Наряду со спиртами, различные замещенные анилины также являются важнейшим классом органических соединений и находят свое применение в производстве лекарственных препаратов, красителей и различных пластмасс.

Существующие индустриальные процессы получения спиртов и анилинов требуют серьезного пересмотра в свете сформировавшегося современным обществом запроса на разработку процессов в соответствии с постулатами «зеленой» химии, направленными на снижение количества вредных отходов, повышения атомной эффективности и уменьшения энергетических затрат [4]. Традиционно получение спиртов из карбонильных соединений происходит путем селективного гидрирования с использованием восстанавливающих агентов –

неорганических гидридов, использующихся в качестве доноров водорода [5]. К таким соединениям относятся боргидрид натрия, алюмогидрид лития и гидразин гидрат и многие другие. Этот подход позволяет получать желаемые спирты в мягких условиях и с высокой селективностью, однако недостатками такого метода являются токсичность и взрывоопасность используемых соединений, а также большое количество трудноотделяемых отходов, образующихся в ходе реакции. Для получения анилинов в промышленности используют восстановление нитроароматических соединений по методу Клемменсена в присутствии металлического цинка в избытке HCl, а также различными неорганическими соединениями, такими как гидросульфид или тетрагидроборат натрия и др. [6]. Подобные подходы требуют дополнительных стадий отделения и очистки продукта.

Применение различных каталитических систем для гидрирования кислород- и азотсодержащих соединений позволяет предотвратить образование токсичных отходов, а разработка селективного катализатора значительно снизит появление побочных продуктов и повысит эффективность процесса. Различают две группы каталитических систем: гомогенные и гетерогенные.

Комплексы благородных металлов широко применяются в качестве гомогенных катализаторов, поскольку, согласно утверждениям исследователей, позволяют получать желаемые продукты с высокой селективностью в относительно мягких условиях. Так, в работе Костаса и соавторов [7] отмечено получение коричного спирта из соответствующего альдегида с максимальным выходом 55% при температуре 40 °C и давлении 2 МПа. Высокую селективность образования ненасыщенного спирта (67%) авторы объясняют уникальной геометрией комплекса [trans-PtCl<sub>2</sub>(phosphinlnitrophosphin). В присутствии органометаллического комплекса родия [RhCl(mtppms)3]. смесь незамещенных спиртов гераниол + нерол была получена с выходом 59% в результате гидрирования цитраля при 70 °C [8]. В присутствии комплекса рутения [RuCymCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> анилин был получен в ходе гидрирования нитробензола с выходом 99% при температуре 100 °С за 24 часа [9]. Несмотря на возможность получения целевых соединений с высоким выходом, основными трудностями для исследователей при использовании гомогенных катализаторов становятся сложность отделения продуктов реакции от жидкофазного комплекса, наряду с отсутствием возможности его регенерации и рециклизации. Кроме того, для проведения реакции все же требуются повышенные давление водорода и температура процесса, а также использование дорогостоящих органических комплексов благородных металлов.

10

С этой точки зрения, использование гетерогенных катализаторов является более предпочтительным. Их значительно проще отделить от продукта, а также использовать повторно, благодаря чему становится возможным их промышленное применение.

Известно, что все гетерогенные катализаторы можно условно разделить на две большие группы: катализаторы с неблагородными металлами и катализаторы, содержащие благородные металлы. Каталитические системы на базе неблагородных металлов имеют относительно низкую стоимость, однако для успешного получения продукта необходимо применение высоких давления и температуры. В случае с субстратами, имеющими более одной функциональной группы, проведение реакции при жестких условиях чревато параллельным протеканием побочных реакций, в связи с чем зачастую наблюдается низкая селективность образования целевого продукта. Совместно с этим, высокие давление и температуры приводят к увеличению энергетических затрат, а также требуют сложного технологического оформления процесса.

Применение катализаторов с благородными металлами обусловлено в первую очередь их высокой активностью, которую эти элементы начинают проявлять в сравнительно мягких условиях. Использование подобных каталитических систем ограничивает их стоимость, возрастающая с увеличением содержания дорогостоящего металла в составе. При этом ряд исследователей отмечают дороговизну платины и предпочитают использовать золото- или палладий-содержащие катализаторы, объясняя это их относительно низкой стоимостью [10,11]. На Рисунке 1 представлен график изменения цен на различные благородные металлы в период с 2016 по 2020 год. При сравнении цен на металлы становится очевидно, что наиболее низкую стоимость имеют платина и рутений, а палладий и золото на данный момент превышают стоимость платины почти в 1,5 – 2 раза.



Рисунок 1. График изменения цен на благородные металлы с 2016 по 2020 год

В связи вышеперечисленными факторами, внимание данной работы было сосредоточено на создании платиносодержащих катализаторов. Активность катализаторов с содержанием платины сравнивали с активностью катализаторов аналогичного состава, содержащих другие благородные металлы.

В настоящем обзоре будут рассмотрены факторы, оказывающие влияние как на селективное восстановление карбонильной связи в реакциях гидрирования альдегидов и кетонов различного строения, так и на селективное образование анилинов в присутствии различных заместителей. Основное внимание посвящено сравнению активности и селективности катализаторов с различными нанесенными благородными металлами. Отдельно вынесено обоснование выбора носителя для катализаторов, а также рассмотрена роль спилловера водорода в реакциях гидрирования карбонильных субстратов и нитросоединений.

# **1.2.** Реакции селективного гидрирования альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов, а также нитросоединений с получением анилинов

### 1.2.1. Селективное гидрирование бензальдегида до бензилового спирта

Продукты селективного гидрирования альдегидов применяются в огромном количестве различных областей промышленности. Бензальдегид (БА) является побочным продуктом в производстве фенола и капролактама, поэтому задача его эффективной переработки в ценные органические соединения – важный шаг на пути создания малоотходных производств. Бензиловый спирт (БС), продукт селективного гидрирования БА (Схема 2), выступает в роли важного интермедиата для производства красок и лаков [12], используется при получении витаминов и лекарственных соединений в фармацевтике [13], при производстве вкусовых добавок и отдушек в пищевой индустрии [14], а также при синтезе сложных эфиров в химической отрасли.

В промышленности существует два основных способа получения бензилового спирта: омылением бензил хлорида ацетатом натрия и окислением толуола. В первом случае, процесс протекает при высокой температуре (150-350 °C) и повышенном давлении; в ходе реакции возможно образования эфира как побочного продукта. При этом образуется большое количество хлорсодержащих отходов, которые необходимо в дальнейшем утилизировать. Окисление толуола в присутствии уксусного ангидрида протекает при температуре 170-220 °C и давлении 1-3 МПа и осложняется образованием бензальдегида и бензойной кислоты при дальнейшем окислении, тем самым значительно снижая выход спирта.



13

Схема 2. Возможные продукты реакции гидрирования бензальдегида

Помимо этого, каталитическим промышленном способом селективного гидрирования бензальдегида является восстановление карбонильной группы в присутствии катализатора никель Ренея при температурах 70-200 °С и давлении 1-4 МПа. Однако в таких условиях также возможно образование большого числа побочных продуктов, таких как толуол, гидроксиметилциклогексан (гидроксиМЦГ) или метилциклогексан (МЦГ), что отрицательно сказывается на эффективности процесса.

В работе [15] были исследованы различные нанесенные никель-содержащие катализаторы получения бензилового спирта. Реакцию проводили на образцах Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/CeO<sub>2</sub> в температурном интервале 70-140 °C при атмосферном давлении. Катализатор Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказался малоактивен; в выбранном диапазоне температур конверсия за 6 часов менялась от 0 до 16%, при этом максимальная селективность 21% была получена при температуре 140 °C. На образцах Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni/CeO<sub>2</sub> была получена обратная зависимость: максимальная селективность по БС (21 и 20% соответственно) наблюдалась при температуре 70 °C, а после повышения до 140 °C селективность падала до 0 % ввиду образования большого количества толуола. Среди других неблагородных металлов, используемых в этой реакции, можно отметить медь- и кобальт-содержащие катализаторы, проявившие активность при температурах от 100 до 200 °C и давлении 2-3 МПа [16,17].

Катализаторы же на основе благородных металлов являются более активными в данной реакции и традиционно используются в гораздо более мягких условиях, по сравнению с катализаторами, содержащими неблагородные металлы в качестве активной фазы. Исследование Мироненко и соавторов [12] показало, что монометаллические палладий-содержащие катализаторы при проведении реакции в условиях 40 °C и 0,5 МПа обеспечивает образование БС с селективностью, не превышающей 42%. На монометаллических рутений-содержащих катализаторах селективность получения БС составила 44%, однако конверсия оказалась почти в 2 раза ниже по сравнению с нанесенным палладиевым образцом. Использование биметаллических палладий-рутениевых катализаторов в тех же условиях повысило селективность практически в 2 раза, достигнув значения более 85%. Данный эффект исследователи объяснили сильным синергетическим взаимодействием между металлами и

образованием Pd-Ru сплава. Гидрирование на коммерческом катализаторе 1%Pd/C позволило авторам получить БС с селективностью 99% при комнатной температуре и давлении 0,8 МПа, при этом конверсия после 1 часа реакции составила лишь 11% [18]. Полная конверсия в этих условиях была достигнута за 24 часа. При этом при повышении температуры реакции до 120 °C наблюдалось значительное падение селективности реакции с 77% после 1 часа реакции до 15% после 3 часов; однако, полная конверсия субстрата была достигнута только за 5 часов проведения эксперимента. В работе Перетта и соавторов [13] приводятся результаты сравнения палладий-, золото- и никель-содержащих катализаторов гидрирования БА при температуре 120 °C в проточном режиме. В результате образец Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал наилучший результат с селективностью по БС 100%. В то же время, на катализаторах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было отмечено преимущественное протекание гидрогенолиза БА с образованием толуола.

Pt-содержащие катализаторы позволяют проводить реакцию в более мягких условиях, а зачастую даже при комнатной температуре или атмосферном давлении. Так на катализаторе 5% Pt/MIL-101 БС был получен с селективностью 100% при конверсии 60% при комнатной температуре и давлении 4 МПа за 2 часа [19]. В аналогичных условиях конверсия альдегида 45% была получена при нанесении платины на полимерную подложку FDU-14 при селективности по целевому продукту 100% [20]. Однако авторами было отмечено значительное падение селективности при увеличении температуры реакции, связанное с образованием побочных продуктов. Также стоит отметить другую работу этого же коллектива авторов [21], посвященную изучению взаимосвязи активности платиносодержащих катализаторов с содержанием оксида титана в композитном носителе TiO<sub>2</sub>-SBA-15 в тех же условиях: при комнатной температуре и давлении 4 МПа. Наибольшая конверсия субстрата наблюдалась на образцах с содержанием оксида титана 10-15% и составила 92-93%. Однако конверсия на катализаторе, нанесенного на чистый TiO<sub>2</sub> также оказалась довольно высокой и достигла 85%. Селективность образования БС во всех случаях составила 99%. Помимо этого, авторами было изучено влияние природы растворителя на конверсию субстрата [19]. Наилучший результат был получен при проведении реакции в среде этанола; при этом в водной среде было отмечено незначительное падение конверсии. Самые низкие результаты конверсии БА были получены при использовании циклогексана (44%) и толуола (15%) в качестве растворителей, вследствие чего авторами был сделан вывод о том, что реакция гидрирования БА до БС протекает преимущественно в полярных растворителях.

Саади и соавторы [15] в своей работе высказывают предположения о механизме протекания реакции. Согласно мнению исследователей, процесс образования БС является реакцией 1,2нуклеофильного присоединения с высокой поляризацией промежуточного состояния, что наиболее ярко наблюдается при гидрировании сопряженных ненасыщенных карбонильных соединений. На восстанавливаемых носителях, таких как TiO<sub>2</sub> или CeO<sub>2</sub>, реакция будет протекать на специфичных активных центрах, состоящих из по крайней мере одного катиона металла, примыкающего к дефектному участку (Рисунок 2а). Центры такого типа могут образовываться на периферии металл-носитель. Авторы считают, что такая конфигурация способствует химическому взаимодействию между атомом кислорода в карбонильной связи и подложкой, тем самым поляризуя и активируя связь C=O.



Рисунок 2. Механизм гидрирования БА на катализаторах, нанесенных на: а – восстанавливаемую подложку, б – диоксид кремния [15]

В случае с носителем SiO<sub>2</sub>, протонирование функциональной группы происходит на силанольных кислотных центрах Бренстеда (Рисунок 26). Тем не менее, дальнейшая реакция гидрогенолиза образовавшегося спирта протекает по аналогичным механизмам, в связи с чем чрезмерная активность используемого катализатора может приводить к образованию толуола.

### 1.2.2. Селективное гидрирование цитраля

Цитраль представляет собой ациклический монотерпеноид, состоящий из двух связанных между собой изопреновых звеньев и является одним из основных компонентов различных эфирных масел ряда растений, в том числе лимонного мирта (90–98%), тасманийского перца (70–85%), лемонграсса (65–85%), базилика (67%), лимонной вербены (30–35%), лимонной коры (26%), лайма (6–9%) и лимона (2–5%). Природный экстракт цитраля всегда состоит из смеси двух изомеров: Е-цитраля и Z-цитраля. Исходное соединение, как и многочисленные его производные,

имеет сильный лимонный запах с более высокой интенсивностью для Е-изомеров и более высокой сладостью в случае Z-изомеров. Именно этими свойствами и обусловлена основная область их применения: производство ароматизаторов и отдушек, парфюмерная и фармацевтическая промышленности, а также синтез различных органических соединений, в том числе витаминов A и E [22]. Высокий интерес данному субстрату обусловлен не только его широким распространением в растительном сырье, но и особенностями его строения. Помимо карбонильной группы и сопряженной двойной связи в цитрале существует дополнительная несопряженная двойная связь, что делает селективное получение продуктов гидрирования карбонильной связи – спиртов нерола (Z-изомера) и гераниола (Е-изомера) (H+Г) – довольно сложной задачей. В связи с особенностями строения, цитраль является крайне реакционноспособным соединением, гидрирование которого может приводить к образованию ряда продуктов. Поэтому проблемой создания подходящего катализатора является высокая селективность восстановления, позволяющая получить желаемые соединения без образования побочных продуктов.



Цитронеллаль

### Схема 3. Цитраль и продукты его гидрирования

В промышленности для получения H+Г используют многостадийную переработку βпинена, включающую этапы хлорирования и омыления образующихся интермедиатов, что приводит к большому количеству сточных вод [23]. Также, как и в других подобных реакциях, при гидрировании цитраля исследователи отдают предпочтение использованию гетерогенных катализаторов ввиду простоты отделения продуктов и возможности рециклизации катализатора. Каталитические системы, содержащие неблагородные металлы в качестве активного компонента, редко используют в данной реакции, так как на подобных системах процессы обычно проводятся в жестких условиях, что приводит к гидрированию C=C связи, и, соответственно, низкой селективности образования ненасыщенных спиртов [24]. В работе [25] при использовании катализатора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основными продуктами являлись цитронеллаль и цитронеллол, а незамещенные спирты были обнаружены лишь в незначительных количествах.

Системы с благородными металлами, известные своей активностью в реакциях гидрирования, кажутся наиболее привлекательными и перспективными для данной реакции. Анантан и др. изучали каталитические системы, содержащие платину, золото, палладий и рутений с использованием TiO<sub>2</sub> в качестве носителя [26]. Максимальный выход незамещенных спиртов наблюдался при использовании платиносодержащих катализаторов и составил 26%. Однако этот результат был достигнут при температуре 90°С и давлении 10 МПа. Высокую селективность по ненасыщенным спиртам наблюдали и на биметаллическом катализаторе Pd–Sn, однако повышение селективности при допировании Pd оловом главным образом было связано со снижением активности катализатора: высокая селективность по ненасыщенным спиртам (>80%) была достигнута при конверсии не более 20% [27]. При этом монометаллические палладиевые системы обладают высокой активностью в выбранных условиях реакции (130°С, 7 МПа), но продукты селективного гидрирования карбонильной группы не образуются [27]. Проведение реакции при более низких значениях температуры или давления приводило к заметному снижению выхода H+Г.

В случаях использования платиносодержащих катализаторов в гидрировании цитраля, основными продуктами являются незамещенные спирты и цитронеллол. В своей работе Ваннис и соавторы исследовали влияние температуры на селективность незамещенных спиртов в присутствии катализатора Pt/SiO<sub>2</sub> [28]. Авторы отметили повышение селективности более, чем в два раза, при увеличении температуры от 25 до 150 °C. Стоит отметить, что такая селективность детектировалась при конверсии субстрата 30%. Рейесу и Рохасу [29] удалось достигнуть селективность 99% по незамещенным спиртам при 90 °C и 0,8 МПа на катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub>, но лишь при конверсии реагента 15%. Использование биметаллической каталитической системы Pt– Fe/MWCNT позволило получить нерол и гераниол с выходом 60%, однако для достижения конверсии цитраля >50% также потребовались повышенные давление водорода и температура (80°C, 2 МПа) [30]. Высокая селективность образования H+Г была отмечена на каталитической системе Pt/MWCNT, допированной Fe и Ga, что позволяло проводить реакцию при атмосферном давлении H<sub>2</sub> и температуре 70°C при загрузке катализатора 43 моль Pt/моль субстрата, что является сравнительно низким показателем и поэтому значительно ограничивает практическую реализацию процесса [31].

Влияние растворителя на процесс гидрирования цитраля было рассмотрено в работе [25] при использовании катализаторов Ru/C, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Авторами было отмечено, что рост начальной скорости реакции с увеличением полярности растворителя вероятно был связан с повышением растворимости H<sub>2</sub> в этих средах. Кроме того, на катализаторах Ru/C и Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалось значительное количество ацеталей, образующихся при проведении реакции в этаноле и изопропаноле. Гидрирование в tBuOH или в 2-пентаноле не приводило к образованию ацеталей, но результировало высокой селективностью образования продукта гидрирования двойной связи – цитронеллола. Другая группа исследователей [23] также утверждает, что использование полярных растворителей увеличивает скорость гидрирования путем повышения растворимости водорода, однако отмечая при этом, в полярных растворителях наблюдается активация гидрирования С=О связи, в то время как использование неполярных растворителей увеличивает селективность гидрирования С=С связи. Авторы [32] отметили, что наибольшая конверсия цитраля была получена в ацетонитриле и снижалась в ряду ацетонитрил-гексан-При этом, среди продуктов, полученных в среде ацетонитрила, были этанол-вода. дигидроцитронеллаль и 3,7-диметил-1-октанол, образующиеся в результате дальнейшего гидрирования цитронеллаля. Авторы объяснили это явление тем, что растворимость водорода и цитраля в ацетонитриле высока, что позволяет продуктам парциального гидрирования повторно адсорбироваться на катализаторе, что приводит к образованию продуктов глубокого гидрирования. Наиболее низкую конверсию, полученную в водной среде, исследователи связывали с низкой растворимостью субстрата и продуктов.

Рядом авторов было отмечено положительное влияние щелочных добавок на селективность образования Н+Г. В работе Салминена [33] было отмечено, что добавление неорганических оснований, таких как Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или KOH, приводило к увеличению скорости реакции гидрирования цитраля. Р. Кришна и соавторы [32] в своей работе использовали NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве добавок для увеличения конверсии цитраля в водной среде. Карбонат натрия не оказал значительного действия на конверсию субстрата, что вероятно было связано с относительно низкой основностью добавки. Наибольшее увеличение конверсии было отмечено в присутствии карбоната калия, являющегося наиболее сильным основанием из исследуемых. Авторы предположили, что эффект добавления щелочи облегчает адсорбцию и десорбцию молекул реагента и уменьшает силу связи между катализатором и субстратом. Также исследователи отметили, что добавление основания может повышать растворимость субстрата в водной среде, но в то же время может приводить к уменьшению растворимости водорода.

### 1.2.3. Селективное гидрирование коричного альдегида

Коричный альдегид (КА) является природным, биодоступным соединением – его содержание в маслах китайской и цейлонской корицы может варьироваться от 60 до 90% [34]. Наличие сразу трех функциональных групп – бензольного кольца, олефиновой связи и карбонильной группы – обеспечивает высокую реакционную способность этого соединения и привлекает особое внимание исследователей. Так, коричный спирт (КС) – продукт селективного гидрирования кабонильной группы – имеет широкое практическое применение: в качестве отдушки или добавки в парфюмерной, косметической и пищевой отраслях промышленности, а также в качестве интермедиата в производстве лекарственных препаратов [35]. Как было отмечено ранее, селективное восстановление С=О связи в присутствии сопряженной С=С связи является весьма нетривиальной задачей для ученых.



Схема 4. Гидрирование коричного альдегида

В промышленности одним из самых распространенных методов получения КС является восстановление альдегида в присутствии изопропоксида алюминия и среде изопропанола при температуре 70-80 °C [34,36]. Несмотря на то, что таким образом выход КС варьируется от 70 до 90%, основным недостатком и проблемой данной технологии является необходимость использования соли алюминия в большом избытке (до 200% мольн.), что в дальнейшем сопряжено со сложностью ее отделения. Другой известной промышленной технологией является получение спирта в присутствии платинового катализатора при температуре 20-40 °C и давлении 3 – 6 МПа; выход целевого продукта составляется 75-80% [34]. Также в промышленных целях распространено получение КС восстановлением альдегида гидридами металлов (NaBH4, AlLiH4 и др.), что также приводит к образованию большого количества отходов [37]. Ввиду особенностей строения, а также высокой практической значимости ненасыщенного спирта,

реакция селективного гидрирования коричного альдегида широко изучается множеством ученых в последнее десятилетие, однако проблема создания активного и селективного катализатора, позволившего снизить энергетические затраты и количество побочных продуктов, до сих пор актуальна.

Катализаторы на основе неблагородных металлов в реакции гидрирования КА в большинстве случаев используют для получения продуктов гидрирования С=С связи или гидрокоричного спирта (ГКС), что обусловлено условиями, в которых проявляют активность подобные катализаторы. Согласно литературным данным, реакции с участием Ni-содержащих катализаторов проводились при температуре от 60 до 120 °C и давлении от 1 до 3 МПа, при этом во всех случаях основным продуктом являлся гидрокоричный альдегида (ГКА) [38–41]. Аналогично в присутствии Cu-содержащего катализатора Cu<sub>10</sub>/SiO<sub>2</sub> при 130 °C и давлении 1 МПа преимущественно протекало восстановление двойной связи [42].

Использование катализаторов с благородными металлами позволяет проводить реакцию в более мягких условиях и получать КС с большей селективность. В ходе работы Жанг и соавторов [43] были исследованы монометаллические золотосодержащие катализаторы. При конверсии 91% селективность по ненасыщенному спирту составила более 80%, однако реакция была проведена в относительно жесткий условиях: при температуре 180 °C и давлении 1 МПа в течении 18 часов.

Использование палладий-содержащих катализаторов Pd/MIL-101 [44] и Pd/C [45] исследовали при температуре 30-40 °C и давлении 0,3 - 0,5 МПа. При полной конверсии субстрата основным продуктом являлся ГКА, выход которого составил 86 и 93% соответственно. Авторы [46], исследуя катализатор Pd/MOF при комнатной температуре и атмосферном давлении, получили ГКА с выходом 100%. Преимущественное образование продукта гидрирования C=C связи на Pd-содержащих катализаторах было изучено в работе [47] при помощи DFT расчетов энергии адсорбции C=C и C=O связей (Рисунок 3). Авторами было отмечено, что для малых кластеров палладия Pd<sub>4</sub> с размером 2 нм энергия адсорбции олефиновой связи была меньше энергии адсорбции карбонильной связи. Однако для плоскости Pd (111), принадлежащей крупной частице металла (размером 4 нм), наблюдалась обратная зависимость. Результаты квантово-химических расчетов были подтверждены экспериментально; на катализаторах Pd/TiO<sub>2</sub> с размером частиц от 2,3 до 4 нм было отмечено падение селективности гидрирования C=C связи и увеличение образования КС.



Рисунок 3. ДФТ расчеты энергии адсорбции олефиновой и карбонильной группы на кластере палладия Pd<sub>4</sub> (1 и 2 соответственно) и плоскости частицы Pd (111) (3 и 4 соответственно) [47]

При гидрировании КА на катализаторе Pt/C при 60 °C и давлении 0,5 МПа ГКС был получен с выходом более 85% [48]. В работе [49] авторы исследовали активность каталитической системы Pt/CeO<sub>2</sub>, в присутствии которой основным продуктом являлся ГКА. Однако в большинстве случав применение Pt-содержащих катализаторов позволяет селективно получить КС, преимущественно при использовании различных оксидных носителей [36]. На системе Pt/MgO выход КС более 60% был получен при комнатной температуре и давлении H<sub>2</sub> 2 МПа [50]. При использовании перовскитного носителя YCo<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> для Pt-содержащего катализатора выход незамещенного спирта составил 94% при 90 °C и  $P(H_2) = 2 \text{ M}\Pi a$  [51]. Авторы предположили, что высокий выход целевого продукта был достигнут благодаря сильному взаимодействию между металлом и подложкой и наличию кислородных вакансий. В работе Вэй и соавторов [52] было исследовано влияние температуры на конверсию КА селективность образования КС в присутствии катализатора Pt/CeZrO<sub>2</sub> при давлении 1 МПа. Авторами было отмечено, что при повышении температуры от 50 до 70 °C наблюдалось увеличение конверсии от 80 до 100% при снижении селективности от 97% до 79%, что было связано с образованием ГКС в результате дальнейшего гидрирования α,β – ненасыщенного спирта. При этом при варьировании давления от 0,5 – 1 МПа также наблюдалось увеличение конверсии, что по мнению авторов было связано с изменением растворимости водорода в среде этанола.

Исследование Рd-содержащего катализатора в гидрировании КА при комнатной температуре и давлении 2 МПа с использованием различных растворителях показало, что при использовании неполярных сред (толуола и циклогексана) основным продуктом реакции был ГКА (более 80%), однако при использовании этанола – полярного растворителя – селективность снизилась до 50 % ввиду образования большого количества ацеталей – продуктов конденсации субстрата и растворителя (более 30%) [53]. Данное наблюдение авторы объяснили большой долей кислотных центров на поверхности катализатора, где происходит образование ацеталей. Для подавления этого процесса катализатор был пропитан раствором гидроксида натрия с последующим прокаливанием. В результате на полученном образце Na–Pd/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> доля ацеталей снизилась с 38% до 2%. Позднее этой же группой авторов были исследованы Pt-содержащие катализаторы в аналогичных условиях с использованием различных растворителей [54]. При использовании неполярных растворителей основными продуктами являлись КС и ГКА, однако при переходе к полярным спиртовым средам было отмечено значительно снижение доли продукта гидрирования С=С связи и появление большого количества ацеталей.

Влияние добавления различных оснований непосредственно к раствору реакционной смеси с целью снижения доли ацеталей было отмечено в нескольких публикациях [54–56]. В работе Ленг и соавторов [55] в присутствии рутениевого катализатора в среде изопропанола основным образующимся продуктом (более 90%) являлся ацеталь. После добавления КОН к раствору субстрата селективность по непредельному спирту выросла до 43% (Таблица 1), что, по утверждению авторов, связано с поляризацией связи С=О ввиду взаимодействия между катионом калия, играющим роль кислотного центра Льюиса, и неподеленной электронной пары кислорода в карбонильной группе субстрата. Однако после добавления пиридина селективность КС выросла до 77%. В данном случае авторы предположили, что имеют дело со стерическими эффектами, благодаря которым амины предотвращают адсорбцию альдегида в горизонтальной плоскости, не давая взаимодействовать С=С связи с поверхностью катализатора [55].

В работе [54] было изучено влияние добавок различных неорганических оснований к реакционной смеси на селективность КС (Таблица 1). Авторы отметили значительное повышение селективности гидрирования карбонильной группы и подавление реакций образования ацеталей; при этом наибольшая селективность наблюдалась при добавлении NaOH к раствору субстрата.

Основание	Условия	КА (1) конверсия,	КС (2)	Ссылка
		%	селективность, %	
Без щелочи	Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	20,1	59,7	
NaOH	Температура = 25 °С	42,3	97,3	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$P_{H2} = 2 M \Pi a$	36,3	61,6	
NaHCO <sub>3</sub>	Растворитель -	36,5	72,3	[54]
(COONa) <sub>2</sub>	изопропанол	40,6	76,5	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		39,7	74,3	
КОН		36,0	74,0	
Cs(OH) <sub>2</sub>		27,9	72,8	
Без щелочи	Ru/C <sub>60</sub>	20	6	
КОН	Температура = 70 °С	20	43	
Et <sub>3</sub> N	$P_{H2} = 2 M \Pi a$	20	42	[55]
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Растворитель - изопропанол	20	77	

Таблица 1. Влияние различных добавок к реакционной смеси на ход селективного гидрирования КА [54]

### 1.2.4. Селективное гидрирование кетонов с образованием вторичных спиртов

Каталитическое восстановление кетонов позволяет получать вторичные спирты, используемые в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе, в производстве фармацевтических препаратов, ароматизаторов [57]. В таких случаях восстановление С=О связи осложнено ввиду геометрического фактора, поскольку наличие двух углеводородных радикалов, связанных с карбонильной группой, препятствует адсорбции субстрата [1]. В промышленности восстановление кетонов до спиртов происходит в присутствии гидридов металлов - LiAlH4 или NaBH4 [58].

Одним из наиболее известных примеров этой реакции является гидрирование ацетофенона (АФ) до 1-фенилэтанола (1-ФЭ), широко используемого в пищевой, аграрной и косметической

промышленности и при производстве полимеров [59–61]. АФ является побочным продуктом при крупнотоннажном производстве стирола из этилбензола, а также является одним из продуктов переработки лигнина – возобновляемого природного сырья [62]. Ввиду сложности восстановления кето-группы, большое число публикаций посвящено гидрированию АФ на гомогенных катализаторах, которые в отличие от гетерогенных каталитических систем не требуют «жестких» условий проведения реакции и позволяют получить высокую селективность по 1-ФЭ [5,57,63,64].



Схема 5. Ацетофенон и продукты его гидрирования

В работе Касагранде и соавторов [60] максимальный выход 1-ФЭ составил 20% на рутенийсодержащем катализаторе RuB/SiO<sub>2</sub> при температуре 60 °C и давлении 1 МПа; наибольшая селективность была получена по АЦГ, продукту полного восстановления. Добавление хрома к катализатору позволило увеличить селективность по 1-ФЭ при одновременном снижении конверсии и выход в данном случае не превысил 35%. На катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход 1-ФЭ более чем 86% был получен при комнатной температуре и давлении 0,6 МПа после 24 часов проведения реакции [65].

Ченом и соавторами [66] было проведено исследование адсорбции AΦ на поверхности катализатора Pt/SiO<sub>2</sub> с помощью ИК-спектроскопии. Было установлено, что предпочтительная адсорбция AΦ на восстановленной платине происходит через карбонильную группу. Однако после образования 1-ФЭ, продукт не десорбируется с поверхности катализатора, что приводит к дальнейшему гидрированию бензольного кольца с образованием алициклического спирта. Более поздние исследования другой группы авторов [67] также показали, что в присутствии катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> адсорбция кетона на поверхности преимущественно происходит через карбонильную группу с некоторой долей адсорбции на платине, путем π-связывания, с

последующим гидрированием ароматического кольца. В результате 1-ФЭ был получен с выходом 44% при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В работе [68] было исследовано влияние растворителей на ход реакции гидрирования АФ. На катализаторе Rh/C было отмечено, что конверсия субстрата снижалась в ряду протонные органические растворители-вода-апротонные полярные растворители-апротонные неполярные растворители. При этом максимальная селективность  $1-\Phi$ Э была достигнута в водной среде. Это явление авторы объяснили наибольшим среди всех использованных растворителей показателем донирования водородной связи для воды, отвечающим за способность промотирования реакции путем взаимодействия с молекулой A $\Phi$  на поверхности вода-субстрат. При этом в условиях конкурентного образования двух продуктов –  $1-\Phi$ Э и АЦГ – важнейшую роль играют сольватационные и поляризационные свойства растворителя, способствующие адсорбции реагента через карбонильную группу. В результате выход  $1-\Phi$ Э в 37% был получен в водной среде при температуре 80 °C и давлении 2 МПа.

### 1.2.5. Селективное гидрирование 5-НМГ до ВНМГ

5-НМГ является одним из соединений, образующихся в результате превращения лигноцеллюлозной биомассы в молекулы - «платформы», известные своим широким потенциалом применения в химической промышленности. 5-НМГ - мультифункциональная молекула, являющаяся одновременно ароматическим альдегидом, ароматическим спиртом и системой, содержащей фурановое кольцо [69]. Как окисление, так и гидрирование 5-НМГ обеспечивают доступ к полезным мономерам для полимеров и / или предшественникам для биотоплива. по этой причине он был провозглашен «спящим гигантом» органической химии [70].



Схема 6. Возможные продукты гидрирования 5-HMF

BHMF, продукт селективного гидрирования 5-HMF, обладает широчайшими перспективами в применении: он может быть использован в производстве саморазогревающихся c полимеров или полимерных композитов «эффектом памяти», при получении теплоизолирующих материалов, смол и различных эфиров [71]. Кроме того, ВНМГ может быть в дальнейшем превращен в DMF, потенциальное биотопливо, схожее по своим характеристикам (энергетическая плотность, точка кипения и растворимость в воде) с бензином, но имеющее более высокое октановое число.



Схема 7. Возможные продукты переработки BHMF

В связи с огромным числом областей потенциального использования, селективное превращение 5-HMF в BHMF притягивает к себе внимание исследователей из различных областей химии. Основной задачей в таком случае становится селективное восстановление карбонильной группы и исключение дальнейшего гидрирования фуранового кольца и раскрытия цикла.

Ряд публикаций посвящен использованию гомогенных катализаторов для данной реакции, но во всех этих случаях встает проблема отделения и рециклизации катализатора [72]. Поэтому наиболее подходящими для данной реакции являются гетерогенные катализаторы: возможность повторного использования и применение нетоксичных растворителей позволяет проводить процесс с наименьшим количеством отходов. Селективное получение BHMF было описано различными авторами на системах с неблагородными металлами, однако реакции требовали жестких условий для их проведения. На системе Ni-Fe/CNTs выход BHMF составил 96% при температуре 120 °C и давлении 3 МПа за 3 часа [73]. Использование катализатора Cu/SiO<sub>2</sub>

позволяет получить выход продукта 97%, но при температуре 100 °C и давлении 2,5 МПа за 8 часов [74]. При использовании никеля Ренея [75] и кобальта Ренея [76] в качестве катализаторов наблюдалось преимущественное гидрирование фуранового кольца с получением BHMTHF. В связи с этим все больше внимания уделяется системам с нанесенными благородными металлами.

В присутствии нанесенных кластеров золота Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> продукт BHMF был получен с выходом 96% при температуре 120 °C и давлении 6,5 МПа [77]. Авторами был отмечен размерный эффект, заключающийся в увеличении активности катализатора при уменьшении размера частиц; наибольшие показатели ТОF были получены на частицах с диаметром 1 нм. При этом, исследователи отметили, что одиночные атомы золота оказались практически неактивны в данных условиях.

Рутений-содержащим катализаторам также посвящено большое количество работ благодаря их высокой активности и сравнительно низкой цене. Ханом и соавторами [78] на катализаторе  $Ru(OH)_x/ZrO_2$  BHMF был получен с количественным выходом при температуре 120 °C и давлении 1,5 МПа за 6 часов, при этом результат на коммерческом образце Ru/C в тех же условиях был значительно ниже. Вонг и соавторы [79] в своей работе изучали влияние температуры на выход BHMF в присутствии катализатора  $Ru/Co_3O_4$  и с использованием изопропанола в качестве донора водорода. Максимальная селективность 80% при полной конверсии была получена при температуре 170 °C за 10 часов, при дальнейшем повышении температуры наблюдалось падение селективности ввиду гидрогенолиза одной из OH групп с образованием 5-метилфурфурилового спирта.

В работе [80] авторы провели сравнение катализаторов Ru/C, Pd/C и Pt/C при температуре 140 °C и давлении 7 МПа. В результате основным продуктом на рутений- и палладийсодержащих катализаторах являлся продукт гидрирования фуранового кольца BHMTHF при полной конверсии; никаких следов BHMF не было обнаружено. На Pt-содержащем катализаторе селективность BHMF составила 17%, но конверсия субстрата была значительно ниже. Авторы отметили, что вероятно выбранные условия не позволяют избежать гидрирования фуранового кольца. Далее после оптимизации условий реакции выход BHMF в 80% был получен на катализаторе Ru/C при 100 °C и 3 МПа за 30 минут.

В работе Чатержи и соавторов [81] был проведен скрининг катализаторов с различными металлами, нанесенными на носитель MCM-41 (Таблица 2). Реакцию гидрирования 5-HMF проводили в мягких условиях: при температуре 35 °C и давлении 0,8 МПа.

Катализатор	Конверсия 5-НМГ, %	Селективность ВНМГ, %
Ni/MCM-41	13	89
Pd/MCM-41	37	10,2
Pt/MCM-41	100	98,9
Au/MCM-41	16,2	73,6
Ru/MCM-41	1	-
Rh/MCM-41	42,1	60,7
Ir/MCM-41	9	43,1

Таблица 2. Селективное гидрирование 5-НМГ до ВНМГ на различных катализаторах, нанесенных на МСМ-41 [81]

Ru-содержащий катализатор оказался абсолютно неактивен в выбранных условиях; на катализаторах, содержащих никель и золото, конверсия субстрата составила не более 17%. На Ir-содержащем катализаторе помимо BHMF было отмечено образование значительного количества 5-MF и BHMTHF; основным продуктом гидрирования 5-HMF на катализаторе Pd/MCM-41 был также BHMTHF. Наилучший результат был получен на катализаторе, содержащем платину.

Также в этой работе [81] было проведено исследование влияния растворителя на выход ВНМГ. Авторами были использованы различные полярные протонные (метанол, этанол, пропанол, бутанол), полярные апротонные (ацетон и ТГФ) неполярные (гексан) растворители и вода. В ряду полярных растворителей выход продукта гидрирования карбонильной связи BHMF варьировался от 65% до 21% и уменьшался в ряду метанол > этанол > бутанол > пропанол; при использовании полярных апротонных растворителей селективность ВНМГ была менее 50 % при конверсии 12-18%. В среде гексана конверсия 5-НМГ составила лишь 10%, однако селективность ВНМГ была более 80%. Наибольший выход целевого продукта ВНМГ (90%) был получен в водной среде. Среди различных параметров, описывающих свойства растворителя, авторы обратили внимание на донорные и акцепторные значения растворителей (δ), которые связаны с показателями кислотности и основности по Льюису. В данном случае, отрицательное значение б характеризует способность принимать электроны растворителями, что, соответственно, обуславливает увеличение кислотности по Льюису. На Рисунке 4 изображена зависимость конверсии 5-HMF от параметра б, на которой наблюдалась корреляция между увеличением конверсии субстрата и снижением значения б для полярных растворителей. Для растворителей с положительными значениями δ прямой корреляции с конверсией не было обнаружено, поэтому

авторы предположили, что в случае апротонных и неполярных растворителей падение конверсии связано с частичным блокированием активных центров металла ввиду адсорбции растворителя. Подобная зависимость была также отмечена в работе [78], где авторы описывали падение выхода ВНМГ при переходе от полярных растворителей к неполярным.



Рисунок 4. Зависимость конверсии 5-HMF от значения б растворителя [81]

## **1.2.6.** Селективное гидрирование замещенных нитроароматических соединений с получением анилинов

Различные замещенные анилины являются важнейшим классом органических соединений, применяющихся в фармацевтике, агрохимии, а также при производстве красителей и различных пластмасс [82–85]. В промышленности для этой цели используют восстановление нитроароматических соединений различными неорганическими соединениями в количестве, превышающем стехиометрическое, таких как гидросульфид натрия, металлические железо, олово или цинк в избытке гидроксида аммония [82,86]. Однако такой подход требует дополнительных стадий очистки продукта и удаления избытка реагентов.



Замещенный нитробензол З

Замещенный анилин

### Схема 8. Гидрирование нитроароматических субстратов

При этом ряд авторов [83,86–88] утверждают о том, что селективное гидрирование замещенных нитробензолов с получением соответствующих замещенных анилинов крайне затруднено при использовании молекулярного водорода в качестве восстановителя, поскольку параллельно с превращением нитрогруппы происходит гидрирование заместителя. Для решения этой проблемы исследователи зачастую используют неорганические соли в качестве источников водорода. В работе [87] описано гидрирование NO<sub>2</sub>-ароматических субстратов с различными заместителями в присутствии наночастиц палладия. При температуре 80 °C все соответствующие анилины были получены с выходом более 70%, однако в качестве источника водорода в данной реакции авторы использовали гидразин гидрат, содержание которого превышало концентрацию субстрата в 10 раз, в связи с чем возникала проблема дальнейшего отделения продуктов от реакционной смеси. Кин и соавторы [89] использовали тетраборат натрия в соотношении субстрат:NaBH<sub>4</sub>=1:50 в качестве донора водорода в присутствии золотосодержащего катализатора при гидрирование различных нитрофенолов. В работе [90] авторами был получен анилин с количественным выходом в присутствии активированного угля в качестве катализатора и гидразин гидрата как донора водорода при температуре 40 °C. При этом авторы отмечают необходимость присутствия катализатора для адсорбции субстрата, поскольку гидрирование нитросоединений только восстанавливающими агентами протекает в гораздо более жестких условиях.

Тем не менее, некоторые исследователи отмечают успешное каталитическое получение замещенных анилинов в среде водорода. Шимизу и соавторы [86] отметили селективное (более 85%) восстановление нитрогруппы до аминогруппы в ряде замещенных нитробензолов при температуре 160 °С и давлении 3 МПа на серебро-содержащих катализаторах. Выбор металла исследователи объяснили его низкой активностью, по сравнению с другими переходными металлами, которая позволила селективно восстановить нитрогруппу и избежать гидрирования С=С и метоксигрупп заместителей. В работе Чена и соавторов [91] отмечается выход пхлоранилина в 72% при гидрировании п-хлорнитробензола в присутствии катализатора Pd/C при температуре 80 °С и давлении водорода 3 МПа. В работе [92] в качестве катализаторов были использованы коллоидные наночастицы благородных металлов, стабилизированные в ПВП. Иридий-, палладий-, платина-, родий-, и золотосодержащие катализаторы были исследованы в реакции гидрирования 4-нитробензальдегида при комнатной температуре и атмосферном давлении (Рисунок 5). В результате на палладий-содержащем катализаторе наблюдалось образование преимущественно продукта гидрирования обеих функциональных групп; в присутствии наночастиц платины и родия доля 4-аминобензилового спирта составляла 30-40%; золотосодержащий катализатор оказался малоактивен в выбранных условиях. При использовании наночастиц иридия целевой 4-аминобензальдегид был получен с выходом более 95%. Далее в присутствии этой каталитической системы был получен ряд анилинов с галогенными и олефиновыми заместителями с выходом более 99%. В качестве растворителя во

всех реакциях был использован этилацетат для упрощения отделения продуктов реакции от коллоидного гидрозоля.



Рисунок 5. Гидрирование 4-нитробензальдегида на коллоидных наночастицах различных благородных металлов [92]

Таким образом, основным недостатком существующих методов восстановление нитросоединений является использование различных солей в качестве восстанавливающих агентов. Использование гетерогенных каталитических систем для данной реакции встречается нечасто и требует либо жестких условий проведения процесса, либо использования редких и дорогостоящих материалов.

## 1.3. Выбор носителя для катализаторов селективного гидрирования карбонильной и нитрогруппы

### 1.3.1. Различия между инертными и активными носителями в реакции гидрирования карбонильной связи

Помимо правильного выбора металла, который будет использован в качестве активной фазы, также большой вклад в активность катализатора привносит сам носитель. Для нанесенных металлических катализаторов важную роль играет поверхностное распределение активного

компонента по подложке, благодаря чему можно добиться высокой дисперсности активных центров катализатора, что в свою очередь позволит использовать меньшее количество металла [93,94]. Рядом авторов было отмечено, что носитель с развитой поверхностью положительно влияет на активность катализатора, поскольку позволяет достигнуть наибольшей дисперсности металла. В свою очередь, высокое число доступных активных центров предоставляет больше возможностей для контакта между реагентом и катализатором [95,96]. Другим важным параметром носителя является его химическая активность. Условно, можно выделить группу «инертных» подложек, таких как активированный уголь и силикагель, и «активных», таких как восстанавливаемые носители CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и др. В первом случае инертный носитель несет функцию распределения металла по поверхности, тогда как во втором случае взаимодействие с нанесенной активной фазой может изменять электронные состояния элементов в катализаторе и таким образом оказывать прямое влияние на его активность [97].

В работе Кеннеди [98] было приведено сравнение катализаторов  $Pt/SiO_2$  и  $Pt/TiO_2$  в реакции гидрирования кротонового альдегида. В присутствии  $Pt/SiO_2$  селективность 68% была получена для бутиральдегида – продукта гидрирования C=C связи, в то время как селективность гидрирования карбонильной связи составила 0%: ни 1-бутанол, ни кротиловый спирт не были обнаружены в смеси продуктов реакции. При использовании катализатора  $Pt/TiO_2$  селективность по спиртовым соединениям достигла 52%, а рассчитанное значение TOF увеличилось в 3 раза, в основном благодаря высоким скоростям образования 1-бутанола и кротилового спирта.

В работе [99] было выполнено сравнение активности рутений-содержащих катализаторов, нанесенных на восстанавливаемые носители Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> и на инертный SiO<sub>2</sub> в реакции гидрирования цитраля. В результате наибольшая конверсия (35%) и наибольшая селективность по смеси незамещенных спиртов (80%) была получена на катализаторе Ru/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом активность и селективность по целевым продуктам уменьшалась при использовании различных подложек в ряду Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SnO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub>.

Вонг и соавторы [100] в своей работе приводят сравнение золотосодержащих катализаторов, нанесенных на различные восстанавливаемые подложки CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и на носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, характеризующийся большим количеством кислотных центров Льюиса, которые также могут являться местами адсорбции и активации C=O связи. Наименьший выход кротилового спирта был получен на Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и составил 10,5%. В присутствии образца Au/CeO<sub>2</sub> был получен наилучший результат: выход целевого продукта составил более 60%. Селективность по незамещенному спирту уменьшалась в ряду CeO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Причина в различии активности катализаторов, нанесенных на инертные и активные подложки, заключается в том, что связь C=O в карбонильных соединениях может адсорбироваться и активироваться на электрофильных участках электронами неподеленной пары на атоме кислорода, что значительно повышает селективность образования спирта. Для таких катализаторов необходимы два вида активных центров: металлический центр для активации  $H_2$  и электрофильный центр для активации связи C = O (Рисунок 6). Электрофильные центры могут быть созданы несколькими методами, включая создание локального положительного заряда, индуцированное переносом электронов в биметаллических катализаторах, а также образование кислородных вакансий в восстанавливаемых оксидных носителях.



М: Активный центр металла Е: Электрофильный центр

Рисунок 6. Схема адсорбции карбонильной группы на катализаторах с комбинированными активными центрами

Генерация кислородных вакансий на восстанавливаемых оксидных подложках возможна в присутствии некоторых металлов – в основном, это металлы VIIB и IB группы – в результате спилловера водорода.

### 1.3.2. Спилловер водорода на восстанавливаемом оксиде церия

В общем понятии, спилловер водорода – это миграция активированного водорода от обогащенных водородом частиц металла к поверхности носителя катализатора. Впервые данное явление было обнаружено в 1964 году в ходе эксперимента, при котором оксид вольфрама был восстановлен до вольфрамовой кислоты водородом при комнатной температуре в присутствии платины на оксиде алюминия, в то время как без контакта с платиной восстановление было возможно лишь при 200 °C. Этот эксперимент доказал, что атомы активированного водорода, образованные на поверхности платины, могут мигрировать на относительно большие расстояния путем внутричастичных переходов и взаимодействовать с оксидом вольфрама. В последнее

время интерес к явлению спилловера водорода со стороны исследователей вызван не столько в связи с его потенциальном применении в катализе, сколько в связи его применения в области создания материалов для хранения водорода. Именно по причине того, что данное явление уже не связывают с областью катализа, многие ученые стали воспринимать его как явление восстановления носителя. Однако, стоит отметить, что восстановление подложки-лишь побочное явление. Точнее будет сказать, что это миграция атомарного водорода с поверхности металла к поверхности носителя, а не реакция между атомарным водородом и носителем.

С точки же зрения катализа, спилловер водорода может быть использован в различных реакциях гидрирования, в которых присутствует перенос водорода с поверхности металла к органическому субстрату. В таком случае определяющую роль играет носитель, который должен обеспечить путь, через который активированный водород будет перенесен с поверхности металла к реагенту. Восстановление же носителя при низких температурах является одним из немногих прямых доказательств спилловера водорода, как это и было в исходном эксперименте с восстановлением оксида вольфрама. [101]

Использование оксидов таких металлов, как иридий, железо или кобальт несколько затруднительно, поскольку эти металлы зачастую используются в реакциях гидрирования в качестве активной фазы, поэтому при дальнейшем анализе результатов гидрирования сложно разделить роль металла и роль подложки [17]. Помимо этого, подобные оксиды в большинстве случаев не отличаются большой площадью поверхности и, следовательно, не обеспечивают необходимой дисперсности металла. Восстанавливаемые оксиды, которые наиболее часто используются в качестве носителей катализаторов – это оксид титана и оксид церия, которые являются коммерчески доступными и обладают достаточно высокой удельной площадью поверхности от 50 до 100 м<sup>2</sup>/г [98,100].

Оксид церия и церий-содержащие оксидные подложки широко используются в качестве носителей для катализаторов, применяемых в различных каталитических процессах: от дожига выхлопных газов автомобилей [102] и окисления СО [103–105] до превращений различных органических субстратов в ценные соединения [106–108]. Оксид церия является восстанавливаемым носителем, широко известным благодаря наличию подвижного кислорода в кристаллической решетке, а также способности проявлять сильное взаимодействие металлноситель с нанесенными металлами [109].

Термин «восстанавливаемый» означает возможность обратимого перехода ионов  $Ce^{4+}$  в  $Ce^{3+}$ . Под действием восстановителя может происходить удаление ионов  $O^{2-}$  из решетки  $CeO_2$ , в

которой появляется анион-свободный центр, или кислородная вакансия, согласно следующему уравнению:

$$4Ce^{4+} + O^{2-} \rightarrow 4Ce^{4+} + 2\bar{e} / V + 0,5O_2 \rightarrow 2Ce^{4+} + 2Ce^{3+} + V + 0,5O_2$$

где V представляет собой кислородную вакансию [110] (Рисунок 7).



Рисунок 7. Схема восстановления оксида церия и образования кислородной вакансии

Данный процесс обратим и в результате окисления может происходить обратный переход ионов  $Ce^{3+}$  в  $Ce^{4+}$ . Восстановление индивидуального оксида церия молекулярным водородом обычно начинается при температурах выше 500 °C, однако, восстановление  $CeO_2$  и соответствующее формирование кислородных вакансий в присутствии благородных металлов, таких как платина, палладий, золото, а также некоторых неблагородных металлов, таких как никель или медь, может протекать при гораздо более низкой температуре. Это явление как раз и относят к спилловеру водорода, заключающемуся в образовании активного водорода на первичном металлическом центре с последующей миграцией на носитель.

Тем не менее, подробный механизм взаимодействия оксида церия с нанесенными благородными металлами в условиях спилловера водорода до сих пор является предметом дискуссий. Для исследования данного вопроса учеными было предложено несколько моделей на основании квантово-химических расчетов.

В своей работе Р. Принс [111] представил возможный механизм спилловера водорода на восстанавливаемых носителях, таких как оксид церия. На основании DFT расчетов системы Pt/MoO<sub>3</sub>, автор предположил, что атомы водорода Н\* образуются при хемосорбции молекулы водорода на благородном металле и затем перемещаются к поверхности восстанавливаемой подложки, становясь донорами протонов и электронов (Рисунок 8). Электроны идут на восстановление катиона оксидного носителя, в то время как протоны связываются с поверхностными кислородными анионами. Восстановление носителя начинается с присоединения электрона к катионам, расположенным на границе металл-носитель. Затем происходит многократная передача электронов OT восстановленных катионов к невосстановленным. В то же время, повторно окисленный катион оксидной подложки на периферии частицы металла может быть восстановлен другим атомом H\*. Таким образом обеспечивается восстановление поверхности оксидной подложки с возможностью миграции восстановления в объем носителя и со временем все больше и больше катионов носителя восстанавливаются. Применяя данное предположение к системе Pt/CeO<sub>2</sub>, можно изобразить следующую схему:



Рисунок 8. Схема восстановления носителя в ходе спилловера водорода

При этом автор отмечает, что восстановление оксидной подложки согласно схеме, при которой происходит переход электронов от частиц, находящихся в непосредственном контакте с металлов, к частицам в объеме может сопровождаться появлением на диаграмме ТПВ катализатора пика восстановления подложки при значительно более низкой температуре, нежели восстановление индивидуального оксида без нанесенного металла.

В работе Ахмеда и соавторов [112] комплекс квантово-химических расчетов был использован для UA-QCMD симуляции процесса спилловера водорода на системе Pt/CeO<sub>2</sub> (Рисунок 9). Симуляция показала, что первоначально происходит адсорбция молекулы водорода на кластере платины. Затем молекула диссоциирует на атомы, что сопровождается разрывом связи H-H. Кинетическая энергия, полученная в результате разрыва водородной связи в молекуле H<sub>2</sub>, затрачивается на разрыв связи платина-водород. Затем, предполагают авторы, атом водорода десорбируется с поверхности металла в газовую фазу.



Рисунок 9. Упрощенная схема UA-QCMD симуляции адсорбции водорода на Pt/CeO<sub>2</sub>, построенная на основании квантово-химических расчетов
При продолжении симуляции авторы предположили, что атомарный водород из газовой фазы может адсорбироваться на поверхности оксида церия и взаимодействовать с граничным атомом кислорода решетки оксида церия, восстанавливая ион церия и образуя гидроксильную группу на поверхности. Дальнейшее присоединение Н приводит к образованию воды, которая затем десорбируется с поверхности, оставляя на своем месте кислородную вакансию.

Данная схема интересна предположением десорбции атомарного водорода в газовую фазу, с которой он в дальнейшем распространяется по носителю. Именно этим авторы объясняют восстановление оксида не только в области контакта с платиной, но и на удаленном расстоянии от нее.

Экспериментально тот факт, что восстановление носителя может наблюдаться не только в области контакта оксида церия с металлом, был продемонстрирован в работе [113]. В результате спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) была обнаружена потеря энергии образцом после *in situ* восстановления катализатора при температуре более чем на 200 градусов ниже температуры, необходимой для восстановления индивидуального носителя. При этом область исследования была выбрана приблизительно в 15 нм от области контакта с металлической нанесенной частицей. Детектированная потеря энергии в этой области указала на присутствие частично восстановленного церия, тем самым подтвердив, что носитель может восстанавливаться не только на поверхности раздела металл-носитель, но и на некотором расстоянии от него. На основании результатов наблюдений, авторы высказали предположение, что разрастание области восстановления происходит за счет рекомбинации кислорода, поскольку в кристаллической решетке оксида церия атомы кислорода связаны с соседними атомами Се (Рисунок 10). Однако эта гипотеза справедлива только для поверхности, где атомы кислорода менее координированы. В связи с этим, механизм восстановления оксида можно представить следующим образом:



Рисунок 10. Схема миграции кислородных вакансий на основании результатов спектроскопии характеристических потерь энергии электронами

37

Как уже было сказано ранее, восстановление носителя в сравнительно мягких условиях является одним из немногих прямых доказательств наличия спилловера водорода. По этой причине в ходе изучения необычных свойств систем Me/CeO<sub>2</sub> особое внимание исследователи уделяют различным физико-химическим методам исследования образцов. Так, Редди и соавторы [114] обратили внимание на значительное снижение температуры восстановления поверхности оксида церия в присутствии платины (Рисунок 11). Первый пик восстановления CeO<sub>2</sub> отмечался в области 550 °C. Однако после нанесения платины наблюдался сдвиг пика в область 250 °C, который исследователи отнесли к способности промотирования платиной восстановления оксида церия путем спилловера водорода к носителю. В работе [115] авторы в ходе TПВ-H<sub>2</sub> исследования системы Au/CeO<sub>2</sub> отметили интенсивный пик в области 250 °C, при этом поглощение водорода в этой области в 4 раза превысило необходимое количество для восстановления прекурсора металла. В связи с этим исследователи предположили частичное восстановление носителя в области контакта металла-оксид церия результате спилловера водорода, промотируемого частицами золота.



Рисунок 11. Результаты ТПВ-Н2 анализа катализатора Pt/CeO2 [114]

При этом, Лиу и соавторы [116] отметили наличие корреляции между содержанием благородного металла и сдвигом пика восстановления носителя на ТПВ-H<sub>2</sub> кривой. В результате было сделано предположение, что чем ниже содержание металла, на котором происходит первичная диссоциация водорода, тем больше расстояние, на которое диссоциировавший водород может мигрировать по поверхности восстанавливаемого носителя. В связи с этим, скорость миграции водорода снижается, что проявляется на ТПВ кривой пиком, смещенным в область высоких температур. При высоком содержании металла наблюдается образование большого числа атомов водорода уменьшает дистанцию для мигрирования и смещает пик

восстановления носителя на ТПВ в область низких температур. Из этого предположения легко сделать следующий вывод: чем выше содержание нанесенного металла, тем больше ионов Ce<sup>3+</sup>, а вместе с ним и кислородных вакансий, будет в подложке после восстановления катализатора.

Коллективом исследователей во главе с Мао [117] для характеризации Pt/CeO<sub>2</sub> систем был использован метод титрования водородом при комнатной температуре (Рисунок 12). В ходе анализа проводилась повторяющаяся подача известного количества водорода в реактор, содержащий катализатор, предварительно обработанный смесью кислорода с гелием. После напуска  $H_2$  наблюдалось поглощение водорода в результате реакции между Pt-O и водородом с образованием Pt-H; затем регистрировали остаточное содержание водорода в камере. В результате авторами было отмечено, что сигнал водорода на детекторе появился лишь после девятой инъекции водорода в реактор, в то время как восемь предыдущих поданных объемов газа были полностью поглощены катализатором. Рассчитанный объем водорода, поглощенного образцом, превышал стехиометрическое значение более чем в 10 раз. Такое явление не могло быть вызвано взаимодействием  $H_2$  с решеточным кислородом оксида церия, поскольку обратный спилловер водорода на данных системах происходит при высоких температурах. Поэтому такое высокое поглощение водорода авторы отнесли к спилловеру водорода, в ходе которого хемосорбированный на платине водород перетекает на носитель и взаимодействует с кислородом носителя на поверхности раздела металл-носитель.



Рисунок 12. Характеризация катализатора Pt/CeO2 методом титрования водородом [117]

В работе [118] авторами было проведено исследование *in situ* РФЭС образца CeO<sub>2</sub>, снятого в атмосфере водорода и кислорода при температуре 350 °C, и катализатора Pt/CeO<sub>2</sub>, снятого при температуре 150 °C, также в атмосфере водорода и кислорода (Таблица 3). В образце чистого оксида церия в атмосфере кислорода содержание Ce<sup>3+</sup> составляло 4%. В атмосфере водорода доля Се<sup>3+</sup> практически не изменилась и лишь повышение температуры до 450 °C вызвало ее увеличение до 6%. Исследование РФЭС катализатора Pt/CeO<sub>2</sub> в атмосфере кислорода показало содержание Ce<sup>3+</sup> на поверхности не более 5% при 350 °C. В атмосфере водорода анализ проводили в разных температурных режимах, начиная с 150 °C и выше. Так доля Ce<sup>3+</sup> увеличилась до 20% и продолжала расти при дальнейшем увеличении температуры, а при повторной обработке кислородом снова снизилась до 4%, указывая таким образом на обратимость процессов окисления-восстановления в выбранных условиях.

Образец	Условия анализа при	Содержание ионов	Содержание ионов
	D 0 12 x 5 cm	$C_{a}^{3+}$ 0/	$C_{a}^{4+}$ 0/
	Р=0,15 моар	Ce <sup>2</sup> , %	Ce <sup>2</sup> , %
	350 °C O <sub>2</sub>	4	96
$CeO_2$			0.6
	350 °C H <sub>2</sub>	4	96
	350 °C O <sub>2</sub>	5	95
Pt/CeO <sub>2</sub>	150 °C H <sub>2</sub>	19	81
	350 °C H <sub>2</sub>	36	67

Таблица 3. Результаты in situ РФЭС анализа образцов CeO<sub>2</sub> и Pt/CeO<sub>2</sub>, снятых в атмосфере кислорода и водорода [118]

Такое поведение авторы посчитали подтверждением наличия спилловера водорода от платины к поверхности CeO<sub>2</sub> с последующим восстановлением оксида церия. Исследователи предположили, что платина вызывает диссоциацию молекулы H<sub>2</sub> на атомы 2H, которые затем перетекают на поверхность оксида церия. Ввиду того, что атом водорода обладает реакционной способностью и подвижностью на поверхности, он восстанавливает оксид церия, образуя OH-группы или кислородные вакансии согласно уравнениям (1 - 3):

$$2Pt + H_2 \rightarrow 2Pt - H \tag{1}$$

$$Pt-H + CeO_2 \rightarrow CeO_2-H + Pt \tag{2}$$

$$CeO_2-H \rightarrow Ce^{3+}OOH$$
 или  $2CeO_2-H \rightarrow Ce^{3+}_2O_3 + H_2O$  (3)

Стоит отметить, что предложенные уравнения отлично согласуются с описанными выше концепциями спилловера водорода на Pt/CeO<sub>2</sub> катализаторах, полученных в результате DFT расчетов.

Таким образом, рядом авторов было отмечено частичное восстановление ионов Ce<sup>4+</sup> до Ce<sup>3+</sup> в катализаторах, содержащих благородные металлы, в области температур гораздо ниже

температуры восстановления поверхности индивидуального оксида церия. Исследователи единогласно считают данное явление побочным результатом и вместе с тем очевидным признаком наличия спилловера водорода на описанных каталитических системах.

Янг и соавторы [119] проводили исследования каталитической активности Pt/CeO<sub>2</sub> катализатора в реакции гидрирования кротонового альдегида. Исследователи утверждают, что активация карбонильной группы происходит на кислородных вакансиях, образующихся в ходе восстановления подложки атомарным водородом в результате спилловера водорода. Согласно предположению авторов, на поверхности носителя происходит формирование промежуточного кротилокси-соединения, а конечное формирование незамещенного спирта происходит уже после обратного спилловера интермедиата на центры нанесенной платины. Восстановление интермедиата атомарным водородом протекает достаточно быстро, поскольку после разрыва связи H-H атом H обладает избыточным электроном, обеспечивающим его высокую реакционную способность. Схематично предложенный механизм изображен на Рисунке 13.



Рисунок 13. Предполагаемый механизм реакции гидрирования кротонового альдегида на основании результатов Янг и соавторов [119]

Наличие ионов  $Ce^{3+}$  в носителе было подтверждено в результате РФЭС анализа, при этом соотношение  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  снижалось с уменьшением доли благородного металла в катализаторе. Авторы утверждают, что содержание платины является критическим для катализа параметром, который отвечает за образование активного водорода и последующее восстановление подложки. В случае низкого покрытия металлом спилловер может быть недостаточен, что приведет к образованию малого числа ионов  $Ce^{3+}$  и кислородных вакансий для активации субстрата и станет причиной низкой активности и селективности катализатора. Стоит отметить, что эти

экспериментальные данные отлично коррелируют с предположением Лиу и соавторов [116], описанным выше.

В работе [96] приведены результаты каталитических исследований катализатора  $Pt/CeO_2$  в реакции гидрирования коричного альдегида. Аналогично, авторы утверждают, что активация карбонильной группы происходит на центрах носителя  $Ce^{3+}$ , образующихся в результате спилловера водорода. В отличие от предыдущей работы, здесь исследователи предполагают, что субстрат может адсорбироваться параллельно как на металле, так и на подложке. Таким образом, ионы  $Ce^{3+}$  предоставляют дополнительные центры для адсорбции альдегида, что позволяет достигнуть селективности выше 90% на этой каталитической системе. После этого активированная карбонильная группа может легко восстанавливаться образующимся на центрах металла атомарным водородом (Рисунок 14).



Рисунок 14. Предполагаемый механизм реакции гидрирования коричного альдегида на основании результатов Вэй и соавторов [96]

Несмотря на то, что авторы предлагают два различных возможных механизма протекания гидрирования ненасыщенных альдегидов в присутствии Pt/CeO<sub>2</sub>, они неизменно сходятся в одном: образование ионов Ce<sup>3+</sup> и кислородных вакансий является необходимым условием для селективной адсорбции карбонильной группы.

Лиу и соавторами [116], исследовавшими реакцию гидродеоксигенации гваякола, был предложен следующий механизм: 1) атомарный водород, образующийся в результате спилловера, участвует в образовании кислородных вакансий, являющихся центрами адсорбции субстрата; 2) стадия гидрирования соединения происходит за счет атомарного водорода; 3) атомарный водород регенерирует кислородные вакансии, которые были окислены в результате протекания реакции.

Рассмотрев возможные механизмы спилловера водорода на катализаторах, нанесенных на оксид церия, а также способы его обнаружения и возможные механизмы протекания реакций, стоит задуматься о параметрах катализатора, которые влияют на интенсивность процесса спилловера.

Как было сказано ранее, развитая удельная поверхность носителя обеспечивает высокую дисперсность наносимого металла и, соответственно, влияет на размер получаемых частиц. Авторы [120,121] утверждают, что высокая степень дисперсности металла интенсифицирует спилловер водорода. Это легко объяснить тем фактом, что при высокой дисперсности наблюдается большее число наночастиц металла меньшего размера. Виду того, что именно наночастицы металла являются центрами диссоциативной хемосорбции водорода, с увеличением числа этих центров наблюдается интенсификация процесса спилловера [119]. Другим возможным объяснением является предположение о том, что наиболее эффективно спилловер протекает на атомах платины с наибольшей свободной энергией – а именно на гранях и углах [122]. При этом, как известно, с уменьшением размера частицы доля атомов, расположенных на гранях и углах, возрастает [123]. Кроме того, авторы [122] предполагают, что увеличение удельной площади поверхности приводит к увеличению периметра контакта носителя с металлическими частицами. Экспериментально взаимосвязь между площадью поверхности и спилловером водорода была обнаружена Жанг и соавторами на невоссстанавливаемых носителях [124]. В ходе эксперимента в реактор помещался Pt-содержащий катализатор, необходимый для образования активного водорода с его последующим спилловером, и носитель, служивший реципиентом активного водорода. Предварительно в камеру напускали смесь водорода с аргоном и выдерживали при комнатной температуре в течении 40 минут, а затем измеряли десорбцию с поверхности реципиента при помощи ТПД-Н<sub>2</sub> анализа. Наибольший сигнал на ТПД спектре был отмечен для НҮ цеолита, характеризовавшегося наибольшей удельной поверхностью.

В Разделе 1.2 было рассмотрено влияние металла на активность и селективность катализаторов в различных реакциях гидрирования. Однако стоит упомянуть, что природа нанесенной металлической фазы также играет большую роли в характере протекания процесса спилловера. Как уже было сказано ранее, спилловер водорода наблюдался исследователями на ряде переходных металлов: как благородных (платина [125–127], палладий [121,128,129], рутений [130], золото [115], серебро [131]), так и неблагородных (медь [132], никель [133]).

На Рисунке 15 изображена зависимость связи металл-водород от каталитической активности металла в электрохимических реакциях, полученная Трасатти в 1972 году [134]. Стоит отметить, что данная вулканообразная зависимость справедлива не только для электрохимических процессов, но и для реакций гидрирования органических субстратов, в которых участвует стадия разрыва молекулярного водорода [135]. В результате полученной зависимости условно все металлы могут быть разделены на несколько групп. Для металлов первой группы сила связи металл-водород слишком мала, что того, чтобы инициироваться разрыв связи H-H. Металлы третьей группы связываются с водородом слишком сильно, что

усложняет последующую десорбцию атомарного водорода, необходимого для осуществления реакции. Для металлов второй группы энергия связи Ме-Н схожа с энергией связи Н-Н в молекуле водорода и практически совпадает для металлов платиновой группы. Вероятно, поэтому на этих металлах возможно протекание разрыва молекулярного водорода до атомарного с последующим спилловером на носитель.



Рисунок 15. Зависимость связи металл-водород от каталитической активности металла в электрохимических реакциях [134]

Асерби и соавторы [136] рассмотрели выделенную группу элементов на основании DFT расчетов, выполненных группой во главе с Рубаном [137], описавших взаимосвязь ширины dзоны и способности металла связываться с адсорбатом. Авторы предположили, что такие металлы, как серебро и золото адсорбируют водород слишком слабо, и для диссоциации молекулы водорода требуется преодолеть активационный барьер. В случае с металлами платиновой группы, активационный барьер для диссоциации водорода незначителен, такие металлы исследователи называют «металлами, спонтанно активирующими водород». В их присутствии спилловер водорода будет характеризоваться температурой начала восстановления оксида церия. Далее на основании результатов ТПВ была получена зависимость для систем CeO<sub>2</sub>/Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> между температурой восстановления оксида металла и температурой начала восстановления оксида церия, находящимся в прямом контакте с благородным металлом (Рисунок 16). Положение серебра вне полученной прямой авторы объяснили именно наличием активационного барьера диссоциации молекулярного водорода. Из полученной зависимости видно, что восстановление оксида платины до металла и последующее начало восстановления оксида церия происходит при наименьшей температуре среди других благородных металлов.



Рисунок 16. Зависимость между температурой восстановления оксида металла (T<sub>1</sub>) и температурой восстановления поверхности оксида церия в системе CeO<sub>2</sub>/Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>2</sub>) [136]

Таким образом, можно предположить, что спилловер водорода и, соответственно, образование кислородных вакансий на системе платина-оксид церия возникает при наиболее низкой температуре относительно систем с другими металлами.

#### 1.3.3. Модифицирование оксида церия оксидом циркония

Ha основании вышесказанного можно сделать вывод. что использование восстанавливаемых оксидов, например, оксида церия, способствует адсорбции альдегидов и кетонов карбонильной группой. Образование кислородных вакансий на носителе, необходимых для адсорбции С=О группы, определяется двумя факторами: температурой восстановления поверхности подложки, которая зависит от природы нанесенного металла и определяет температуру образования кислородных вакансий, и площадью удельной поверхности, которая отвечает за степень дисперсности металла, и, соответственно, за количество активных центров для инициации разрыва водорода, с помощью которого затем и происходит частичное восстановление оксида церия. Одним из способов, оказывающих действие на оба эти фактора, является допирование чистого оксида церия другим элементом.

Модифицирование носителя путем добавления небольшого количества другого металла является возможным способом повышения активности катализатора. Второй элемент может выступать как в качестве структурного, так и в качестве химического промотора подложки [138]. Использование диоксида циркония в качестве добавки является одним из наиболее распространенных методов модификации восстанавливаемых оксидов. В работе [139] ZrO<sub>2</sub> был использован для ингибирования избыточной миграции диоксида титана на поверхность платины, возникающей в результате сильного взаимодействия нанесенного металла с носителем. Таким

45

образом, было создано больше межфазных участков металл-МО<sub>х</sub> для гидрирования карбонильной группы, что привело к увеличению активности и селективности по ненасыщенному спирту в присутствии модифицированного катализатора по сравнению с исходной Pt/TiO<sub>2</sub> каталитической системой.

Также зачастую добавки оксида циркония к оксиду церия используют для повышения термической стойкости. Применение чистого оксида церия ограничено ввиду его низкой термической стабильности. Добавление оксида циркония позволяет повысить термостабильность CeO<sub>2</sub> и предотвратить спекание частиц [140]. В работе [141] отмечено увеличение термической стабильности оксида церия при добавлении небольших количеств оксида циркония: площадь поверхности индивидуального оксида, прокаленного при 700 °C, составляла 30 м<sup>2</sup>/г, однако после добавления 10 и 20% оксида циркония площадь удельной поверхности составила 45 и 40 м<sup>2</sup>/г соответственно. Тэнг и соавторы [142] отметили рост площади удельной поверхности при увеличении доли оксида циркония в смешаном церийциркониевом оксиде. Так повышение содержания оксида циркония с 20 до 50% привело к увеличению поверхности с 133 до 188 м<sup>2</sup>/г. В обоих случаях авторы отмечают, что высокая термическая стабильность оксида циркония препятствует спеканию частиц оксида церия, что приводит к увеличению удельной поверхности.

Помимо этого, индивидуальный оксид церия обладает высокой температурой восстановления (500 – 550 °C). Добавление оксида циркония способно снижать температуру восстановления оксида и интенсифицировать редокс-цикл. В работе [142] авторы отмечают сдвиг пика восстановления носителя почти на 50 °C в область низких температур при увеличении доли церия на 30% (Рисунок 16).



Рисунок 16. ТПВ-H2 анализ смешаных оксидов <br/>  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ с различным соотношением Ce:Zr [142]

В работе [143] было описано увеличение доли ионов  $Ce^{3+}$  после восстановления смешанных оксидов с высоким содержанием оксида циркония. Авторы также отмечают, что индивидуальный оксид церия более устойчив к восстановлению водородом. Добавление оксида циркония способствует образованию дефектов на границе раздела фаз, нарушая целостность кристаллической решетки и интенсифицируя миграции кислородных вакансий с поверхности в объем, что в свою очередь и приводит к увеличению доли восстановленных ионов  $Ce^{3+}$ .

Таким образом, создание биметаллического церий-содержащего носителя может оказать значительное влияние на активность будущего катализатора в реакции гидрирования различных органических кислород- и азот-содержащих субстратов.

#### 1.4. Заключение

Проанализировав современные научные публикации в области селективного гидрирования незамещенных карбонильных соединений различного строения с получением спиртов и селективного гидрирования замещенных нитросоединений с получением анилинов нельзя не отметить возрастающий интерес научного сообщества к этой тематике. Этот интерес обусловлен не только широким промышленным применением ряда получаемых соединений, но и фундаментальным аспектом с точки зрения селективного восстановления С=О или нитросвязи в присутствии других функциональных групп. Применение гетерогенных катализаторов может значительно упростить технологическую сторону проведения процесса, исключив стадии дополнительной отчистки продукта и снизив количество потенциально опасных отходов. Несмотря на большое количество литературных данных, результаты исследователей зачастую противоречат друг другу, приводя к необходимости разработки индивидуального катализатора и подбора индивидуальных условий протекания процесса для каждого отдельного субстрата. Создание универсального, эффективного и экономичного подхода к гидрированию целого класса соединений могло бы стать важным шагом в развитии химической отрасли.

В связи с этим, основной идеей настоящего исследования стала разработка каталитической системы, которая могла бы быть использована в гидрировании целого ряда субстратов различного строения. Отдельным требованием к разрабатываемой системы была возможность ее использования в мягких условиях – при комнатной температуре и атмосферном давлении. Этот аспект важен не только с точки зрения экономии ресурсов на нагрев и создание сложных технологических установок, но и для подавления возможных побочных реакций, обычно протекающих при более жестких условиях, а также для перспективы использования в процессах гидрирования термически нестабильных соединений.

На основании рассмотренных публикаций в качестве активной фазы были выбраны благородные металлы платиновой группы. Несмотря на то, что стоимость благородных металлов превосходит стоимость неблагородных металлов, активность каталитических систем на базе металлов платиновой группы значительно выше, особенно при проведении процесса гидрирования в «мягких» условиях. Цена используемых металлов может быть нивелирована за счет повторного использования катализаторов. В качестве носителей были выбраны церий-циркониевые оксидные системы, проявляющие сильное взаимодействие с нанесенным металлом.

Таким образом, целью настоящего исследования стала разработка универсальной каталитической системы, проявляющую активность уже при комнатной температуре и

атмосферном давлении, для селективного гидрирования карбонильных соединений различного строения с получением соответствующих спиртов и ароматических нитросоединений с получением соответствующих анилинов.

Работа включала в себя следующие стадии:

- 1) Приготовление смешанных церий-циркониевых носителей с различным соотношением Ce:Zr
- Исследование физико-химических свойств носителей методами РФА ТПВ-Н<sub>2</sub>, ТГ-ДТА, СЭМ+ЭДА, ПЭМ. Выбор условий термической обработки подложек
- Синтез нанесенных платиносодержащих катализаторов методом pH-контролируемого осаждения прекурсора на основе носителей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Синтез катализаторов сравнения с участием других благородных металлов, а также Pt-содержащих образов на коммерческих носителях CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>.
- Характеризация катализаторов комплексом физико-химических методов исследования (ТПВ-Н<sub>2</sub>, СЭМ, ПЭМ-ВР, DRIFTS-CO, РФЭС)
- 5) Исследование каталитической активности полученных образцов в реакциях гидрирования карбонильных и нитросоединений различного строения при комнатной температуре и атмосферном давлении. Изучение влияния элементного состава подложки и условий синтеза на активность катализаторов. Сравнение активности синтезированных образцов с известными коммерческими катализаторами в выбранных условиях.
- 6) Исследование влияния заместителей на скорость гидрирования различных субстратов при комнатной температуре и атмосферном давлении.
- Изучение механистических аспектов протекания реакции гидрирования на системе Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

### Глава 2. Экспериментальная часть<sup>1</sup>

#### 2.1. Синтез носителей

В качестве носителей был синтезирован ряд оксидных церий-циркониевых носителей с различным соотношением церия и циркония, а также индивидуальные оксид церия и оксид циркония согласно разработанным методикам. Также в качестве носителей сравнения были использованы различные коммерческие материалы, характеристики которых представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики использованных в работе коммерческих носителей

Носитель	Производитель	S, м <sup>2</sup> /г
SiO <sub>2</sub>	КСКГ Химмед	108
TiO <sub>2</sub> - P25	Acros Organics	61
0,75 CeO <sub>2</sub> - 0,25 ZrO <sub>2</sub> (CZ <sub>KOMM</sub> )	Haldor Topsoe	103

В качестве исходных соединений для синтеза церий-циркониевых оксидных материалов были использованы следующие реактивы:

- Цирконил (IV) нитрат гидрат ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, (99,5%, Acros Organics)
- Цирконий (IV) хлорокись 8-ми водная ZrOCl<sub>2</sub> ·8H<sub>2</sub>O, ч (Реахим)
- Щавелевой кислоты ангидрид H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fluka Analytical)
- Церий-аммоний нитрат (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, (98%, Alfa Aesar)
- Мочевина (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, осч (Реахим)
- Изопропиловый спирт, 99%
- Раствор NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub> (C = 8,57 M)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В этой главе используется независимая нумерация рисунков и формул.

## 2.1.1. Синтез оксидных церий-циркониевых носителей методом осаждения из рабочих растворов прекурсоров

Приготовление носителей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> проводили согласно модифицированной методике, за основу которой была взята методика, описанная Кириченко и соавторами [144].

Для приготовления рабочего цирконий-содержащего раствора требуемое количество прекурсора циркония (нитрата цирконила  $ZrO(NO_3)_2$  или хлорида цирконила  $ZrOCl_2$ ) вносили в раствор щавелевой кислоты в деионизированной в воде ( $C_{H2C2O4}=2,3$  M) из расчета 45 мг прекурсора на 1 мл раствора и проводили перемешивание при температуре 35 °C до его полного растворения. Затем полученный рабочий раствор остужали до комнатной температуры и добавляли изопропиловый спирт в объемном соотношении 1:1 к раствору нитрата цирконила. После сливания растворов наблюдали незначительное помутнение.

Для приготовления рабочего церий-содержащего раствора навеску нитрата церий-аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> растворяли в дистиллированной воде в соотношении 2,5 мл воды на 1 грамм навески без нагревания. После растворения прекурсора церия проводили перемешивание в течение 30 минут. Затем добавляли изопропиловый спирт в соотношении спирт : вода=1,7:1. После добавления спирта отмечали изменение окрашивания раствора с оранжевого на бордовый. Перемешивали полученный раствор после сливания в течение еще 15 минут.

Для выполнения соосаждения рабочих растворов к церий-содержащему раствору приливали цирконий-содержащий раствор при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После сливания растворов наблюдали образование рыхлого бурого осадка. В полученную суспензию погружали электроды иономера (Аквилон, Россия), pH начала осаждения варьировался в пределах 0,1 - 0,9. Для повышения pH проводили титрование суспензии 30% раствором NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub> до достижения значения pH = 9,15. По мере добавления NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub> наблюдали изменение цвета осадка на светло-желтый и уплотнение его текстуры. Далее продолжали перемешивание еще 30 мин.

Для выделения осадка полученную суспензию фильтровали при помощи воронки Бюхнера, колбы Бунзена и водоструйного насоса. После отделения маточного раствора проводили промывку осадка деионизированной водой (3 раза) из расчета 50 мл на 500 мг получаемого носителя. Затем осадок сушили в сушильный шкафу в течение 12 часов при температуре  $110 \, {}^{0}$ С. Полученный порошок прокаливали в муфельной печи в течении 4 часов при различных режимах: в закрытом тигле при температуре  $400 \, {}^{0}$ С, на воздухе при температуре  $400 \, {}^{0}$ С. Образцы были помечены как х/1-х

CZ-P, где x – содержание оксида церия, 1-х – содержание оксида циркония, Р - режим прокаливания.

Носитель CeO<sub>2</sub> был приготовлен согласно этой же методике, исключая добавление прекурсора циркония. Порошок индивидуального оксида церия был прокален в закрытом тигле при температуре 400 <sup>0</sup>C.

#### 2.1.2. Синтез носителя ZrO2 осаждением из водного раствора

Синтез индивидуального оксида циркония проводили методом осаждения из водного раствора прекурсора.

Требуемую навеску прекурсора ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> растворяли в деионизированной воде при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. После растворения навески продолжали перемешивание в течении 30 мин.

К полученному раствору приливали раствор  $NH_4OH_{\kappa o H \downarrow}$  при помощи бюретки до достижения pH=9,15, при этом наблюдали выпадение белого осадка. После достижения необходимого pH, суспензию перемешивали в течении 12 часов. Затем осадок отделяли от маточного раствора при помощи центрифугирования и промывали деионизированной водой 3 раза из расчета 50 мл на 500 мг носителя. Полученный белый порошок сушили при температуре 110 °C в сушильном шкафу в течении 12 часов, затем прокаливали в закрытом тигле при температуре 400 °C в течение 4 часов.

## 2.1.3. Синтез оксидных церий-циркониевых материалов при помощи гидролиза мочевины

#### 2.1.3.1 Синтез подложек при помощи термолиза мочевины

Реактор для синтеза носителя представлял собой стеклянную круглодонную колбу объемом 250 мл с дефлегматором, помещенную на водяную баню. Между стенками реактора и бани размещался термометр блока измерения температуры магнитной мешалки с регулируемой температурой.

Методика синтеза носителя состояла в следующем. В реактор одновременно вносили необходимые навески прекурсоров металлов (1,5 г ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 14,25 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)) в виде тонкого порошка, а также необходимый объем деионизированной воды (200 мл) и проводили перемешивание суспензии в течение 15 мин без нагревания. По истечении 15 минут получали

прозрачный раствор желтого цвета, затем в раствор вносили навеску мочевины в соотношении 10:1 к суммарному мольному количеству металлов (20 г) и проводили нагрев системы до 92 °С, в ходе которого наблюдали полное растворение мочевины и изменение цвета раствора на светложелтый. Далее раствор термостатировали при постоянном перемешивании при 92 °С, pH<sub>нач</sub> = 1,5. Через 6 часов постоянного перемешивания при температуре наблюдали выпадение плотного светло-желтого осадка, при этом значение pH суспензии возросло до 7. Продолжали перемешивание еще 17 часов, pH<sub>кон</sub> = 7,25. Полученный осадок отделяли от раствора, промывали H<sub>2</sub>O<sub>деион</sub> на воронке Бюхнера из расчета 50 мл на 500 мг получаемого носителя, и сушили в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 12 часов. Носитель, полученный согласно данной методике, был помечен как CZ-DPU.

#### 2.2. Синтез подложек при помощи гидролиза мочевины в СВЧ реакторе

Синтез носителя проводили в микроволновой системе Multiwave Pro (Anton-Paar GmbH, Австрия). Предварительно проводили перемешивание навесок прекурсоров церия и циркония  $(1,5 \ \Gamma \ ZrO(NO_3)_2 \ u \ 14,25 \ \Gamma \ (NH_4)_2Ce(NO_3)_6))$ , а также требуемого количества мочевины в соотношении 10:1 к суммарному мольному количеству металлов (20 г) в деионизированной воде без нагревания в течение 15 минут. Полученный раствор равномерно распределяли между 8 тефлоновыми стаканами, которые затем плотно закрывали и переносили в CBЧ-установку. Синтез материала проводили при температуре 95 °C и мощности излучения 300 Ватт в течении 3 часов. Образовавшийся светло-желтый осадок отделяли от раствора и промывали H<sub>2</sub>O<sub>денон</sub> при помощи водоструйного насоса на воронке Бюхнера из расчета 50 мл на 500 мг получаемого носителя и сушили в сушильном шкафу при температуре 150 °C в течение 12 часов. Носитель, полученный согласно данной методике, был помечен как CZ-DPU-MW.

#### 2.3. Синтез нанесенных катализаторов

В качестве исходных соединений металлов при синтезе катализаторов были использованы следующие реактивы:

- H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (раствор в H<sub>2</sub>O, C=5,6 мМ, приготовлен в лаборатории)
- Раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (C=0,1 М)
- Раствор азотной кислоты HNO<sub>3разб</sub> (С=0.0164 М), осч
- Раствор KI 0,6%

- Раствор HCl (C=0,1 М)
- Раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ru(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (C=0,067 М, приготовлен в лаборатории)
- H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Pacтвор 5% PdCl<sub>2</sub> в 10% водном растворе HCl, Sigma-Aldrich)
- HAuCl<sub>4</sub> (C = 1,65 мМ, приготовлен в лаборатории)
- Мочевина (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, осч (Реахим)
- Раствор DMSO спиртовой 1%
- Раствор крахмала (С<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> 1%

Содержание металлов в катализаторе рассчитывалось по формуле (1)

$$m (Me, \Gamma) = \frac{\omega (Me, \%) \cdot m(\text{носителя.}\Gamma)}{100\%}$$
(1)

Требуемый объем раствора прекурсора металла рассчитывали по формуле (2)

$$V(\Lambda) = \frac{\omega (Me,\%) \cdot m (\text{носителя},\Gamma)}{100 \% \cdot C (p-pa Me, \text{моль}/\Lambda) \cdot M (Me, \Gamma/\text{моль})}$$
(2)

где  $\omega$  – массовая доля металла; m – масса металла или носителя; M – молярная масса металла; C – мольная концентрация раствора прекурсора металла.

Также в работе были использованы коммерческие образцы катализаторов:

- 1%Pt/AC (Acros Organics)
- 1%Pd/AC (Acros Organics)

#### 2.3.1. Синтез Pt-содержащих катализаторов методом pH-контролируемого осаждения и методом пропитки по влагоемкости

Катализаторы на носителях CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, с содержанием платины 0,025 – 1% масс. были синтезированы методом pH-контролируемого осаждения прекурсора. Для этого требуемое количество раствора прекурсора металла разбавляли 50 мл деионизированной воды, перемешивали раствор в течение 10 минут. после чего замеряли pH раствора, который варьировался в диапазоне 2,7 – 4 в зависимости от содержания платины в растворе. Затем проводили титрование раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (C=0,1 M) для интенсификации гидролиза анионов  $[Pt(OH)xCl_{6-x}]_2$  до значения pH = 7, после чего вносили навеску предварительно измельченного носителя. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре, затем нагревали до 80 °C и перемешивали при этой температуре еще 3 часа, при этом наблюдали самопроизвольное повышение pH. Затем для снижения pH добавляли HNO<sub>3разб</sub>

для достижения pH осаждения. После этого определяли степень осаждения металла согласно методике, описанной ниже. Осадок отделяли центрифугированием (15 минут, 6000 об/мин) и промывали деионизированной водой, затем сушили на роторном испарителе до полного удаления воды (P=40 бар, T=60 °C).

Полученный катализатор восстанавливали в токе водорода в U-образном кварцевом реакторе до температуры 250 °C со скоростью 8 град/мин, затем выдерживали при этой температуре в течение 2 часов.

## 2.3.2. Синтез Pt- и Ru-содержащих катализаторов методом пропитки по влагоемкости

Монометаллические катализаторы 1% Pt/SiO<sub>2</sub>, 1% Pt/TiO<sub>2</sub> и 1% Ru/CZ были приготовлены пропиткой по влагоемкости. Предварительно навеску носителя подвергали вакуумированию в течении 60 минут при давлении 40 мбар, после чего проводили пропитку раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O или (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ru(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] в зависимости от синтезируемого образца.

#### 2.3.3. Синтез катализатора 1%Pd/CZ методом pH-контролируемого осаждения

Для приготовления образца 1%Pd/CZ требуемые объемы прекурсора палладия и  $H_2O_{денониз}$  вносили в круглодонную трехгорлую колбу, в боковые отводы которой помещены электроды иономера (Аквилон, Россия). Проводили перемешивание в течение 30 минут без нагрева, после чего измеряли pH раствора (pH = 2,72). Повышали pH до значения 4,50 титрованием раствором NaOH (0,1 M). Затем вносили в реактор навеску носителя, перемешивали 10 минут, после чего измеряли pH суспензии (pH = 3,32).

Далее помещали колбу на ледяную баню (t~ 2 °C), перемешивали суспензию в течение 20 минут, после чего повышали pH суспензии до значения 6,8 – 7 добавлением растовра NaOH (0,1 M) и продолжали перемешивание на ледяной бане в течение 1 часа. По истечении этого времени нагревали реакционную смесь до комнатной температуры, при этом отмечали, что pH суспензии равен 7,16 и суспензия плохо сепарируется на маточный раствор и осадок. Перемешивали суспензию при комнатной температуре 1 час, после чего выключали перемешивание и проводили старение массы в течение 12 часов. Затем реакторную систему нагревали до 60 °C на водяной бане и термостатировали суспензию в течение 1 часа. Выключали обогрев, остужали суспензию до комнатной температуры и определяли степень осаждения металла согласно методике, описанной ниже.

Проводили восстановление суспензии в токе водорода при комнатной температуре в течение 1 часа, подключив линию подачи водорода и линию гидрозатвора к боковым отводам трехгорлой колбы. Полученный осадок центрифугировали, промывали 2 раза H<sub>2</sub>O<sub>деиониз</sub> из расчета 50 мл на 500 мг катализатора. Сушили порошок на роторном испарителе при температуре 60 °C и давлении 80 мбар.

#### 2.3.4. Синтез катализатора 1%Au/CZ при помощи термолиза мочевины

Нанесение 1%Au на носитель CZ выполняли при помощи гидролиза мочевины под действием температуры. Для этого в реактор вносили 100 мл  $H_2O_{денониз}$  и требуемое количество носителя (1 г). Проводили нагревание до 80 <sup>0</sup>C при интенсивном перемешивании суспензии магнитной мешалкой. Затем добавляли рассчитанное количество раствора HAuCl<sub>4</sub> к суспензии, через 10 минут вносили необходимое количество мочевины (300 мг), после чего термостатировали систему при температуре 80 °C при постоянном перемешивании в течение 2 часов. Затем прекращали перемешивание, охлаждали раствор до комнатной температуры и определяли полноту осаждения металла согласно методике, описанной ниже.

Осадок отделяли центрифугированием и промывали H<sub>2</sub>O<sub>деиониз</sub> 2 раза из расчета 50 мл на 500 мг катализатора. Полученный осадок сушили на роторном испарителе при температуре 40 °C и давлении 40 мбар в течение 2 часов и далее в сушильном шкафу при температуре 60 °C в течении 12 часов.

#### 2.3.5. Методики проведения анализа растворов на присутствие ионов металлов

#### Анализ растворов на присутствие ионов платины

В основе качественного анализа раствора на содержание ионов платины лежит реакция взаимодействия ионов Pt<sup>2+</sup>или Pt<sup>4+</sup>с йодидом калия с последующим образованием йодида платины и окрашиванием раствора в цвет от фиолетового до черного в зависимости от концентрации ионов платины.

Данный метод не является количественным и не дает возможности рассчитать точное содержание платины в растворе, но является достаточно простым и не требующим затрат времени.

Для проведения анализа отбирали пробу маточного раствора (1 мл), предварительно отделенную от осадка и добавляли 2 капли раствора HCl (C = 0,1 M) (поскольку реакция

протекает в кислой среде). Затем добавляли 4 капли раствора KI, после чего наблюдали за изменением цвета раствора. Если раствор приобретал окраску, то осаждение платины происходило не полностью, по причине чего синтез катализатора продолжали. Если раствор оставался бесцветным, то наблюдалось полное осаждение платины на носителе и в маточном растворе отсутствовали ионы платины и синтез катализатора завершали.

#### Анализ растворов на присутствие ионов палладия

В основе качественного анализа раствора на содержание ионов Pd<sup>2+</sup> лежит реакция взаимодействия ионов палладия со спиртовым раствором DMSO в кислой среде с последующим образованием комплексных соединений и окрашиванием раствора в цвет от желтого до оранжевого в зависимости от концентрации ионов металла в растворе.

Для проведения анализа отбирали пробу маточного раствора (1 мл), предварительно отделенную от осадка, добавляли 2 капли раствора HCl (C = 0,1 M) и 4 капли 1%-го раствора DMSO и наблюдали за изменением цвета раствора. Если раствор приобретал окраску, то осаждение палладия происходило не полностью, по причине чего синтез катализатора продолжали. Если раствор оставался бесцветным, то наблюдалось полное осаждение металла на носителе, и в маточном растворе отсутствовали ионы  $Pd^{2+}$ ; в этом случае, синтез катализатора завершали.

#### Анализ растворов на содержание ионов золота

Присутствие ионов Au<sup>3+</sup> определяли методом обратного йодометрического титрования в присутствии йодида калия и крахмала. Для этого отбирали пробу маточного раствора (2 мл) и добавляли 2 капли HCl (C = 0,1 M), 4 капли 6%-го раствора KI и 4 капли раствора крахмала, после чего раствор приобретал синее окрашивание. Далее пробу титровали раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,001н) до исчезновения цвета. Объем титранта составил 0.08 мл, что соответствовало 92% осаждению.

#### 2.4. Физико-химические методы исследования катализаторов

#### Определение объема пор и удельной поверхности (S<sub>BET</sub>).

Изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при 77 К были измерены системой Micromeritics ASAP 2020 Plus. Перед определением адсорбции прокаленный образец (0,2-0,3 г) дегазировали в течение 3 ч при 300 °C при остаточном давлении 0,8 Па. Для расчета удельной площади поверхности образца был использлван метод Брунауэра, Эммета и Теллера (BET). Распределение пор по размерам определяли методом Баррета-Джойнера-Халенды (BJH), примененным к

изотерме десорбции с кривой толщины Харкинса и Юры. Общий объем пор оценивали при Р/Р<sub>0</sub> = 0,99. Совокупный объем при десорбции по методу ВЈН был взят за объем мезопор. Объем микропор рассчитывали как разницу между общим объемом пор и объемом мезопор. Удельную площадь поверхности мезопор рассчитывали как кумулятивную при десорбции в методе ВЈН. Распределение микропор по размерам рассчитывали по модели Харвас-Кавазоэ в предположении цилиндрической формы пор.

#### Определение дисперсности платины по адсорбции СО

Дисперсность нанесенных наночастиц Pt измеряли по адсорбции CO при 35°C в интервале 120-900 мбар на установке ASAP 2020 (Micromeritics) согласно стандартной методике исследования [145].

#### Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав образцов и размер первичных кристаллов фаз определяли методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА). Регистрация рентгенограмм проводилась на приборе ARL X'TRA диффрактометр (Thermo Fisher Scientific) в Ni-фильтрованном CuKα-излучении ( $\lambda = 0.1542$  нм, 40 кВ, 40 мА) в режиме пошагового сканирования (с шагом 1.2°) в интервале  $2\theta = 20 < 2\theta < 60^\circ$ . Идентификацию фазового состава осуществляли соотнесением позиции и интенсивности линий на рентгенограмме с данными ICDD (Международного центра данных по дифракции рентгеновского излучения). Средний размер наночастиц рассчитывали по уширению рентгеновских дифракционных линий в соответствии с уравнением Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

где d – средний размер кристаллитов,  $\lambda$  – длина волны использованного излучения  $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) = 0,1542 нм,  $\beta$  – ширина пика на половине высоты,  $\theta$  – дифракционный угол, k = 1.

#### Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-Н2)

ТПВ измерения выполняли на лабораторной проточной установке, оснащенной системой очистки газов, кварцевым U-образным реактором, ловушкой паров воды, охлажденной до -100 оС, и детектором по теплопроводности. Детектор калибровали по восстановлению образца CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%), обработанного в токе Ar 300 °C.

Образцы массой 140-170 мг отдували в токе Ar при температуре 250 °C в течение 90 минут. Далее образцы охлаждали до -100 °C и выдерживали при этой температуре в течение 60-90 минут. Восстановление катализаторов / адсорбцию водорода на предварительно

восстановленных катализаторах проводили в режиме термопрограммируемого нагрева от -50 до 850 °C в токе смеси газов 4.6% H<sub>2</sub>/Ar (30 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °C/мин. Образцы термостатировали при необходимой температуре (25 или 250 °C для платиносодержащих катализаторов и при 850 °C для индивидуальных носителей) до тех пор, пока не прекращалось поглощение водорода. Мольное соотношение водород : платина по завершению поглощения рассчитывали по формуле:

Содержание  $Pt = \frac{m_{\text{навески}} \cdot \omega_{Pt}}{M_{Pt}}$ , моль

Поглощение  $H_2 = S_{\text{тот}} \cdot k \cdot m_{\text{навески}}$ 

где ω – массовая доля металла; m<sub>навески</sub> – масса навески катализатора / носителя, используемой для анализа; М – молярная масса металла; S<sub>тот</sub> – площадь под пиком поглощения водорода, к – коэффициент, к = 9,04 \* 10<sup>-10</sup>

#### Термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА)

Термический анализ образцов носителей, проводили совмещенным методом термогравиметрии с дифференциально-термическим анализом (ТГ-ДТА) на Дериватографе–С системы F.Paulik, J.Paulik&L.Erdey (МОМ, Венгрия). Образцы массой 0,018 – 0.020 г помещали в алундовый тигль и проводили гравиметрическую съемку в режиме линейного нагрева от 20 до 600 °C со скоростью 10 °C/мин в атмосфере воздуха или в потоке гелия; в качестве эталона использовали α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС)

Микроструктуру образцов методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией изучали на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи двустороннего углеродного скотча и напыляли на них проводящий слой металла (Au) толщиной 7 нм при помощи метода магнетронного распыления, описанного ранее [146]. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8 - 10 мм. Исследование образцов методом рентгеновского микроанализа проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Охford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

#### Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ-ВР)

Микроструктуру образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучали на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Перед съемкой порошкообразные образцы помещали из суспензии в изопропаноле на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые слоем углерода. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ-ВР) была выполнена на приборе JEM 2100 (JEOL Япония), ускоряющие напряжение – 200 кВ. Порошок катализатора предварительно суспедировали в изопропиловом спирте, затем в течении 10 минут обрабатывали ультразвуком. После получения однородной взвеси, раствор наносили на медную сетку с углеродным аморфным покрытием. После высушивания, сетка помещалась на держатель в прибор.

Расчет среднего размера нанесенных наночастиц и распределение наночастиц по размерам проводили на основании анализа 5 – 10 микрофотографий с выборкой 250 – 350 наночастиц для каждого образца катализатора при помощи Digimizer Image Analysis Software. Средний размер частиц рассчитывали по формуле:

$$d_{_{\rm HY}} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{n}$$

где d<sub>нч</sub> – средний диаметр наночастиц, n<sub>i</sub> – число частиц с диаметром d<sub>i</sub>, n – общее число частиц, равное 250 – 350 в зависимости от образца.

#### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре ES-2403, снабженном анализатором PHOIBOS 100 MCD. Предварительно спектрометр калибровали по энергии связи (B.E.) Au  $4f_{7/2}$  уровня = 84.0 эВ и Ni  $2p_{3/2}$  = 852.7 эВ. В качестве источника рентгеновского излучения использовали *К* $\alpha$  излучение Mg анода (1253.6 эВ) при мощности 10 KB x 20 мА.

Обзорные спектры регистрировали между 0 и 1200 эВ с шагом 1.0 эВ. РФЭ-спектры С 1s, Ce 3d, Zr 3d, O 1s и Pt 4f электронов записывали с шагом 0.1 эВ. Линию С 1s электронов с энергией связи (Есв) = 285.0 эВ использовали в качестве внешнего стандарта.

Атомное соотношение элементов (с точностью ± 10% отн.) в поверхностных слоях, доступных РФЭС анализу (20-30 Å), рассчитывали из интегральной интенсивности линии с

поправкой на сечение фотоионизации Scofield [147], глубины свободной утечки фотоэлектронов и энергетической зависимости коэффициента пропускания анализатора. Порошковые образцы катализаторов закрепляли на держателе с помощью специальной двухсторонней клейкой ленты и помещали в камеру предварительной обработки. Затем камеру вакуумировали и продвигали шток с держателем в рабочую камеру спектрометра. Давление остаточных газов в рабочей камере спектрометра во время измерения спектров оставляло около 10<sup>-9</sup> мм Hg.

Сбор данных осуществляли с помощью программы SpecsLab2, а обработка экспериментальных данных проводили по программе CasaXPS.

#### Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (ИКСДО-СО)

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET "Protege 460" в интервале 6000 – 400 см-1 с разрешением 4 см-1. Для увеличения соотношения сигнал/шум регистрацию спектров проводили с накоплением 500 спектров для каждого эксперимента. Фон в геометрии DRIFTS измеряли относительно дегидратированного в вакууме и запаянного в ампулу порошка CaF2. В качестве молекулы – теста для определения электронного состояния нанесенного компонента (Pd, Cu, Fe) использовали монооксид углерода. Адсорбцию СО проводили при комнатной температуре при равновесном давлении 12–15 Торр. Образец в виде фракции с размером частиц 0.10-0.25 мм помещали в стеклянную ампулу, снабженную боковым отводом с окном из фторида кальция. Перед измерением спектров образец располагали в нижней части ампулы и подвергали вакуумной обработке в интервале температур 23 - 350 °C (скорость нагрева 3.5 °C/мин) в течение 2 - 17 часов. Десорбцию СО проводили при 20 °C и 100 °C в вакууме. Измерение спектров проводили в диапазоне от 6000 до 400 см-1 с шагом 4 см-1.

#### 2.5. Проведение каталитических испытаний

Каталитические испытания были проведены в двух режимах: эксперименты при атмосферном давлении и эксперименты при повышенном давлении водорода.

В качестве исходных соединений для приготовления реакционных смесей были использованы следующие соединения:

- Гексаналь C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (96%, Acros Organics)
- Бензальдегид C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O (99%, Acros Organics)
- 4 фторбензальдегид С<sub>7</sub>H<sub>5</sub>FO (98%, Acros Organics)
- 4 метоксибензальдегид C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)

- 4 диметиламинобензальдегид (СОН)С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(N(CH<sub>3</sub>)2) (99%, Acros Organics)
- 4 хлорбензальдегид C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClO (99%, Acros Organics)
- 4 гидроксибензальдегид C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- 3 метоксибензальдегид C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- 4 изопропилбензальдегид C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O (98%, Acros Organics)
- Ацетофенон C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O (99%, Acros Organics)
- 3 гидроксицетофенон C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- 4 метилацетофенон C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (99%, Acros Organics)
- 4 метоксиацетофенон C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- Метил-2-нафтилкетон C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O (99%, Acros Organics)
- 1.4 диацетилбензол C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- Цитраль C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (95%, Acros Organics)
- Коричный альдегид С<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O (99%, Acros Organics)
- 5-HMF C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (ЮРГПУ НПИ)
- Нитробензол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- 4-динитробензол C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- 3-динитробензол C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (99%, Acros Organics)
- 4-нитробензальдегид C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (99%, Acros Organics)
- 4 гидроксинитробензол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (99%, Acros Organics)
- Метанол СН<sub>3</sub>ОН
- Этанол С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН
- 1 пропанол С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH
- 2-пропанол С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН
- Терт бутанол C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH
- Вода деионизированная
- Раствор NaOH (C=0,1 0,3 M)

Значения конверсии X исходного соединения и селективности S образования целевого продукта, а также выход  $\eta$  были рассчитаны на основании результатов количественного анализа реакционной смеси согласно следующим формулам:

$$X = \frac{n_0 - n_i}{n_o} \cdot 100 \%$$
$$S = \frac{n_{\text{прод}}}{n_o - n_i} \cdot 100 \%$$

$$\eta = \frac{n_{\rm прод}}{n_o} \cdot 100 \ \%$$

где n<sub>0</sub> – исходное количество субстрата, моль; n<sub>i</sub> – конечное количество субстрата, моль; n<sub>прод</sub> – количество образовавшегося целевого продукта, моль

Значения ТОF рассчитывали по формуле:  $TOF = \frac{n_{прод}}{n_{Me} \cdot t}$ 

где n<sub>прод</sub> – количество образовавшегося целевого продукта, моль; n<sub>Me</sub> – количество металла в катализаторе, моль; t – время проведения реакции, во всех случаях составляло 0.25 ч.

#### 2.5.1. Гидрирование карбонильных и нитросоединений при атмосферном давлении

# 2.5.1.1 Схема установки гидрирования карбонильных и нитросоединений при атмосферном давлении



Рисунок 1. Схема установки низкотемпературного гидрирования карбонильных и нитросоединений.

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

### 2.5.1.2 Методика испытаний катализаторов в гидрировании карбонильных и нитросоединений при атмосферном давлении

Реакцию жидкофазного гидрирования карбонильных и нитросоединений при атмосферном давлении проводили в реакторе (1). Предварительно перед проведением испытаний навеску катализатора (от 25 до 50 мг в зависимости от реакции) помещали в круглодонную колбу и выполняли продувку системы водородом в течение 30 минут. Затем прекращали подачу водорода и приливали в реактор раствор субстрата ( $V_{p-pa} = 1,5$  мл) с концентрацией 0,2 М при помощи крана подачи реакционной смеси. Гидрирование проводили при атмосферном давлении под водородом при температуре от -15 до 25 °C. Для достижения отрицательной температуры реактор помещали в соляную баню, наполненную льдом (2). Реакция проводилась на магнитной мешалке при скорости перемешивания 1400 грт (3).

По завершении эксперимента прекращали перемешивание. Жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием и отбирали пробу для проведения анализа продуктов реакции. Отработанный катализатор подвергали регенерации и использовали повторно при необходимости.

#### 2.5.2. Гидрирование карбонильных соединений при давлении водорода 0.5 МПа

# 2.5.2.1 Схема установки гидрирования карбонильных соединений при давлении водорода 0.5 МПа



Рисунок 2. Схема установки гидрирования карбонильных соединений при повышенном давлении водорода.

 1 – медный автоклав, 2 – стеклянный вкладыш, 3 – магнитная мешалка с подогревом, 4 – вентиль сброса газа, 5 - вентиль тонкой регулировки, 6 – вентиль подачи водорода, 7 – баллон с водородом; Т – термоконтроллер, Р - манометр

# 2.5.2.2 Методика испытаний катализаторов в реакции гидрирования карбонильных соединений при давлении водорода 0.5 МПа

Реакцию жидкофазного гидрирования карбонильных соединений при повышенном давлении проводили в автоклаве (1). Предварительно перед проведением испытаний навеску катализатора и реакционную смесь с концентрацией C=0,2 М помещали в стеклянный вкладыш (2), закрывали автоклав и выполняли продувку системы водородом 3 раза для удаления остатков воздуха. При необходимости погружали автоклав в масляную баню и включали нагрев до температуры 80 °C. Затем заполняли автоклав водородом до давления 0,5 МПа и включали перемешивание со скоростью 1400 грт, инициируя начало реакции.

По завершении эксперимента прекращали перемешивание, при необходимости охлаждали автоклав на ледяной бане и удаляли остаток водорода через вентиль сброса газов (4). Жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием и отбирали пробу для проведения анализа продуктов реакции.

#### 2.5.3. Анализ продуктов реакции

Анализ продуктов реакции проводили на газожидкостном хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Продукты реакции анализировали на колонке CR-5 (30 м × 2.5 мм) при температурах колонки от 80 °C до 190 °C (для реакций гидрирования гексаналя, замещенных ароматических альдегидов, кетонов и нитросоединений) или 240 °C (для цитраля и 5-HMF) с линейной скоростью нагрева 30 °C/мин (температура детектора составляла 260 °C, температура испарителя составляла 240 °C). Идентификацию пиков проводили по сопоставлению экспериментально полученных времен удерживания индивидуальных возможных продуктов и исходных соединений.

В ряде случаев для идентификации продуктов реакции использовали метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C с помощью спектрометра Bruker AVANCE II 300 (300.1, 75.5 MHz) и с использованием CDCl<sub>3</sub> (для коричного спирта, смеси нерол+гераниол, вторичных спиртов) и DMSO-d<sub>6</sub> (для анилинов и BHMF). На основании <sup>1</sup>H ЯМР спектров конечной реакционной смеси рассчитывали молярное соотношение продуктов реакции в жидкой фазе путем интегрирования и сопоставления интенсивности сигналов, приведенной к 2H.

#### Глава 3. Результаты и обсуждение<sup>2</sup>

В ходе экспериментальной работы был синтезирован ряд смешаных носителей с варьированием различных параметров приготовления, а также индивидуальные оксиды церия и Подложки циркония. были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа. сканирующей И просвечивающей микроскопии, адсорбции-десорбции  $N_2$ . термопрограммируемого восстановления водородом и термического анализа для определения текстурных и морфологических характеристик.

На базе приготовленных оксидных носителей были синтезированы Pt-содержащие катализаторы, которые были изучены методами TПВ-H<sub>2</sub> и РФЭС для определения электронного состояния поверхности катализаторов и их особенностей взаимодействия с водородом. Образцы с различным содержанием платины были исследованы методами ИКСДО-СО и адсорбции H<sub>2</sub>. В ходе исследования приготовленных катализаторов в реакциях гидрирования ряда карбонильных и нитросоединений различного строения проводилась оптимизация состава катализаторов, подбора условий проведения реакций, а также изучение механистических аспектов протекания реакции. В результате исследования была разработана универсальная каталитическая система, проявляющая высокую активность и селективность в реакциях гидрирования различных альдегидов, кетонов и нитросоединений при комнатной температуре и атмосферном давлении.

### 3.1. Приготовление и физико-химические свойства индивидуальных оксидов церия и циркония и смешаных оксидных церий-циркониевых систем

## 3.1.1. Характеризация носителей, приготовленных методом осаждения в присутствии щавелевой кислоты

Как ранее было отмечено в литературном обзоре, носитель отвечает за распределение металла по его поверхности, обеспечивая таким образом доступ субстрата к активным центрам катализатора. Церий-содержащие оксидные системы зачастую не обладают высокой удельной поверхность или большим объемом пор (главным образом, ввиду низкой термостабильности кристаллической решетки индивидуального оксида церия), поэтому в большинстве публикаций синтез церий-циркониевых оксидов осуществляют при помощи введения различных органических темплатных структур [103,148–151]. Использование темплата способствует

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> В этой главе используется независимая нумерация рисунков, схем и таблиц.

формированию оксида с заданной структурой пор на стадии приготовления, однако затем необходимо его удаление при помощи высокотемпературного отжига. В связи с этим, синтез носителя осложняется необходимостью его прокаливания при температурах выше 500 °C, что может привести к разрушению пор и спеканию частиц по мере удаления темплата, а также чревато риском присутствия остаточных органических соединений ввиду неполного отжига. Поэтому в данной работе акцент был сделан на использование «безтемплатных» методик, которые позволили бы получить подложки с высокой удельной поверхностью.

При помощи методики соосаждения прекурсоров в присутствии щавелевой кислоты был синтезирован ряд носителей с соотношением церий : цирконий = 1: 4, 1:1, 3:2, 4:1. Для определения температуры формирования оксидных фаз из прекурсоров, а также для установления температуры удаления остатков реагентов из образов был выполнен термогравиметрический анализ высушенных порошков на воздухе (Рисунок 1).



Рисунок 1. ТГ – ДТА анализ высушенного носителя 0,8/0,2 СZ в потоке воздуха

Потеря массы образцом в температурном интервале 20-170 °C может быть отнесена к процессу испарения остаточной влаги, поскольку она не сопровождается термическими эффектами. На изображении отчетливо виден основной пик потери массы в области температур 170-350 °C с пиком при температуре 260 °C, сопровождающийся значительным выделением тепла. Потеря массы в данной области составила 36% и вероятно связана с разложением оксалатов церия и циркония, которое сопровождается экзоэффектом. При температуре выше 350 °C потеря массы была незначительна и составила менее 1,5%. В условиях отсутствия термических эффектов в этой области можно предположить удаление влаги из узких пор образца.

В связи с наблюдаемой картиной, был сделан вывод, что для удаления остатки солей прекурсоров и завершения стадии формирования оксидных фаз необходима температура прокаливания от 400 °C и выше. Прокаливание образца при двух температурах: 400 °C и 600 °C на воздухе показало, что увеличение температуры способствует значительному спеканию частиц носителя, приводя к уменьшению удельной площади поверхности (Таблица 1).

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов носителя после термической обработки в различных условиях

Образец	Режим прокаливания	Тпрокал, <sup>о</sup> С	Sбэт, м $^2/\Gamma$	D <sub>н</sub> , нм
0,8/0,2_CZ-400-в	Воздух	400	77	8
0,8/0,2_СZ-600-в	Воздух	600	43	10
0,8/0,2_СZ-400-зт	Закрытый тигель	400	107	5
	1			
0,8/0,2_СZ-600-зт	Закрытый тигель	600	53	6
	-			

Дополнительно термогравиметрический анализ был проведен в среде инертного газа (Рисунок 2). Стоит отметить, что при прокаливании в среде гелия основной пик потери массы смещался в область более высоких температур с максимумом при 380 °C, однако сопровождался гораздо меньшей потерей массы и сопутствующим эндоэффектом. Можно предположить, что, в отличии от прокаливания на воздухе, которое характеризуется большой потерей массы и значительном выделением тепла в узком диапазоне температур, прокаливание в инертном газе может привести к формированию более мелких частиц. Для подтверждения или опровержения данной гипотезы было проведено прокаливание образцов в закрытом тигле. Такой режим термической обработки должен был стать аналогом прокаливания в инертной среде, поскольку в ходе прокаливания происходит разложение щавелевой кислоты с выделением большого количества CO<sub>2</sub>, при этом закрытый тиглеь предполагает ограничение газо-воздушного обмена. В результате прокаливания в закрытом тигле было отмечено значительное увеличение удельной поверхности образцов, прокаленных как при 400 °C, так и при 600 °C. В результате оптимальным режимом термической обработки было выбрано прокаливание при 400 °C в закрытом тигле.



Рисунок 2. ТГ – ДТА анализ высушенного носителя 0,8/0,2\_CZ в потоке гелия

При этом, с изменением соотношения Ce:Zr значительных изменений в площади удельной поверхности образов не было обнаружено (Таблица 2). Таким образом, при использовании «безтемплатного» метода соосаждения прекурсоров в щавелевой кислоте с последующим прокаливанием при 400 °C в закрытом тигле были получены оксидные церий-циркониевые носители различного состава с удельной поверхностью ~100 м<sup>2</sup>/г. Дальнейшая характеризация приведена для состава 0,8/0,2\_CZ.

Таблица 2. Значения площади удельной поверхности носителей с различным соотношением Ce:Zr

Носитель	Режим прокаливания	$\mathbf{S}_{ extsf{b} extsf{5} extsf{T}},\mathbf{m}^{2}/\Gamma$
ZrO <sub>2</sub>	400 °C, закрытый тигель	101
0,2/0,8_CZ-N	400 °С, закрытый тигель	98
0,5/0,5_CZ-N	400 °С, закрытый тигель	104
0,6/0,4_CZ-N	400 °С, закрытый тигель	101
0,8/0,2_CZ-N	400 °С, закрытый тигель	103
CeO <sub>2</sub>	400 °С, закрытый тигель	103

В ходе синтеза в качестве прекурсора циркония были использованы две соли: нитрат цирконила и хлорид цирконила. В основе методики, применяемой для синтеза носителей, лежит работа Кириченко и соавторов [144], в которой исходными материалами для приготовления являлись нитратные соли. Однако в ряде публикаций [152,153] исследователи используют оксихлорид циркония, ввиду того, что высвобождение хлора может замедлять уплотнение образующегося оксида циркония, позволяя получать материал с большей удельной поверхностью и объемом пор [154]. Кроме того, в работе [155] высказывается предположение о возможном замещении ионов кислорода на ионы хлора в кристаллической решетке оксида циркония с дальнейшим формированием дополнительных кислородных вакансий. Образцы с соотношением Ce:Zr = 4:1, в которых были использованы нитрат цирконила и хлорид цирконила, а также смесь этих солей, были помечены как CZ-N и CZ-Cl соответственно.

Согласно результатам РФА анализа образцов, фазовый состав оставался неизменен при использовании различных прекурсоров циркония: во всех случаях наблюдалось присутствие лишь кубической фазы чистого оксида церия, в то время как оксид циркония рентгеноаморфен (Таблица 3). В результате сравнения морфологических характеристик этих двух носителей было отмечено, что площадь удельной поверхности образца CZ-Cl несколько превышает площадь удельной поверхности образца CZ-Cl несколько превышает площадь удельной поверхности образца CZ-N. При этом с помощью элементного анализа было установлено, что в носителе CZ-Cl присутствует некоторое остаточное содержание хлора.

Образец	Прекурсоры	Фазовый состав (РФА)	ОКР частиц носителя (РФА, нм)	Состав (SEM- EDX), % ат.	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /γ
CZ-N	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ + ZrO(NO_3)_2	CeO <sub>2</sub> кубическая фаза a=5.41 Å	5	Ce = 81,02 Zr = 18,98	103
CZ-Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	СеО2 кубическая фаза	5	Ce = 78,85 Zr = 18,02	107

Таблица 3. Различия морфологических характеристик и элементного состава носителей CZ-N и CZ-Cl

Объем пор, а также распределение пор по размерам были получены методом адсорбциидесорбции азота (Рисунок 3). Согласно расчёту по методу ВЈН, распределение пор имеет схожий

Cl = 0.03

a=5.41 Å

+ ZrOCl<sub>2</sub>

характер для всех трех образцов. Носители содержат мезопоры, преимущественно размером от 2 до 10 нм, с максимумом, расположенным в области 3,5 нм. Помимо этого, образцы содержат некоторое количество микропор размером <2 нм и незначительно количество макропор размером до 100 нм. Стоит отметить, что образец CZ-Cl характеризуется наибольшим объемом пор, что может быть связано с высвобождением хлора в процессе синтеза, препятствующим уплотнению осадка.



Рисунок 3. ВЈН распределение пор для носителей CZ-N и CZ-Cl

Несмотря на то, что удельная площадь поверхности и объем пор носителя CZ-Cl оказались несколько выше, чем у носителя CZ-N, присутствие остаточного хлора могло исказить результаты исследований, поэтому дальнейшее физико-химическое исследование было выполнено на носителе CZ-N (далее в тексте CZ). На изображениях носителя CZ, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, видна рыхлая структура образца (Рисунок 4). При помощи СЭМ-ЭДС анализа полученных микрофотографий было установлено равномерное распределение церия и циркония по поверхности подложки.



Рисунок 4. Микрофотография СЭМ и карты распределения элементов носителя CZ

Фазовый состав носителей был исследован методом РФА (Рисунок 5). На дифрактограмме непрокаленного образца различимы преимущественно сигналы остатков солей используемых прекурсоров. На дифрактограмме образца, подверженного термической обработке, присутствуют рефлексы при  $2\theta$ =28,5°; 33,1°; 47,6°; 56,5°, идеально совпадающие с табличными значениями рефлексов кубического оксида церия. При этом рефлексы оксида циркония в ходе анализа не были обнаружены, что можно объяснить его аморфным состоянием, низким содержанием в образе или малым размером частиц. Отсутствие сдвига положений рефлексов СеО2 относительно стандартных значений позволяет предположить формирование церийциркониевой подложки в виде смеси двух оксидов, а не в качестве твердого раствора. Средний размер кристаллитов, согласно РФА, составил 5 нм.


Рисунок 5. Дифрактограммы носителя CZ: а – прокаленного образца CZ, б – непрокаленного порошка после синтеза

Методом ТПВ-H<sub>2</sub> были исследованы смешанный носитель CZ, а также индивидуальные оксид церия и оксид циркония (Рисунок 6). В ходе анализа было обнаружено, что смешанный оксид характеризуется более легким восстановлением по сравнению с образцами CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Пик поверхностного восстановления носителей CZ и CeO<sub>2</sub> расположен в области 490-495 °C, однако он более интенсивен для смешанной подложки. Пик объемного восстановления Ce<sup>4+</sup> до Ce<sup>3+</sup> смещен в область низких температур (720 °C) относительно объемного восстановления чистого CeO<sub>2</sub> (более 800 °C). Помимо этого, на восстановление оксида церия накладывается и поверхностное восстановление индивидуального оксида циркония, протекающее в области температур 350-800 °C. Низкотемпературный пик поглощения водорода образцом CZ при 350 °C может быть отнесен к восстановлению дисперсной фазы CeO<sub>2</sub> [114].

Согласно ряду публикаций, смещение пика восстановления смешанных церийциркониевых носителей в область низких температур исследователи связывают с замещением ионов церия на ионы циркония в кристаллической решетке оксида церия, происходящее в результате образования твердого раствора. Однако в нашем случае мы наблюдаем формирования отдельных фаз оксидов церия и циркония, поэтому снижение температуры восстановления носителя можно объяснить зернограничной диффузией кислорода, вызванной высокой плотностью дефектов на границах нанокристаллов ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> [156,157].

73



Рисунок 6. Результаты ТПВ-H<sub>2</sub> исследований смешанного оксида CZ и индивидуальных оксидов CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>

# 3.1.2. Характеризация носителей, приготовленных при помощи гидролиза мочевины

Образцы носителя CZ-DPU и CZ-DPU-MW с соотношением Ce:Zr = 4:1 были синтезированы при помощи гидролиза мочевины: в первом случае это был гидролиз под действием длительного термостатирования, во втором случае гидролиз протекал в условиях микроволнового излучения. Результаты термогравиметрического анализа высушенных порошков обоих образцы показали, что основная потеря массы наблюдается при температуре до 150 °C и вероятно относится к десорбции воды (Рисунок 7). Ввиду того, что температурная обработка не сопровождается экзотермическими эффектами, стоит сделать вывод, что при прокаливании этих образцов не происходит никаких фазовых переходов. В связи с этим высокотемпературное прокаливание носителей, полученных по этому методу, нецелесообразно, поэтому сушка при температуре 150 °C в течении 12 часов была выбрана в качестве температурной обработки.



Рисунок 7. ТГ-ДТА анализ высушенных образцов: а - CZ-DPU; б - CZ-DPU-MW

При помощи сканирующей микроскопии с энергодисперсионным спектроскопическим анализом (СЭМ-ЭДС) были получены карты распределения элементов носителей (Рисунок 8). Изображения показывают равномерное распределение церия и циркония в полученных смешанных оксидах.



Рисунок 8. СЭМ-ЭДС изображения носителей: a - CZ-DPU; б - CZ-DPU-MW

Фазовый состав образцов был изучен при помощи рентгенофазового анализа. На рентгенограмме обоих носителей наблюдаются рефлексы, точно совпадающие со справочными значениями для чистого оксида церия, в то время как фаза оксида циркония рентгеноаморфна (Рисунок 9).



Рисунок 9. Дифрактограммы носителей: а - CZ-DPU-MW; б - CZ-DPU

Стоит отметить, что данные образцы были подвержены только сушке при 150 °C, а значит оксидная фаза была получена уже в процессе синтеза носителей. Подобный эффект был ранее отмечен при приготовлении Cu/TiO<sub>2</sub> катализаторов. В работе [158] авторы отмечали возможность образования оксида меди из промежуточного гидроксинитрата меди в присутствии мочевины в зависимости от концентрации прекурсора металла и времени приготовления. Получение церий-содержащих оксидных систем данным методом было ранее описано в некоторых публикациях, но во всех случаях авторы отмечали образование промежуточного органического комплекса, нуждающегося в дальнейшем прокаливании для получения оксидной фазы [140,159,160]. Таким образом, получение церий-циркониевых оксидных фаз на стадии приготовления не было ранее описано в научной литературе. В нашем случае мы предполагаем, что образование оксидов в избытке мочевины происходит согласно следующим уравнениям (1 – 3):

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_4^+ + OH^-$$
(1)

$$Ce^{4+} + (NH_2)_2CO + 2OH^- + H_2O \rightarrow 2NH_3 + Ce(OH)_2^{2+} + CO_2$$
 (2)

$$Ce(OH)_2{}^{2+} + 2OH^- \rightarrow CeO_2 \downarrow + 2H_2O$$
(3)

Площадь удельной поверхности образцов CZ-DPU и CZ-DPU-MW, рассчитанная по методу БЭТ, составила 236 м<sup>2</sup>/г и 194 м<sup>2</sup>/г соответственно. Ранее, в ряде публикаций, было отмечено, что использование микроволнового синтеза позволяет получить материалы с меньшим размером частиц и большей удельной площадью поверхности [158,161]. В нашем случае мы наблюдаем, что микроволновое облучение приводит к уменьшению удельной площади поверхности, тогда как средний размер частиц меняется незначительно (Таблица 4). Такое различие, вероятно, связано с различной скоростью гидролиза мочевины и, следовательно, со скоростью повышения pH в растворе и образования зародышей оксидной фазы. Эффект ускорения скорости гидролиза мочевины при микроволновом облучении по сравнению с термической активацией при атмосферном давлении был ранее описан Бенито и соавторами [162]. В наших экспериментах мы наблюдали значительное уменьшение времени, необходимого для получения осадка, от 24 ч для термического синтеза до 3,5 ч для микроволнового метода, что указывает на более высокую скорость гидролиза мочевины и на более быструю регулировку pH раствора при использовании метода микроволнового синтеза, влияющего на ход стадии нуклеации и скорость образования осадка.

05	<b>.</b>	Размер частиц	S <sub>БЭТ</sub>	Объем	Общий объем
Ооразец	Фазовыи состав	(РФА), нм	(м <sup>2</sup> /г)	микропор, см <sup>3</sup> /г	пор, см <sup>3</sup> /г
CZ-DPU	CeO <sub>2</sub>	4,0	236	0.049	0.133
	Куоическая фаза				
CZ-DPU-	$CeO_2$	4.5	104	0.022	0.126
MW	Кубическая фаза	4,5	194	0.023	0.136

Таблица 4. Морфологические характеристики носителей CZ-DPU и CZ-DPU-MW

Дальнейшие исследования текстурных свойств приготовленных материалов выявили различия в структуре пор образцов CZ-DPU и CZ-DPU-MW. Изотермы адсорбции  $N_2$  материалов CZ-DPU и CZ-DPU-MW имеют выпуклую форму относительно оси  $p/p_0$ , которая располагается между типами I и IV в соответствии с классификацией IUPAC [145,163]. Материалы с аналогичным распределением классифицируются как смешанные микропористые/мезопористые адсорбенты. Кривые десорбции  $N_2$  образцов CZ-DPU и CZ-DPU-MW крутые в области промежуточных давлений. Форма петель гистерезиса относится к типу 2 в соответствии с классификацией IUPAC и еще раз доказывает наличие различных типов пор в оксидах. Кроме того, тип гистерезиса свидетельствует в пользу возможного присутствия пор формы «бутылочное горло» в образцах [164]. В порах этого типа заполнение широкого устья пор происходит при высоких относительных давлениях, и десорбционное испарение затруднено из-

за наличия узких шеек. Изотермы адсорбции и десорбции для образца CZ-DPU расположены немного выше, чем для образца CZ-DPU-MW, что указывает на то, что общий объем пор подложки CZ-DPU больше. Для сравнения на рисунке также приведены кривые адсорбциидесорбции образца CZ-N. Кривая адсорбции азота этого образца принадлежит типу IV и характеризует его как мезопористый материал с возможным присутствием межчастичных пор, помимо внутричастичных. Форма кривой гистерезиса более вытянутая и говорит о присутствии пор с широким распределением по размерам, как и было отмечено ранее (Рисунок 10).



Рисунок 10. Изотермы адсорбции-десорбции носителей

Для оценки размеров пор материалов, было рассчитано распределение пор по размерам согласно методикам ВЈН и Horvath – Kawazoe (Рисунок 11). Распределение пор ВЈН для материалов CZ-DPU и CZ-DPU-MW демонстрирует схожий характер: оба образца содержат мезопоры до 5 нм с пиком при 3,4 нм. Также образцы содержат микропоры размером 0,8–2 нм с максимумом, расположенным при 0,8 нм. Вклад микропор в общую удельную поверхность составлял 60 м<sup>2</sup>/г для образца CZ-DPU-MW и 100 м<sup>2</sup>/г для образца CZ-DPU. Это доказывает, что образец, синтезированный в микроволновом реакторе, содержит меньшее количество микропор. Принимая во внимание одинаковый размер частиц двух подложек, различия в удельных площадях поверхности могут возникать из-за разницы в пористости материалов.



Рисунок 11. Распределение пор по размерам для образов CZ-DPU и CZ-DPU-MW: а - Horvath – Каwаzое распределение микропор; б – ВЈН распределение мезопор.

Исследование текстурных свойств носителей позволяет четко установить различия между оксидами, полученными различными методами. Приготовление подложек оксалатным методом позволяет получить мезопористые материалы с широким распределением пор по размерам в диапазоне от 1,5 до 100 нм. Синтез при помощи гидролиза мочевины приводит к образованию оксидов, характеризующихся высокой удельной площадью поверхности ввиду образования оксидной фазы уже на стадии приготовления и отсутствия необходимости В высокотемпературной обработке, но в то же время обладающих микропорами от 0,8 до 2 нм и мезопорами в узком диапазоне от 2 до 5 нм.

# 3.2. Физико-химические свойства нанесенных катализаторов

Катализаторы с различным содержанием платины (0.025; 0.05; 0.1; 0.25; 0.5; 1 % масс) были приготовлены на базе синтезированных церий-циркониевых смешанных оксидов, индивидуальных оксидов церия и циркония, а также коммерческих носителей в качестве образцов сравнения. Методом ТПВ-H<sub>2</sub> была установлена температура восстановления исходных высушенных образцов. Методами ИК-СО и РФЭС было исследовано электронное состояние нанесенного металла. При помощи сканирующей микроскопии и просвечивающей микроскопии высокого разрешения были изучены морфологические характеристики катализаторов.

На Рисунке 12 приведены результаты ТПВ-H<sub>2</sub> высушенного катализатора 1%Pt/CZ. В области температур 150-250 °C наблюдается основной пик поглощения водорода, который мы относим к восстановлению комплексных соединений Pt<sup>4+</sup>, образовавшихся в результате

79

осаждения оксида металла из раствора  $H_2$ PtCl<sub>6</sub>. Рассчитанное поглощение водорода в этой области более чем в 2 раза превышает количество водорода, необходимое для восстановления ионов Pt<sup>4+</sup> до металлической платины, что вероятно обусловлено протекающим одновременно восстановлением носителя в областях контакта с восстановленной платиной. Также стоит отметить, что пики восстановления поверхности и объема оксидной подложки после нанесения платины оказались сдвинуты в область более низких температур (Таблица 5). Некоторое снижение интенсивности пика восстановления поверхности носителя можно объяснить ее частичным восстановлением совместно с восстановлением металла, что было упомянуто в литературном обзоре (Глава 1.3.2), снижение температуры восстановления подложки после нанесения платины является признаком наличия спилловера водорода на данной системе. На основании полученных результатов, для получения металлической фазы Pt была выбрана температура восстановления образцов в токе чистого водорода 250 <sup>0</sup>C в течение 2 часов.



Рисунок 12. ТПВ-Н<sub>2</sub> высушенного образца 1% Pt/CZ и носителя CZ

Таблица 5	Результаты	термопро	граммируемого	восстановления	волоролом
таолица э.	1 CJynDiaibi	reprioripol	pummpyomore		водородом

Процесс	Температура максимума поглощения (катализатор 1%Pt/CZ)	Температура максимума поглощения (носитель CZ)
$Pt^{4+} \rightarrow Pt^0$	180	-
$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ поверхностное	420	490
$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ объемное	670	720

Далее было проведено исследование поглощения водорода предварительно восстановленных катализаторов. Для образцов Pt/CeO2 и Pt/CZ поглощение водорода начиналось при температуре –50 ° С (Рисунок 13а). Кроме того, мольное количество поглощенного водорода в диапазоне от -50 до + 25 ° С для образца 1%Pt/CZ оказалось в 11,7 раз выше мольного Pt. Это явление можно объяснить эффектом спилловера содержания водорода, характеризующемуся образованием на первичных центрах металла частиц активированного водорода H\*, которые в дальнейшем могут перетекать на подложку и восстанавливать ионы Ce<sup>4+</sup> до Ce<sup>3+</sup>. Ранее эффект поглощения водорода при отрицательных температурах был описан в работе Ликач и соавторов [165], наблюдавших интенсивную адсорбцию H<sub>2</sub> в области от -40 до +80 °C, однако платина находилась в окисленном состоянии Pt<sup>2+</sup>. Публикаций о спилловере водорода на восстановленных катализаторах при температуре ниже 0 °С не было обнаружено.

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



Рисунок 13. Поглощение водорода предварительно восстановленными катализаторами: а – сравнение 1%Pt/CZ с катализаторами на индивидуальных оксидах; б – сравнение 1%Pt/CZ с катализаторами, нанесенными на коммерческие носители

Таким образом, на катализаторах, синтезированных на базе ZrO<sub>2</sub>, спилловер водорода не наблюдается в области температур до 50 °C. Для катализатора 1%Pt/CeO<sub>2</sub> можно отметить завышенное поглощение водорода, свидетельствующее о частичном восстановлении оксида церия в области контакта с платиной. Однако образцы, нанесенные на смешаный церийциркониевый носитель, характеризуются поглощением водорода, которое во много раз превышает поглощение на  $Pt/CeO_2$ , что говорит об интенсификации спилловера водорода при добавлении оксида циркония к CeO<sub>2</sub>. Подобный эффект на невосстановленных платиносодержащих катализаторах был отмечен в работе [166]. Авторы отмечали рост пика поглощения H<sub>2</sub> при восстановлении платины в области температур 150-200 °C с увеличением содержания церия в подложке. В работе [167] было отмечено, что добавление оксида циркония способствует транспорту подвижного кислорода из объема к поверхности, облегчая цикл окисления-восстановления подложки.

В работе было проведено сравнение поглощения водорода на образце 1%Pt/CZ с катализаторами, нанесенными на коммерческие носители. На Рисунке 136 видно, что адсорбция  $H_2$  на катализаторе 1%Pt/CZ протекает гораздо более интенсивно, чем на других образцах. В случае с катализатором 1%Pt/SiO<sub>2</sub> это объясняется природой носителя: диоксид кремния является невосстанавливаемым оксидом, поэтому в данном случае возможна лишь физическая адсорбция газа в порах носителя. На катализаторах, нанесенных на восстанавливаемый оксид титана, возникновение спилловера водорода также возможно, однако в области от -50 до +50 °C он имеет низкую интенсивность [139]. На коммерческом носителе CZ<sub>комм</sub> в области низких температур поглощение  $H_2$  было малоинтенсивным, что может быть связано с особенностями получения и структуры промышленного носителя.

Адсорбция H<sub>2</sub> катализаторами, нанесенными на церий-циркониевые подложки, синтезированные с использованием разных прекурсоров циркония, показала, что наибольшим поглощением H<sub>2</sub> характеризуется катализатор 1%Pt/CZ-Cl, что может быть связано с наибольшим объемом пор в этом образце (Таблица 6).

Образец	S <sub>БЭТ</sub> , м²/г	ОКР <sub>нч</sub> , нм	Содержание хлора	Объем микро/мезопор, см <sup>3</sup> /г	Объем адсорбированного Н2, моль/моль
CZ (CZ-N)	103	5	-	0,037/0,145	11,7
CZ-Cl	107	5	0,03	0,038/0,153	14,3

Таблица 6. Параметры носителей CZ-N и CZ-Cl

Помимо этого, было исследовано поглощение водорода на восстановленных катализаторах с различным содержанием платины (Рисунок 14). Изучение этих образцов проводили с выдержкой при комнатной температуре в течении 30 минут в смеси 5% H<sub>2</sub>/He, что максимально приближено к условиям проведения каталитических экспериментов. В области температур от -

50 до 25 °C на катализаторах 1%Pt/CZ и 0,5%Pt/CZ наблюдался интенсивный пик поглощения водорода; поглощение H<sub>2</sub> на образцах 1%Pt/CZ и 0,5%Pt/CZ составило 0,67\*10<sup>-3</sup> моль и 0,45\*10<sup>-3</sup> моль соответственно. Поглощение водорода катализатором 0,25% Pt/CZ в этой области оказалось значительно ниже, чем 1% Pt/CZ и 0,5% Pt/CZ, и составило 0,11\*10<sup>-3</sup> моль, однако даже при таком низком содержании благородного металла мы наблюдали адсорбцию H<sub>2</sub> при комнатной температуре. При дальнейшем увеличении температуры исследования было обнаружено, что на образце 0,25% Pt/CZ пик поглощения водорода был смещен в область более высоких температур и детектировался в диапазоне 70 – 150 °C, при этом количество адсорбированного H<sub>2</sub> в этой температуре.



Рисунок 14. ТПВ-H<sub>2</sub> анализ катализаторов с различным содержанием Pt: а – в области от -50 до +30 °C, б – в области от 70 до 150 °C

Таким образом, в результате исследования поглощения водорода на предварительно восстановленных катализаторах, было обнаружено интенсивное поглощение H<sub>2</sub> в области температур от -50 до 25 °C, что, вероятно, объясняется спилловером водорода в этом температурном интервале. На катализаторах, нанесенных на синтезированный смешаный церийциркониевый оксид, наблюдалось наиболее интенсивное поглощение водорода среди всех образцов, изученных этим методом. При уменьшении содержания платины в катализаторе происходит снижение поглощения H<sub>2</sub> в области температур -50-25°C, однако нанесение даже 0,25% Pt достаточно для наблюдения спилловера водорода при комнатной температуре. Как было отмечено ранее, спилловер водорода может приводить к частичному восстановлению ионов Ce<sup>4+</sup> до Ce<sup>3+</sup> в CeO<sub>2</sub> и, соответственно, образованию кислородных вакансий, необходимых для адсорбции карбонильной группы субстрата. В связи с этим можно предположить, что катализаторы, нанесенные на восстанавливаемы подложки и на которых наблюдается спилловер

водорода в области низких температур, будут активны в реакциях гидрирования в аналогичных условиях.

РФЭ-спектры синтезированных катализаторов продемонстрированы на Рисунке 15. Как видно, спектр платины катализатора может быть разложен на два дублета, отражающих компоненты Pt 4f<sub>7/2</sub> при 71.4 и 72.6 эВ. Значение компоненты Pt 4f<sub>7/2</sub> при 71.4 эВ соответствует металлической платине. Согласно литературным данным, стандартное положение сигнала металлической Pt 4f<sub>7/2</sub> составляет 71.1 эВ. Энергия связи второй компоненты Pt 4f<sub>7/2</sub> составляет 72.6 эВ, и смещена относительно стандартного значения для PtO (73 эВ) в область меньших значений энергии связи. Можно предположить наличие в образце 1% Pt/CZ частично окисленной платины на поверхности в форме  $Pt^{\delta+}$ . Данное явление широко наблюдается для  $Pt/CeO_2$  систем, характеризующихся сильным взаимодействием металл-носитель [166,168]. В работе [169] возникновение частично положительного заряда на платине авторы объясняют электронным взаимодействием металла-носитель, вызывающим перенос заряда от ионов Pt<sup>0</sup> к ионам подложки CeO<sub>2</sub>. В результате такого взаимодействия платина приобретает заряд  $Pt^{\delta_+}$ , в то время как церий частично восстанавливается до состояния Ce<sup>3+</sup>. Помимо этого, такое явление может быть признаком наличия платины не в форме наночастиц, а в форме кластеров, что косвенно подтверждается результатами микроскопии: наночастиц платины не были детектированы на поверхности смешанного оксида. В работе Дамьяновой авторы наблюдали увеличение интенсивности сигналов Pt<sup>2+</sup> на РФЭ-спектрах восстановленного образца 1%масс. Pt/CeO<sub>2</sub> с увеличением содержания церия в носителе, объясняя это тем, что церий препятствует полному восстановлению кластеров платины [166].

Количественные расчеты на базе полученных нами РФЭ-спектров показали, что содержание  $Pt^0$  на поверхности 1%Pt/CZ составило 23%, а  $Pt^{\delta_+}$  - 77% несмотря на то, что перед исследованием образец был восстановлен в токе водорода. Рассчитанное поверхностное соотношение Pt/Ce значительно ниже теоретического (0.0229 против 0.083), что вероятно связано с внедрением платины в приповерхностный слой носителя или с миграцией ионов церия на поверхность металла [170,171]. Данный эффект также вызван сильным взаимодействием платины с подложкой.

Церий в катализаторе 1%Pt/CZ находится в двух состояниях – Ce<sup>3+</sup> (B.E. = 880.9 эВ) (45%) и Ce<sup>4+</sup> (B.E. = 882.5 эВ) (55%) (Рисунок 15б). Ликач и соавторы [172] в своем исследовании отмечают, что доля ионов Ce<sup>3+</sup>, образовавшихся в результате переноса заряда от металлической платины, не может превышать 20%. Ввиду того, что температура восстановления катализатора (250 °C) недостаточна для восстановления оксида церия, можно предположить, что часть ионов

Се<sup>3+</sup> образуется в ходе частичного восстановления СеО<sub>2</sub> в областях контакта с нанесенным металлом в ходе спилловера водорода при восстановлении катализатора.

Цирконий в образце 1%Pt/CZ преимущественно находится в состоянии  $Zr^{4+}O_2$  (B.E. = 182.0 эВ) (96%), что хорошо согласуется с литературными данными. Незначительная часть циркония присутствует в форме  $Zr^{<4+}$  (B.E. = 180.4 эВ) (4%).

В ходе исследований катализатора 0,5% Pt/CZ было установлено, что содержание платины в состоянии Pt<sup>0</sup> (B.E. = 71.1 эВ) составило 74%, а платины в состоянии Pt<sup> $\delta+$ </sup> - 26% (Pucyhok 15в). В работе [172], в результате DFT расчетов, авторами было обнаружена зависимость между степенью покрытия платиной носителя CeO<sub>2</sub> и количеством электронов, переходящих от Pt<sup>0</sup> к CeO<sub>2</sub>. Исследователи отмечают, что при низкой степени покрытия возможен переход от 1 до 3 электронов, приводящих к образованию частиц Pt<sup> $\delta+$ </sup> и Ce<sup>3+</sup>, в то время как максимальное число электронов, наблюдаемое при умеренном покрытии поверхности платиной, составляет от 4 до 6. Авторы объясняют это явление тем, что при снижении содержания металла наблюдается образование малых наночастиц, стремящихся к образованию больших агрегатов на поверхности оксида церия. Ввиду агрегирования количество наночастиц на поверхности снижается, с связи с чем и снижается число возможных для донирования электронов.

Церий в катализаторе 0,5%Pt/CZ находится в состояниях Ce<sup>3+</sup> (B.E. = 881.0 эВ) (33%) и Ce<sup>4+</sup> (B.E. = 882.5 эВ) (67%) (Рисунок 15г). Вероятно, уменьшение содержания металла приводит к снижению количества металлических центров, на которых образуется активированная форма водорода H\*, действием которого вызвано дальнейшие восстановление подложки. Поэтому в данном случае наблюдается меньшее количество восстановленных ионов Ce<sup>3+</sup>. При этом цирконий находится в состоянии Zr<sup>4+</sup>O<sub>2</sub> (B.E. = 181,8 эВ).

В катализаторе 1%Pt/ZrO<sub>2</sub> платина находится преимущественно в восстановленном состоянии Pt<sup>0</sup> (B.E. = 71.3 эВ) (90%). Цирконий в образце 1%Pt/ZrO<sub>2</sub> находится в трех состояниях:  $Zr^{<4+}$  (B.E. = 181.0 эВ) (12%),  $Zr^{4+}O_2$  (B.E. = 182.2 эВ) (7%) и  $Zr^{4+}$ (OH)<sub>4</sub> (B.E. = 182.7 эВ) (81%).



Рисунок 15. РФЭ-спектры катализаторов: а - образца 1%Pt/CZ в области Pt 4f электронов, б - образца 1%Pt/CZ в области Ce 3d электронов, в - образца 0,5%Pt/CZ в области Pt 4f электронов; г - образца 0,5%Pt/CZ в области Ce 3d электронов, д - образца 1%Pt/CeO<sub>2</sub> в области Pt 4f электронов, е - образца 1%Pt/CeO<sub>2</sub> в области Ce 3d электронов

В образце 1%Pt/CeO<sub>2</sub> платина также находится в двух состояниях. Содержание металлической платины Pt<sup>0</sup> (B.E.=71.4 эВ) составило 46%, содержание платины в состоянии Pt<sup>δ+</sup> (B.E. = 72.6 эВ) составило 54% (Рисунок 15д). В таком случае, доля восстановленного металла в

катализаторе, нанесенном на индивидуальный оксид церия, оказалась почти в 2 раза выше доли  $Pt^0$  в образце, синтезированном на базе смешанного оксида. В работе [172] DFT расчетами было подтверждено, что при достижении максимальной концентрации ионов Ce<sup>3+</sup> на поверхности носителя, дальнейшее электронное взаимодействие оксида церия с металлом прекращается. Как было отмечено ранее, добавление циркония усиливает транспорт кислорода решетки CeO<sub>2</sub>, облегчая таким образом перемещение ионов Ce<sup>4+</sup> из объема к поверхности и инициируя дальнейший обмен электронами между Pt и подложкой. В индивидуальном оксиде, согласно этому утверждению, перенос заряда прекращается после достижения предельной концентрации Ce<sup>3+</sup> на поверхности, в следствие чего большая часть активной фазы сохраняет металлическое состояние. Это же предположение подтверждается тем, что содержание церия в состоянии Ce<sup>3+</sup> (B.E. = 881.0 эВ) (Рисунок 15е) в катализаторе 1%Pt/CeO<sub>2</sub> оказалось ниже по сравнению с его содержанием в катализаторе 1%Pt/CZ (Таблица 7), несмотря на большее массовое содержание CeO<sub>2</sub> в образце.

Ofpapeu		Энергия связи, э	В	Ато	мное отнош	ение
Образец	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Pt/Zr	Pt/Ce	Ce/Zr
	71.3 - 90%	-	181.0 - 12%	0.0066	-	-
1%Pt/ZrO <sub>2</sub>	73.6 - 10%		182.2 - 7%			
			182.7 - 81%			
10/ Pt/CoOo	71.4 - 46%	881.0 - 43%	-	-	0.019	-
1%Ft/CeO <sub>2</sub>	72.6 - 54%	882.6 - 57%				
1%Pt/CZ	71.4 - 23%	880.9 - 45%	180.4 – 4 %	0.052	0.023	2.3
	72.6 - 77%	882.5 - 55%	182.0 - 96%			
0,5%Pt/CZ	71.4 - 74%	881.0 - 33%	181,8-100%	0,054	0,012	4,4
	72.6 - 26%	882.5 - 67%				

Таблица 7. Энергии связи электронов и атомные соотношения по данным РФЭС

Морфологические свойства катализаторов были изучены методами сканирующей и просвечивающей микроскопии. На Рисунке 16 продемонстрированы результаты СЭМ+ЭДС анализа образца 1%Pt/CZ. На изображении наблюдается равномерное распределение элементов носителя, а также равномерное распределение металла на поверхности подложки.



Рисунок 16. СЭМ+ЭДС исследования образца 1%Pt/CZ

Образцы 1%Pt/CZ и 0.5%Pt/CZ также были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) (Рисунок 17). На микрофотографиях были обнаружены наночастицы носителя CZ размером 4 нм. Однако частицы платины не были детектированы на изображениях Это, вероятно, обусловлено низким Z-контрастом между Pt и подложкой, а также тем фактом, что Pt может представлять собой малые кластеры размером < 1 нм [173]. Аналогичная картина наблюдается на ПЭМ-ВР изображении 0,5%Pt/CZ катализатора, на котором видны только наночастицы носителя, в то время как наночастицы Pt не обнаружены.



Рисунок 17. Микрофотографии ПЭМ-ВР катализаторов: a - 1% Pt/CZ, б - 0,5% Pt/CZ

Методом ИКСДО-СО было изучено поверхностное состояние как носителей, так и катализаторов с различным содержанием платины. На спектрах всех трех образцов в области колебаний ОН-групп наблюдается слабая полоса при 3773 см<sup>-1</sup>, которая относится к линейной связи ОН-группы с катионом  $Zr^{4+}$  [174,175] (Рисунок 18а). Полосы в области 3637 см<sup>-1</sup> и 3516 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к различным формам ОН-групп на катионах Ce<sup>4+</sup>: как к мостиковым, так и к координированным тремя ионами церия [176]. Полосы в области 3665 – 3660 см<sup>-1</sup>, вероятно, относятся к мостиковой форме OH-Ce<sup>3+</sup> [97], что согласуется с данными о присутствии ионов Ce<sup>3+</sup> в подложке ввиду частичного восстановления оксида церия в областях контакта с нанесенным металлом.

Для оценки поверхностного состояния и дисперсности нанесенной металлической фазы было выполнено исследование адсорбции СО (Рисунок 186-г). Для катализатора с содержанием платины 0,25%, предварительно восстановленного в токе водорода, полосы адсорбции СО наблюдаются в области 2077 – 2070 см<sup>-1</sup>; для образца 0,5%Pt/CZ полосы поглощения СО располагаются в области 2056 – 2070 см<sup>-1</sup>; для 1% Рt-содержащего катализатора – в области 2077 - 2069 см<sup>-1</sup>. Согласно данным, представленным в литературе, полоса поглощения СО на Pt<sup>0</sup> располагается в области 2050 см<sup>-1</sup>, а полоса Pt<sup>2+</sup>-CO наблюдается в области 2100 см<sup>-1</sup>. В нашем случае мы наблюдаем положение полосы адсорбции СО в промежутке между металлической и окисленной платиной, что может быть вызвано несколькими факторами. Первой причиной могут являться эффекты электронного взаимодействия нанесенного металла с восстанавливаемой подложкой. Это явление описано в ряде публикаций [176–178]; авторы предполагают, что полоса адсорбции СО в области 2060 – 2080 см<sup>-1</sup> может говорить о наличии частично положительного заряда Pt<sup>8+</sup> в результате стягивания электронной плотности к ионам Ce<sup>4+</sup> с платины на границе металл-носитель [123,176]; о присутствии окисленных частиц Pt<sup>2+</sup> в окружении восстановленного металла [179]; также о возможном расположении металлической частицы на границе кислородной вакансии [177]. Помимо этого, смещение полос адсорбции СО на платине может быть вызвано малым размером нанесенных частиц. Ряд исследователей утверждают, что с уменьшением размера наночастицы может наблюдаться смещение полосы в спектрах ИКСД-СО [123,178–180]. В работе [123] исследователи утверждают, что смещение полосы в сторону связывания Pt-O может наблюдаться даже для металлических частицах в случаях, когда металл находится в кластерной форме и размер кластеров не превышает 2 нм. В нашем случае мы не может исключать этого фактора, особенно принимая во внимания результаты ПЭМ исследования, в ходе которых наночастицы платины не удалось детектировать.

При проведении циклов адсорбции-десорбции СО и снятии ИК-спектров на всех трех образцах наблюдался незначительный сдвиг полосы адсорбции СО относительно начального





Рисунок 18. ИК-СО исследования катализаторов: а – в области 3200-4000 см<sup>-1</sup>; б – катализатора 0,25% Pt/CZ в области 1900 – 2200 см<sup>-1</sup>; в – катализатора 0,5% Pt/CZ в области 1900 – 2200 см<sup>-1</sup>; г – катализатора 1% Pt/CZ в области 1900 – 2200 см<sup>-1</sup>

Таким образом, в результате исследования катализаторов 0,25% - 1%Pt/CZ комплексом физико-химических методом, а также сопоставления полученных данных с результатами исследования катализаторов, нанесенных на индивидуальные оксиды церия и циркония 1%Pt/CeO<sub>2</sub> и 1%Pt/ZrO<sub>2</sub> и на коммерческие носители, можно сделать следующий вывод. Катализаторы, нанесенные на смешанный церий-циркониевый оксид, способны поглощать водород при комнатной температуре в объеме, превышающем стехиометрические значения в 15 раз и более, и в значительно большем размере, чем катализаторы, нанесенные на индивидуальные оксидные подложки и широко используемые промышленные носители. Наблюдаемое поведение восстановленных катализаторов при взаимодействии с водородом обусловлено эффектом низкотемпературного спилловера H<sub>2</sub>, впервые обнаруженном в ходе выполнения настоящей

работы. Все ранее описанные данные об эффекте спилловера H<sub>2</sub> были получены либо при температурах, значительно превышающих комнатную, либо на невосстановленных оксидных системах; для восстановленных катализаторов в области температур от -50 до 50 °C это явление наблюдается впервые.

#### 3.3. Каталитические испытания катализаторов

Синтезированные каталитические системы были испытаны в реакциях селективного жидкофазного гидрирования карбонильных соединений различного строения, а также ароматических нитросоединений.

В ходе обзора литературы было установлено, что наиболее часто используемыми катализаторами селективного гидрирования альдегидов и кетонов являются системы, содержащие платину или палладий. Палладий известен своей высокой активностью, однако в ходе гидрирования зачастую способен затрагивать и другие имеющиеся функциональные группы в соединении, например, С=С связь, в связи с чем селективность по целевому соединению может значительно снижаться. Платину заслуженно считают более «мягким» восстановителем; в присутствии платиносодержащих катализаторов исследователи могут достигнуть высокой селективности, но для этого необходимы избыточные давление и температура. В связи с этим, большое внимание в работе было сосредоточено на исследовании возможности применения катализаторов при комнатной температуре и ниже, а также на изучении влияния условий проведения реакции на выход целевого продукта.

## 3.3.1. Гидрирование карбонильных соединений

#### 3.3.1.1 Гидрирование алифатических альдегидов

В ходе испытаний активность катализаторов была исследована в реакциях гидрирования карбонильных соединений различного строения. В качестве представителя класса алифатических альдегидов был выбран гексаналь (Схема 1).



Гексаналь

Гексанол

Схема 1. Гидрирование гексаналя

Известно, что алифатические альдегиды устойчивы к восстановлению, при этом реакция зачастую протекает медленно, и для успешной реализации процесса требуется повышение температуры [181].

Первоначально было проведено сравнение катализаторов с различными благородными металлами, нанесенными на синтезированный оксидный носитель (Рисунок 19а). В реакции гидрирования гексаналя при комнатной температуре и атмосферном давлении золотосодержащий катализатор оказался наименее активен. Выход гексанола на катализаторах 1%Ru/CZ и 1%Pd/CZ составил 25% и 37% соответственно после 2 часов проведения реакции. Наилучший результат был получен на платиносодержащем катализаторе, в присутствии которого выход целевого спирта составил 75%. Стоит отметить, что селективность образования гексанола во всех случаях составляла 100%.



Рисунок 19. Гидрирование гексанола при комнатной температуре и атмосферном давлении: а – влияние выбора металла на выход спирта; б – влияние природы носителя на выход спирта. Условия реакции: m<sub>кат.</sub> =50 мг, растворитель – EtOH, время реакции – 2ч.

Также было выполнено сравнение образца 1%Pt/CZ с катализаторами, нанесенными на индивидуальные оксиды церия и циркония (Рисунок 19б). Наилучший результат был получен в присутствии катализатора на базе церий-циркониевого носителя, что коррелирует с результатами исследования ТПВ-Н<sub>2</sub> при комнатной температуре для данных образцов.

Помимо этого, в присутствии катализатора 1%Pt/CZ было изучено влияние температуры на протекание реакции гидрирования гексаналя (Рисунок 20). В ходе исследования было продемонстрировано, что высокая конверсия субстрата (более 60%) может быть достигнута даже при проведении реакции при 0 °C. При снижении температуры реакции до -15 °C наблюдалось уменьшение выхода спирта до 25%. Низкий выход при отрицательной температуре, вероятно, связан со снижением селективности образования гексанола ввиду образования продукта

конденсации субстрата и спиртового растворителя – полуацеталя. Можно предположить, что в ходе реакции образование целевого спирта проходит стадию формирования полуацетального интермедиата, однако низкая температура препятствует его дальнейшему превращению в гексанол.



Рисунок 19. Зависимость выхода гексанола от температуры реакции. Условия реакции: m<sub>кат.</sub> =50 мг, растворитель – EtOH, P = 0.1 МПа, время реакции – 2ч.

Полученные результаты коррелируют с наблюдаемым поведением катализатора в ходе ТПВ-H<sub>2</sub> исследований, в процессе которых поглощение водорода начиналось уже при температуре -50 °C. Возможность использования подобных каталитических систем при отрицательной температуре открывает новые перспективы их применения в реакциях гидрирования различных термически неустойчивых субстратов.

# 3.3.1.2 Гидрирование ароматических альдегидов и кетонов

#### Гидрирование ароматических альдегидов

Следующим классом карбонильных соединений, в которых были испытаны полученные катализаторы, являлись ароматические альдегиды. Как уже было отмечено ранее, основной задачей восстановления этих субстратов является селективное гидрирование карбонильной группы, не затрагивая ароматическое кольцо. Предполагалось, что проведение реакции в мягких условиях поможет избежать образования таких продуктов, как гидроксиметилциклогексана (МЦГ) (Схема 2).



94

Схема 2. Гидрирование бензальдегида

При изучении изменения состава реакционной смеси во времени при комнатной температуре и атмосферном давлении было отмечено, что выход БС 96% на катализаторе 1%Pt/CZ был достигнут после 2 часов проведения реакции (Рисунок 21а). Поэтому в дальнейших экспериментах время проведения реакции составляло 2 часа.

Значительное превосходство активности катализатора 1%Pt/CZ, нанесенного на церийциркониевый носитель, по сравнению с образцами 1%Pt/CeO<sub>2</sub> и 1%Pt/ZrO<sub>2</sub> было отмечено в реакции гидрирования БА при комнатной температуре и атмосферном давлении (Рисунок 21б).

В результате сравнения катализаторов с различным содержанием платины было отмечено, что снижение содержания Pt в 2 раза незначительно влияет на выход БС, что согласуется с результатами исследования поглощения водорода, в ходе которых объем адсорбированного H<sub>2</sub> образцами 1%Pt/CZ и 0,5%Pt/CZ отличался лишь в 1,5 раза (Рисунок 216). При дальнейшем уменьшении содержания благородного металла было отмечено падение выхода продукта. Согласно данным ТПВ-H<sub>2</sub>, для образцов с малым содержанием Pt наблюдался сдвиг пика поглощения водорода в область более высоких температур, поэтому можно предположить, что образцы с низким содержанием платины малоактивны в выбранных условиях, но имеют высокий потенциал при испытаниях при повешенном давлении и/или температуре.



Рисунок 21. Гидрирование БА при комнатной температуре и атмосферном давлении: а – изменение выхода БС во времени; б – влияние носителя и содержания платины на выход спирта. Условия реакции: m<sub>кат.</sub> =50 мг, р-ль – EtOH, время – 2ч

В связи с этим катализаторы с содержанием платины менее 0,1% были испытаны при повышенных температуре и давлении (Рисунок 22). На образце 0,1%Pt/CZ выход БС составил 97% и оставался таким же высоким при использовании катализатора с содержанием платины 0,05%. Катализатор 0,025%Pt/CZ также проявил активность в данных условиях и выход БС составил 70%. При этом, катализатор 0,1%Pt/CeO<sub>2</sub> оказался гораздо менее активен, по сравнению с образцами, нанесенными на смешаный носитель.



Рисунок 22. Гидрирование бензальдегида при T = 80 °C и P = 0,5 МПа на низкопроцентных платиносодержащих катализаторах. Условия реакции: m<sub>кат.</sub> =50 мг, р-ль – EtOH, время – 2ч

Гидрирование замещенных ароматических альдегидов на катализаторе 1% Pt/CZ при комнатной температуре и атмосферном давлении позволяет получать набор соответствующих ароматических спиртов с количественным выходом. П-хлорбензальдегид гидрируется с отрывом атома хлора, что позволяет рассматривать катализатор 1% Pt/CZ как перспективную систему для процессов дехлорирования. При проведении реакции в течении 2 часов при комнатной температуре и атмосферном давлении ряд различных замещенных ароматических альдегидов был селективно восстановлен с выходом соответствующих спиртов > 99% (Таблица 8).

Таблица 8. Гидрирование проматических альдегидов с различными заместителями на катализаторе 1%Pt/CZ

N⁰	Субстрат	Продукт	Выход, %
1	CI	CI	pprox 70
2	N O	OH	> 99



\*Условия реакции: T = 20 °C, P = 0.1 МПа, 2 ч, растворитель – EtOH, катализатор – 1%Pt/CZ

# Гидрирование ароматических кетонов

Как было отмечено ранее, восстановление карбонильной группы в кетонах протекает сложнее, чем в альдегидах, поскольку наличие радикала в α-положении затрудняет адсорбцию связи C=O на катализаторе (Схема 3).



Схема 3. Гидрирование ацетофенона

96

На примере гидрирования ацетофенона ( $A\Phi$ ) было изучено влияние носителя на выход вторичных спиртов при комнатной температуре и атмосферном давлении на катализаторах, содержащих 1% масс. Pt. Наиболее активным в реакции селективного гидрирования до 1-фенилэтанола (1- $\Phi$ Э) оказался катализатор 1%Pt/CZ. Конверсия  $A\Phi$  на этом образце превзошла результат, полученный на катализаторе 1%Pt/CZ-Cl (Pucyhok 23), несмотря на интенсивное поглощение водорода обоими катализаторами в области от -50 до +25 °C. Такое различие может быть обусловлено использованием различных прекурсоров циркония при синтезе носителей, в связи с чем присутствие остаточного хлора на носителе, полученного из ZrOCl<sub>2</sub> негативно сказывается на конверсии  $A\Phi$ , блокируя часть активных центров и препятствуя адсорбции. Катализаторы, нанесенные на коммерческие подложки CZ<sub>комм</sub> и TiO<sub>2</sub>, проявили наименьшую активность в данной реакции. Конверсия субстрата на катализаторе 1%Pt/TiO<sub>2</sub> составила 35% против конверсии 25% на катализаторе 1%Pt/CZ<sub>комм</sub>; в данном случае различие может быть связано с высокодисперсным состоянием частиц платины на оксиде титана (Таблица 9). Стоить отметить, что во всех случаях селективность по 1- $\Phi$ Э составила 100%, что связано с мягкими условиями проведения реакции.



Рисунок 23. Гидрирование ацетофенона в присутствии катализаторов, нанесенных на различные носители

Таблица 9. Характеристики	катализаторов на	а коммерческих	носителях
---------------------------	------------------	----------------	-----------

Носитель	S <sub>БЭТ</sub> , м²/г	Фазовый состав носителя (РФА)	ОКР частиц носителя (РФА)	Средний размер частиц Pt (ПЭМ)	Поглощение водорода катализатором, H <sub>2</sub> :Pt (моль/моль)
CZ комм. (0.75CeO <sub>2</sub> : 0.25ZrO <sub>2</sub> )	103	СеО <sub>2</sub> кубическая фаза a=5.41 Å	12	5	6.46

Носитель	Sбэт, м²/г	Фазовый состав носителя (РФА)	ОКР частиц носителя (РФА)	Средний размер частиц Pt (ПЭМ)	Поглощение водорода катализатором, H <sub>2</sub> :Pt (моль/моль)
TiO <sub>2</sub> -P25	61	TiO <sub>2</sub> анатаз (78 %), рутил (22 %)	20	2	1,10

Далее на катализаторе 1%Pt/CZ, позволившем получить максимальный выход 1-ФЭ при комнатной температуре и атмосферном давлении, было проведено гидрирование ряда ароматических кетонов с различными заместителями. Стоит отметить, что все вторичные спирты, перечисленные в Таблице 10, были получены с количественным выходом.

Таблица 10. Гидрирование ароматических кетонов с различными заместителями на катализаторе 1%Pt/CZ

N⁰	Субстрат	Продукт	Время реакции, ч	Выход, %
1	OH O	OH OH	4	> 99
2	H <sub>3</sub> C	H <sub>3</sub> C OH	4	> 99
3		OH	4	> 99
4		O O O	4	> 99
5		OH OH OH	5	> 99

Условия реакции: T = 20 °C, P = 0.1 МПа, растворитель – EtOH

Таким образом, в ходе гидрирования ароматических кетонов была установлена роль прекурсора циркония в активности катализатора. Присутствие остаточного хлора может негативно сказываться на активности будущего катализатора. В связи с этим, при дальнейшем проведении реакций, исследования преимущественно проводили на катализаторах, нанесенных на подложку CZ, полученную из прекурсоров, не содержащих хлор.

# 3.3.1.3 Селективное гидрирование α, β- ненасыщенных альдегидов

#### Гидрирование цитраля

Сложность селективного гидрирования следующего класса карбонильных субстратов – монотерпеновых альдегидов – обусловлена особенностями их строения. Так в цитрале присутствуют как сопряженные связи C=C и C=O, характеризующиеся высокой реакционной способностью, так и изолированная связь C=C. Большое количество возможных продуктов делает селективное гидрирование цитраля с получением смеси ненасыщенных спиртов нерола и гераниола (H+Г) настоящим вызовом для исследователей (Схема 4).



Цитронеллаль

Схема 4. Гидрирование цитраля

В реакции гидрирования цитраля были исследованы катализаторы Pt/CZ с различным содержанием благородного металла при комнатной температуре и атмосферном давлении (Рисунок 24а). Совместно с образованием целевых продуктов нерола и гераниола, наблюдалось образование продуктов гидрирования C=C связи – цитронеллаля и цитронеллола. Катализатор с содержанием платины 0.25 масс. % проявил низкую активность в выбранных условиях;

конверсия достигла лишь 10%. Однако при увеличении содержания металла в 2 раза конверсия возросла до 94% при селективности по неролу и гераниолу около 40%. Катализатор 1%Pt/CZ проявил наилучшую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, конверсия в этом случае составила 94% при селективности по ненасыщенным спиртам более 46%. В случае всех трех катализаторов значения селективности объяснялись одновременным образованием цитронеллола и цитронеллаля.

Катализаторы с содержагим платины 0,25-1 масс. % также были испытаны в реакции гидрирования цитраля при повышении давления до 0.5 МПа (Рисунок 246). При этом время реакции было решено сократить вдвое, чтобы минимизировать дальнейшее гидрирование целевых спиртов до цитронеллола. В итоге, наилучший результат был получен на катализаторе с содержанием платины 1 масс. %; селективность по H+Г составила 60% при конверсии субстрата 97%. Стоит отметить, что активность катализатора 0,25%Pt/CZ выросла более чем в 7 раз при повышении давления до 0,5 МПа, а селективность по ненасыщенным спиртам превысила 70% на этом образце. В данном случае такой результат также обусловлен уменьшением доли цинтронеллола в смеси продуктов.



Рисунок 24. Селективное гидрирование цитраля: а – при комнатной температуре и атмосферном давлении; б – при комнатной температуре и повышенном давлении. Условия реакции - 0,03 мл NaOH (C=1 M), m<sub>кат</sub> = 25 мг, C<sub>субстр</sub> = 0,2 M, V<sub>смеси</sub>=1,5 мл

Еще одним важным фактором, оказавшим влияние на активность катализаторов и селективность образования желаемых продуктов, стало добавление промотора. Подробно этот вопрос был рассмотрен в обзоре литературы, останавливаясь на влиянии промотора в отдельных реакциях; в качестве обобщения стоит отметить, что в реакциях гидрирования различных карбонильных соединений исследователями была упомянута промотирующая роль щелочей, заключающаяся в поляризации С=О группы, при ее адсорбции на поверхности катализатора. В данной реакции было изучено влияние добавок NaOH на конверсию цитраля. На Рисунке 25

видно, что увеличение содержания гидроксида натрия от 3 до 9 мол. % позволяет увеличить конверсию более чем в 2 раза с одновременным повышением селективности на 25%. Однако дальнейшее увеличение концентрации щелочи в растворе до 15% мол. приводит к падению конверсии и селективности. Предположительно это связано с образованием ацеталей, получающихся в результате взаимодействия субстрата и растворителя, катализируемого основанием. Это явление было ранее описано рядом исследователей в реакциях гидрирования различных соединений в спиртовых средах [32,33,183,184]. При увеличении содержания щелочи в растворе реакционной смеси более 9% мол. наблюдается рост доли ацеталей, гидрирование которых осложнено. Таким образом было установлено, что оптимальное количество промотора NaOH в реакционной смеси составляет 9% мол.



Рисунок 25. Влияние содержания промотора NaOH в реакционной смеси на конверсию субстрата и селективность спиртов. Условия реакции - 1%Pt/CZ, 1 ч, m<sub>кат</sub> = 13 мг, P = 0.1 МПа

После подбора оптимального состава реакционной смеси, на катализаторе, показавшем наилучшую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, было исследовано изменение соотношения продуктов гидрирования во времени (Рисунок 26). Полная конверсия субстрата была достигнута за 2 часа; при этом конверсия цитраля за первые 60 минут реакции составила 94%. По мере увеличения времени гидрирования наблюдается снижение селективности образования ненасыщенных спиртов (H+Г): с 52% после 30 минут реакции до 27% после 2 часов реакции. Уменьшение селективности образования целевых продуктов в этом случае связано с дальнейшим восстановлением С=С связи и образованием цитронеллола. Максимальный выход ненасыщенных спиртов 44% был получен при комнатной температуре и атмосферном давлении при времени проведения реакции 60 минут в присутствии 9% мол. NaOH, используемого в качестве промотора.



Рисунок 26. Изменение конверсии цитраля и состава продуктов во времени. Условия реакции - 1% Pt/CZ, m<sub>кат</sub> = 25 мг, 0,03 мл NaOH (1 M)

Таким образом, в реакции селективного гидрирования цитраля было изучено влияние содержания промотора на выход целевых спиртов. В зависимости от содержания в реакционной смеси, присутствие промотора может как повысить конверсию и селективность образования желаемых продуктов, так и негативно повлиять на исход гидрирования.

#### Гидрирование коричного альдегида

В современной научной литературе селективному гидрированию коричного альдегида посвящено большое количество публикаций; прежде всего, поскольку данная реакция является модельной для изучения возможности гидрирования C=O группы в присутствии сопряженной C=C группы в  $\alpha$ -положении, восстановление которой термодинамически более вероятно (Схема 5). Не стоит также забывать и про высокую практическую значимость данного процесса: производство коричного спирта – индустриально важная задача ввиду широкого применения этого спирта в различных областях промышленности. В рамках данной работы было изучено селективное получение коричного спирта при комнатной температуре и атмосферном давлении.



Схема 5. Гидрирование коричного альдегида

На Рисунке 27а представлены результаты исследования влияния состава подложки на выход целевого спирта в присутствии катализаторов с содержанием Pt 1% масс. С увеличением содержания церия в носителе наблюдался рост селективности образования КС. В работе [96] авторы отмечали увеличение выхода коричного спирта с повышением содержания церия в носителе. Подобную зависимость исследователи объясняли увеличением дефектов  $Ce^{3+}$  в подложках с бо́льшим содержанием  $CeO_2$ . В нашем случае мы также предполагаем, что с повышением содержания церия в носителе увеличивается количество кислородных вакансий в результате восстановления ионов  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$ , которые могут являться центрами селективной адсорбции карбонильной связи.



Рисунок 27. Гидрирование КА: а – влияние соотношения Се:Zr; б – влияние условий термической обработки носителя СZ. Условия реакции: 20 °C, 0.1 МПа (H<sub>2</sub>), m<sub>кат.</sub> =50 мг, р-ль – EtOH, время – 2ч, 9%мольн. NaOH (1 M)

На Рисунке 276 представлены результаты исследования зависимости конверсии субстрата и селективности образования КС на 1% Рt-содержащих катализаторах от условий термической

103

обработки носителей, а следовательно, и удельной площади поверхности полученных смешанных оксидов. С увеличением удельной площади поверхности подложки было отмечено повышение конверсии субстрата; однако, селективность образования целевого спирта практически не менялась. Ранее в Главе 1.1.9 было отмечено, что увеличение S<sub>БЭТ</sub> носителя может интенсифицировать процесс спилловера водорода ввиду увеличения площади контакта подложки с нанесенным металлом [122], что может являться причиной роста конверсии субстрата.

На Рисунке 28 приведено сравнение результатов конверсии КА в присутствии катализаторов, нанесенных на индивидуальные оксиды церия циркония, а также на церийциркониевые оксидные системы, полученные с использованием различных прекурсоров циркония. Катализаторы на чистых CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> проявили наименьшую активность при температуре и атмосферном давлении. При сравнении комнатной катализаторов, приготовленных с использованием различных прекурсоров циркония, селективность КС, полученная на хлорсодержащем образце, оказалась значительно ниже селективности, полученной на образце 1%Pt/CZ. Здесь, аналогично с результатами гидрирования ацетофенона, можно предположить, что присутствие остаточного хлора в носителе может частично блокировать активные центры, на которых происходит адсорбция карбонильной связи. Таким образом, было получено подтверждение того, что использования хлорсодержащих солей при синтезе подложки негативно влияет на выход целевых продуктов.



Рисунок 28. Конверсия КА и селективность образования КС в присутствии катализаторов на базе различных носителей при комнатной температуре и атмосферном давлении. Условия реакции: т<sub>кат.</sub> =50 мг, р-ль – ЕtOH, время – 2ч, 9%мольн. NaOH (1 M)

Помимо этого, в реакции гидрирования КА было выполнено сравнение синтезированного образца 1% Pt/CZ с широко известными коммерческими катализаторами при комнатной

температуре и атмосферном давлении (Рисунок 29). На образцах 1% Pt/AC и 1% Pd/AC также была отмечена высокая конверсия субстрата в выбранных условиях, однако селективность образования КС на катализаторе 1% Pt/AC оказалась почти в 3 раза ниже селективности образования КС, полученной на образце 1% Pt/CZ, а основным продуктом гидрирования коричного альдегида на катализаторе 1% Pd/AC являлся продукт восстановления C=C связи – гидрокоричный альдегид.



Рисунок 29. Конверсия КА и селективность образования КС на катализаторе 1%Pt/CZ и коммерческих образцах

Расчёт значений ТОГ для катализаторов, нанесенных на различные носители, в реакции гидрирования КА, полученных через 15 минут после начала эксперимента, подтвердил, что наибольшей активностью обладает образец 1% Pt/CZ (Таблица 11).

Таблица 11. Значения ТОF в реакции гидрирования КА для катализаторов на базе различных носителей

Катализатор	1%Pt/CZ	1%Pt/CeO <sub>2</sub>	1%Pt/ZrO <sub>2</sub>	1%Pt/SiO <sub>2</sub>	1%Pt/AC	1%Pd/AC
ТОF, ч <sup>-1</sup>	145	68	13	20	47	14

На образце 1% Pt/CZ было изучено изменение состава смеси продуктов во времени при гидрировании коричного альдегида (Рисунок 30). С увеличением времени реакции наблюдалось протекание двух параллельных процессов: гидрирования карбонильной группы с образованием КС и восстановление C=C связи с образованием ГКА; превалирующей являлась первая реакция. Также отмечалось образование гидрокоричного спирта (ГКС), продукта дальнейшего гидрирования получаемых первичных продуктов. Максимальная селективность КС в 86% была получена через 60 минут от начала реакции при конверсии субстрата 78%; затем селективность снижалась из-за восстановления С=C связи КС и образования ГКС.



Рисунок 30. Изменение состава смеси продуктов во времени. Условия реакции: 1% Pt/CZ, T = 20 °C, P = 0.1 МПа, 9% мольн. NaOH

Проведение реакции гидрирования коричного альдегида при температуре ниже 20 °C показало, что при 0 °C селективность образования КС остается неизменной, при сопутствующем уменьшении конверсии КА (Рисунок 31). При дальнейшем снижении температуры до -15 °C наблюдается значительное снижение как конверсии КА, так и селективности образования КС. Аналогично реакции гидрирования гексаналя, здесь также можно предположить, что падение доли КС среди продуктов реакции связано с образованием продукта конденсации субстрата и спиртового растворителя, дальнейшее превращение которого затрудняется при отрицательных температурах.



Рисунок 31. Гидрирование КА при P = 0.1 МПа в интервале температур от -15 до 20 °C

Низкопроцентные катализаторы Pt/CZ с содержанием платины 0,1% - 0,025% масс. были испытаны в реакции гидрирования КА при повышенных температуре (80 °C) и давлении (0.5 МПа) (Рисунок 32а). Образец 0,1% Pt/CZ проявил высокую активность и селективность в выбранных условиях, в то время как катализатор, нанесенный на индивидуальный оксид церия,

оказался малоактивен. Дальнейшее снижение содержания платины вызвало снижение конверсии КА, однако селективность образования КС оставалась высокой (70-80 %). Как было отмечено ранее (Глава 1.1.9), низкое содержание металла может приводить к уменьшению количества кислородных вакансий ввиду недостаточного числа металлических центров, на которых происходит первичный разрыв молекулы H<sub>2</sub> и его дальнейший спилловер [119].



Рисунок 32. Гидрирование КА: а – на низкопроцентных катализаторах при T = 80 °C и P = 0.5 МПа; б – рецикл катализатора 1% Pt/CZ при комнатной температуре и P = 0.1 МПа

В работе была изучена стабильность катализатора 1%Pt/CZ и возможность его регенерации и рециклизации. В ходе трехкратного повторения реакционных циклов было отмечено, что после промывки катализатора в этаноле и последующей регенерации в токе водорода при температуре 250 °C в течении 2 часов, активность и селективность катализатора практически восстанавливаются до исходных значений (Рисунок 32б).

В результате, в реакции гидрирования α,β-ненасыщенного карбонильного соединения – коричного альдегида – при комнатной температуре и атмосферном давлении было изучено влияние различных варьируемых параметров синтеза носителя и катализатора на выход целевого ненасыщенного спирта. Неоспоримое преимущество катализаторов, нанесенных на смешаные церий-циркониевые носители, было продемонстрировано в сравнении с катализаторами, нанесенными на индивидуальные оксиды церия и циркония, а также с коммерческими образцами. Также была показана возможность использования катализаторов с ультранизким содержанием платины при незначительном повышении давления и температуры реакции.

## *Гидрирование 5-НМF*

Вопрос получения ценных органических соединений из доступного, возобновляемого сырья поднимается в научном сообществе все чаще в последнее время. С этой точки зрения, превращение 5-HMF, получаемого из целлюлозы, в различные полезные материалы является

вопросом высокой практической значимости. Как уже было отмечено ранее, BHMF находит своем применение не только в фармацевтической и лакокрасочной промышленностях, но также является важным строительным блоком при производстве различных полимеров. Широкий спектр возможных побочных процессов реакции селективного гидрирования 5-HMF (Схема 6) значительно усложняет успешное получение BHMF.



Схема 6. Возможные побочные процессы в ходе реакции селективного гидрирования 5-HMF до ВНМF

В настоящей работе гидрирование 5-НМГ также проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода в присутствии катализатора 1%Pt/CZ. Исследования изменения состава реакционной смеси от времени проведения эксперимента в присутствии показали, что максимальный выход BHMF в 95% был достигнут после двух часов протекания реакции (Рисунок 33а). При этом селективность целевого продукта не изменялась со временем и составляла 100%.



Рисунок 33. Селективное гидрирование 5- HMF: а – влияние содержания платины и природы носителя на выход BHMF; б – влияние растворителя на выход BHMF. Условия реакции: m<sub>кат.</sub> =50 мг, р-ль – EtOH, время – 2ч, 3%мольн. NaOH (1 M)
Изучение конверсии 5- НМГ в присутствии катализаторов с различным содержанием платины при комнатной температуре и атмосферном давлении показало, что наименее активным оказался образец 0.25%Pt/CZ, выход BHMF на котором составил лишь 20% за два часа (Рисунок 336). Выход целевого продукта в присутствии катализатора 0.5%Pt/CZ оказался значительно выше и составил 85%. Наибольший выход BHMF был получен на катализаторе 1%Pt/CZ и составил 95%. При этом, образцы, нанесенные на индивидуальные оксиды, показали значительно меньшую активность по сравнению с катализаторами 1%Pt/CZ и 0.5%Pt/CZ. Полученные результаты коррелируют с данными исследования предварительно восстановленных катализаторов методом ТПВ-Н<sub>2</sub>, согласно которым наибольшее поглощение водорода при комнатной температуре, обусловленное эффектом низкотемпературного спилловера, было отмечено именно на катализаторе 1%Pt/CZ. Стоит отметить, что во всех случаях селективность BHMF составила 100%, вероятно ввиду того, что комнатная температура и атмосферное давление не позволяют инициировать другие побочные реакции, такие как гидрирование и раскрытие фуранового кольца [21,22].

Для сравнения активности образцов с различным содержанием Pt, были рассчитаны значения TOF после проведения реакции гидрирования 5- HMF в течении 15 минут (Рисунок 34). Наибольшая активность, рассчитанная на моль металла, была отмечена на катализаторе 0.5%Pt/CZ. Данный результат коррелирует с результатами физико-химических исследований, в ходе которых было обнаружено, что снижение содержания металла в 2 раза с 1% до 0,5% незначительно уменьшает количество поглощенного H<sub>2</sub> в результате его спилловера. Несмотря на то, что катализатор 0.5%Pt/CZ обладает большей активностью в реакции гидрирования 5- HMF, наибольший выход за 2 часа был отмечен на образце 1%Pt/CZ.



Рисунок 34. Значения ТОГ для катализаторов с различным содержанием Pt в реакции гидрирования 5- HMF в течении 15 минут

В работе было изучено влияние выбора растворителя на выход целевого продукта в реакции гидрирования 5-HMF (Рисунок 35а). Выбор растворителя является одним из важнейших шагов

для успешной реализации процесса, поскольку именно он отвечает за доставку реагентов к поверхности катализатора и отвод образующихся продуктов. Согласно литературным данным, в большинстве случаев гидрирование 5- НМГ проводят в полярных растворителях. В связи с этим в реакции был использован ряд спиртов – метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол и третбутанол – физико-химические свойства которых представлены Таблице 12. Этанол является одним из самых распространенных растворителей для реакций гидрирования и обладает высокой полярностью, малотоксичен и относительно доступен. Вода объективно является самым доступным и дешевым растворителем, также обладающим высокой полярностью. 2-пропанол и трет-бутанол используют в качестве растворителя в реакциях гидрирования в первую очередь как дополнительный источник водорода в результате протекания реакции гидрирования с переносом водорода.

Растворитель	Полярность	Плотность (г/мл) (при 25 °C)	Дипольный момент
H <sub>2</sub> O	1	0.998	1.85
Метанол	0.762	0.791	1.70
Этанол	0.654	0.789	1.69
1-пропанол	0.617	0.803	1.68
2-пропанол	0.546	0.785	1.66
Терт-бутанол	0.389	0.786	1.31

Таблица 12. Физико-химические параметры использованных растворителей

Выход ВНМГ при использовании воды в качестве растворителя оказался крайне низким и составил лишь 28%. Это может быть вызвано ее высокой плотностью при комнатной температуре, препятствующей адсорбции 5- НМГ к поверхности катализатора и десорбции продуктов. Выход продукта при использовании 2-пропанола и трет-бутанола в качестве растворителей составил 60% и 26% соответственно. При этом, в реакционной смеси не было обнаружено следов соответствующих кетонов, что говорит об отсутствии переноса водорода от растворителей в ходе реакции. Выход ВНМГ в метаноле, этаноле и 1-пропаноле составил 67%, 95% и 63% соответственно. Бертеро [59] и соавторы высказывали предположение о зависимости скорости гидрирования карбонильной связи ацетофенона от дипольного момента среды в случае использования протонных растворителей, поскольку с увеличением дипольного момента растет взаимодействие субстрат-растворитель, препятствующее адсорбции реагентов на поверхности катализатора. В работе [81] авторы наблюдали прямую зависимость конверсии 5-HMF от значений относительной полярности растворителя; с увеличением этого значения отмечался рост конверсии субстрата. В нашем случае, корреляций между физико-химическими параметрами растворителей и полученными результатами выхода целевого спирта не было обнаружено;

однако, в опубликованных данных, зависимость была получена при давлении 0,8 – 1 МПа и температуре 35-90 °C. Информации о корреляции физико-химических параметров спиртов и выходе продуктов селективного гидрирования карбонильных соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении обнаружить не удалось.

Следует отметить, что во всех проведенных реакциях селективность BHMF составила 100%, а значит мы не наблюдали протекания как побочных реакций гидрирования двойной связи, так и реакций образования эфиров со спиртовыми растворителями.



Рисунок 35. а – влияние выбора растворителя на выход BHMF; б - изменение выхода BHMF во времени при комнатной температуре и давлении 0,5 МПа на катализаторе 0,25%Pt/CZ

Катализатор 0.25%Pt/CZ проявил низкую активность при комнатной температуре и атмосферном давлении, но, согласно результатам его исследования методом TIIB-H<sub>2</sub>, основной пик поглощения водорода на этом образце сдвинут в область высоких температур. Однако, как было упомянуто ранее, основным преимуществом проведения реакций при комнатных условиях является подавление возможных побочных процессов. В связи с этим было решено провести реакцию на катализаторе 0,25%Pt/CZ при комнатной температуре и давлении 0,5 МПа. Результат эксперимента в таких условиях представлен на Рисунке 35б. Как видно, незначительное повышение давления приводит к увеличению конверсии субстрата и, в результате, выход BHMF возрастает с 8% до 42% за два часа. Увеличив время реакции до 6 часов, мы наблюдали повышение выхода целевого продукта до 87%. Селективность образования BHMF оставалась 100%.

В ходе проведения экспериментальной работы впервые была показана возможность селективного получения BHMF из биодоступного субстрата 5-HMF при комнатной температуре и атмосферном давлении на катализаторе 1%Pt/CZ, а также на катализаторе с ультранизким содержанием металла 0,25%Pt/CZ при комнатной температуре и незначительном повышении давления H<sub>2</sub> до 0,5 MПа с выходами целевых спиртов, близких к количественным.

# 3.3.1.4 Селективное гидрирование карбонильных соединений на катализаторах 1%Pt/CZ-DPU и 1%Pt/CZ-DPU-MW

В ходе работы был разработан одностадийный метод синтеза смешанного церийциркониевого носителя, в основе которого лежит соосаждение прекурсоров металлов при помощи гидролиза мочевины, главной особенностью которого является получение оксидной фазы носителя уже на стадии синтеза, в связи с чем исчезает необходимость их высокотемпературной обработки. Полученные таким образом смешаные церий-циркониевые оксиды обладают высокой площадью поверхности, размером частиц 4-5 нм, и наличием микрои мезопор. На основе этих носителей были синтезированы катализаторы с содержанием платины 1%, которые были испытаны в реакциях гидрирования коричного альдегида (КА), бензальдегида (БА) и цитраля (Рисунок 36).



Рисунок 36. Гидрирование карбонильных соединений на катализаторах, нанесённых на оксиды CZ-DPU и CZ-DPU-MW. Условия реакции: содержание платины в катализаторе - 1% масс, время реакции - 2 часа, комнатная температура, Р (H<sub>2</sub>) = 0.1 МПа; \*время реакции – 60 мин

При сравнении катализаторов 1% Pt/CZ-DPU и 1% Pt/CZ-DPU-MW наибольшая конверсия и селективность во всех трех реакциях была получена на образце на базе носителя CZ-DPU. Различие в каталитических свойствах образцов на основе этих двух церий-циркониевых материалов, связано с различными текстурными свойствами оксидов, а именно с удельной поверхностью и объемом пор. Увеличение удельной поверхности носителя, как мы наблюдаем

при сравнении образцов CZ-DPU и CZ-DPU-MW, вероятно, приводит к увеличению числа доступных активных центров катализатора, где протекает реакция.

Тем не менее, при сравнении результатов, полученных с использованием носителей CZ-DPU и CZ-DPU-MW с результатами на катализаторе 1%Pt/CZ становится очевидным преимущество последнего, несмотря на то что S<sub>БЭТ</sub> носителя CZ в 2 и более раз меньше. Вероятно, данный результат связан с размером пор, наблюдаемом для этих образцов. Ранее было отмечено, что носители CZ-DPU обладают порами, размер которых варьируется в узком диапазоне и составляет 0,8 - 2 нм, в то время как средний размер пор подложки CZ составляет 1,5 - 100 нм, вследствие чего мы может столкнуться с диффузными затруднениями в ходе гидрирования, ввиду которых часть субстрата не имеет доступа к активным центрам, если они расположены в микро- и мезопорах малого диаметра. Рассчитав приблизительную длину молекул субстратов (Рисунок 37), становится очевидно, что мы имеем дело с затруднённой адсорбцией молекул субстрата в узких порах.



Рисунок 37. Приблизительный расчет размеров молекул субстратов

Таким образом, было установлено, что результат гидрирования может во многом зависеть не только от площади удельной поверхности носителя, но и от размеров пор, поскольку наличие пор малых размеров может стать дополнительным препятствием на пути адсорбции субстрата.

#### 3.3.2. Селективное восстановление нитросоединений

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

На полученном нами катализаторе 1%Pt/CZ при комнатной температуре и атмосферном давлении гидрирование нитробензола протекает с количественным выходом анилина за 2 ч. Селективное гидрирование м- и п-динитробензола позволило получить соответствующие диамины с выходом более 99% за 3 ч. При использовании м-нитроацетофенона в качестве субстрата продукт селективного гидрирования нитрогруппы – м-аминоацетофенон – был получен через 2 часа после начала реакции, а результат восстановления обеих функциональных групп – 1-(3-аминофенил)этанол – через 5 часов. Стоит отметить, что во всех случаях удалось избежать гидрирования бензольного кольца благодаря проведению реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении. Все результаты гидрирования ароматических замещенных нитросоединений представлены в Таблице 13.

Таблица 13. Гидрирование ароматических нитросоединений с различными заместителями на катализаторе 1% Pt/CZ

N⁰	Субстрат	Продукт	Время реакции, ч	Выход, %
1	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	2	> 99
2	HO NO <sub>2</sub>	HO NH2	2	> 99
3	O NO <sub>2</sub>	OH NH <sub>2</sub>	5	> 99
4	O <sub>2</sub> N NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> N NH <sub>2</sub>	3	> 99
5*	NO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3	> 99

Условия реакции: T = 20 °C, P = 0.1 МПа, растворитель – EtOH; \* растворитель - THF

Таким образом, была продемонстрирована возможность селективного превращения ароматических замещенных нитросоединений в соответствующие амины при комнатной температуре и атмосферном давлении. Также было показано, что катализатор 1%Pt/CZ

универсален для селективного гидрирования не только широко ряда альдегидов и кетонов, но и соединений, содержащих нитрогруппу.

#### 3.4. Предполагаемая схема реакции

Полученные результаты гидрирования карбонильных и нитросоединений на платиносодержащих катализаторах, нанесенных на различные церий-циркониевые подложки, а также на индивидуальные оксиды церия и циркония и другие коммерческие носители, позволили сделать предположение о схеме протекания реакций на поверхности катализатора.

Исследования активности катализаторов 1%Pt/ZrO<sub>2</sub> и 1%Pt/SiO<sub>2</sub>, нанесенных на невосстанавливаемые оксиды показали наличие конверсии субстратов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поскольку на данных каталитических системах носители инертны и не могут принимать участие в реакции, вероятно, гидрирование протекает на металлических центрах Pt.

Конверсия субстратов на образцах на базе восстанавливаемых оксида церия и церийсодержащих подложек была значительно выше конверсии на катализаторах, нанесенных на невосстанавливаемые оксиды. В связи с этим можно предположить, что оксид церия предоставляет дополнительные места для адсорбции субстрата. При этом, увеличение селективности образования целевого ненасыщенного спирта в реакции гидрирования коричного альдегида при увеличении доли CeO<sub>2</sub> в используемом носителе свидетельствует о селективной адсорбции карбонильной группы на поверхности носителя. Роль активных центров на оксиде церия, вероятно, играют кислородные вакансии Ce<sup>3+</sup> («электронные дефекты»), образующиеся в области контакта с нанесенной платиной в ходе спилловера водорода.

Значительное превосходство активности катализаторов, нанесенных на церийциркониевые подложки, над катализаторами на базе индивидуального оксида церия говорит о благоприятном влиянии добавления небольших количеств оксида циркония к CeO<sub>2</sub>. Ввиду того, что носитель CZ представляет собой смесь двух фаз CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, а не твердый раствор, можно предположить, что оксид циркония предоставляет дополнительные места для адсорбции карбонильной и нитро-группы субстратов ввиду образования «геометрических дефектов» на границе раздела фаз оксидов церия и циркония.



Рисунок 38. Предполагаемая схема реакции гидрирования карбонильных соединений на катализаторе 1%Pt/CZ

Атомарный водород, образующийся в ходе низкотемпературного спилловера водорода («активный» водород), вероятно, принимает участие как в образовании кислородных вакансий носителя (Ce<sup>3+)</sup>, так и непосредственно в восстановлении карбонильной и нитрогруппы.

### Выводы

1. Были синтезированы серии новых наноструктурированных каталитических систем Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с варьированием содержания платины от 0,025%масс. до 1%масс.;

2. Впервые было обнаружено явление низкотемпературного спилловера водорода на полученных каталитических системах вследствие миграции хемосорбированного атомарного водорода с металла на носитель, сопровождающееся поглощением H<sub>2</sub> в области температур от - 50 до 25 °C в количестве, более чем в 15 раз превышающем содержание Pt;

3. Впервые была продемонстрирована высокая активность и селективность катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в низкотемпературных процессах гидрирования более чем 20 карбонильных и нитросоединений и соответствующие спирты, а также амины, были получены с количественными выходами при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода;

4. Впервые была продемонстрирована активность катализатора 1%Pt/CZ при отрицательных температурах (от 0 до -15 °C) и атмосферном давлении H<sub>2</sub> в реакциях гидрирования алифатических и α,β-ненасыщенных альдегидов;

5. Впервые показана высокая активность и селективность катализаторов с ультранизким содержанием платины (0,025-0,25% масс.) в реакциях гидрирования карбонильных соединений в мягких условиях: при температуре 20 – 80 °C и давлении 0,5 МПа.

## Список литературы

- Ide M.S., Hao B., Neurock M., Davis R.J. Mechanistic insights on the hydrogenation of α,βunsaturated ketones and aldehydes to unsaturated alcohols over metal catalysts // ACS Catalysis.
   - 2012. - Vol. 2. - № 4. - P. 671–683.
- Fleischer S., Zhou S., Junge K., Beller M. General and Highly Efficient Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes, Ketones, and α,β-Unsaturated Aldehydes // Angewandte Chemie. - 2013. – Vol. 125. – № 19. – P. 5224–5228.
- Bai S., Bu L., Shao Q., Zhu X., Huang X. Multicomponent Pt-Based Zigzag Nanowires as Selectivity Controllers for Selective Hydrogenation Reactions // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 140. – № 27. – P. 8384–8387.
- Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice // Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York. – 1998.
- Du J., Xu G., Lin H., Wang G., Tao M., Zhang W. Highly efficient reduction of carbonyls, azides, and benzyl halides by NaBH 4 in water catalyzed by PANF-immobilized quaternary ammonium salts // Green Chem. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 18. – № 9. – P. 2726–2735.
- Wang J., Yuan Z., Nie R., Hou Z., Zheng X. Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2010. Vol. 49. № 10. P. 4664–4669.
- Kostas I.D., Antonopoulou G., Potamitis C., Raptopoulou C.P., Psycharis V. Platinum complexes with a methoxy-amino phosphine or a nitrogen-containing bis(phosphine) ligand. Synthesis, characterization and application to hydrogenation of trans-cinnamaldehyde // Journal of Organometallic Chemistry. Elsevier B.V, - 2017. - Vol. 828. - P. 133-141.
- Kathó Á., Szatmári I., Papp G., Joó F. Effect of 2-propanol on the transfer hydrogenation of aldehydes by aqueous sodium formate using a rhodium(i)-sulfonated triphenylphosphine catalyst // Chimia. 2015. Vol. 69. № 6. Р. 339–344.
- Hohloch S., Suntrup L., Sarkar B. Arene-ruthenium(II) and -iridium(III) complexes with "click"based pyridyl-triazoles, bis-triazoles, and chelating abnormal carbenes: Applications in catalytic transfer hydrogenation of nitrobenzene // Organometallics. – 2013.
- 10. Sun J., Han Y., Fu H., Qu X., Xu Z., Zheng S. Au@Pd/TiO2with atomically dispersed Pd as highly active catalyst for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol // Chemical Engineering

Journal. Elsevier B.V., - 2017. - Vol. 313. - P. 1-9.

- Xu Z.R., Luo J.L., Chuang K.T. The study of Au/MoS2 anode catalyst for solid oxide fuel cell (SOFC) using H2S-containing syngas fuel // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 188. – № 2. – P. 458–462.
- Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Trenikhin M. V., Nizovskii A.I., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A. V., Likholobov V.A. Liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde over Pd-Ru/C catalysts: Synergistic effect between supported metals // Catalysis Today. Elsevier B.V., - 2017. - Vol. 279. - P. 2-9.
- Perret N., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. Selective hydrogenation of benzaldehyde to benzyl alcohol over Au/Al 2O3 // Catalysis Communications. Elsevier B.V., 2011. Vol. 16. № 1. P. 159–164.
- Bhanushali J.T., Kainthla I., Keri R.S., Nagaraja B.M. Catalytic Hydrogenation of Benzaldehyde for Selective Synthesis of Benzyl Alcohol: A Review // ChemistrySelect. – 2016. – Vol. 1. – № 13. – P. 3839–3853.
- Saadi A., Merabti R., Rassoul Z., Bettahar M.M. Benzaldehyde hydrogenation over supported nickel catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. Vol. 253. № 1–2. P. 79–85.
- Haddad N., Saadi A., Löfberg A., Vannier R.N., Bordes-Richard E., Rabia C. Benzaldehyde reduction over Cu-Al-O bimetallic oxide catalyst. Influence of pH during hydrothermal synthesis on the structural and catalytic properties // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Elsevier B.V., - 2015. – Vol. 396. – P. 207–215.
- Kong X., Chen L. Chemoselective hydrogenation of aromatic aldehydes over SiO2 modified Co/γ-Al2O3 // Applied Catalysis A: General. Elsevier B.V., – 2014. – Vol. 476. – P. 34–38.
- Proto A., Cucciniello R., Genga A., Capacchione C. A study on the catalytic hydrogenation of aldehydes using mayenite as active support for palladium // Catalysis Communications. Elsevier B.V., - 2015. - Vol. 68. - P. 41-45.
- Pan H., Li X., Yu Y., Li J., Hu J., Guan Y., Wu P. Pt nanoparticles entrapped in mesoporous metal-organic frameworks MIL-101 as an efficient catalyst for liquid-phase hydrogenation of benzaldehydes and nitrobenzenes // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Elsevier B.V., 2015. Vol. 399. P. 1–9.
- 20. Li X., Shen Y., Song L., Wang H., Wu H., Liu Y., Wu P. Efficient hydrogenation of

benzaldehydes over mesopolymer-entrapped pt nanoparticles in water // Chemistry - An Asian Journal. – 2009. – Vol. 4. –  $N_{2}$  5. – P. 699–706.

- Li X., Zheng W., Pan H., Yu Y., Chen L., Wu P. Pt nanoparticles supported on highly dispersed TiO2coated on SBA-15 as an efficient and recyclable catalyst for liquid-phase hydrogenation // Journal of Catalysis. – 2013. – Vol. 300. – P. 9–19.
- 22. Eisenacher M., Beschnitt S., Hölderich W. Novel route to a fruitful mixture of terpene fragrances in particular phellandrene starting from natural feedstock geraniol using weak acidic boron based catalyst // Catalysis Communications. Elsevier B.V., 2012. Vol. 26. P. 214–217.
- 23. Bailón-García E., Maldonado-Hódar F.J., Pérez-Cadenas A.F., Carrasco-Marín F. Catalysts supported on carbon materials for the selective hydrogenation of citral // Catalysts. 2013. Vol. 3. № 4. P. 853–877.
- Asedegbega-Nieto E., Bachiller-Baeza B., Guerrero-Ruíz A., Rodríguez-Ramos I. Modification of catalytic properties over carbon supported Ru-Cu and Ni-Cu bimetallics: II. Paracetamol hydrogenation and n-hexane conversion // Applied Catalysis A: General. 2006. Vol. 303. № 1. P. 88–95.
- Mäki-Arvela P., Tiainen L.P., Neyestanaki A.K., Sjöholm R., Rantakylä T.K., Laine E., Salmi T., Murzin D.Y. Liquid phase hydrogenation of citral: Suppression of side reactions // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 237. – № 1–2. – P. 181–200.
- 26. ANANTHAN S.A., SURESH R., GIRIBABU K., MANIGANDAN R., Narayanan V. TiO 2 Supported Pt Based Bimetallic Nanocatalysts for Selective Hydrogenation of Citral TiO 2 Supported Pt Based Bimetallic Nanocatalysts for Selective Hydrogenation of Citral Selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes to their corresponding // Chemical Science Transactions. – 2013. – № June 2014.
- 27. Vicente A., Lafaye G., Especel C., Marécot P., Williams C.T. The relationship between the structural properties of bimetallic Pd-Sn/SiO2 catalysts and their performance for selective citral hydrogenation // Journal of Catalysis. 2011. Vol. 283. № 2. P. 133–142.
- Mukherjee S., Vannice M.A. Solvent effects in liquid-phase reactions. I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO2 and evaluation of mass transfer effects // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 243. № 1. P. 108–130.
- Reyes P., Rojas H. Hydrogenation of citral over pt and pt-fe/sio2 catalysts // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2006. – Vol. 88. – № 2. – P. 363–369.

- 30. Qu P.F., Chen J.G., Song Y.H., Liu Z.T., Liu Z.W., Li Y., Lu J., Jiang J. Effect of Fe(III) on hydrogenation of citral over Pt supported multiwalled carbon nanotube // Catalysis Communications. Elsevier B.V., - 2015. - Vol. 68. - № 3. - P. 105–109.
- Stassi J.P., Rodríguez V.I., Yañez M.J., de Miguel S.R., Zgolicz P.D. Selective Hydrogenation of Citral with Carbon Nanotubes Supported Bimetallic Catalysts Prepared by Deposition–Reduction in Liquid Phase and Conventional Impregnation Methods // Catalysis Letters. Springer US, – 2017. – Vol. 147. – № 8. – P. 1903–1921.
- 32. Krishna R., Ramakrishna C., Soni K., Gopi T., Swetha G., Saini B., Shekar S.C. Effect of Alkali Carbonate/Bicarbonate on Citral Hydrogenation over Pd/Carbon Molecular Sieves Catalysts in Aqueous Media // Modern Research in Catalysis. – 2016. – Vol. 05. – № 01. – P. 1–10.
- 33. Salminen E., Virtanen P., Kordás K., Mikkola J.P. Alkaline modifiers as performance boosters in citral hydrogenation over supported ionic liquid catalysts (SILCAs) // Catalysis Today. Elsevier B.V., 2012. Vol. 196. № 1. P. 126-131.
- Eilerman R.G. Cinnamic Acid, Cinnamaldehyde, and Cinnamyl Alcohol // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., – 2000. – P. 1–9.
- 35. Yuan K., Song T., Wang D., Zhang X., Gao X., Zou Y., Dong H., Tang Z., Hu W. Effective and Selective Catalysts for Cinnamaldehyde Hydrogenation: Hydrophobic Hybrids of Metal–Organic Frameworks, Metal Nanoparticles, and Micro- and Mesoporous Polymers // Angewandte Chemie International Edition. 2018. Vol. 57. № 20. P. 5708–5713.
- Wang X., Liang X., Geng P., Li Q. Recent Advances in Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Supported Metal-Based Catalysts // ACS Catalysis. – 2020. – P. 2395– 2412.
- 37. Shu Y., Chen T., Chan H.C., Xie L., Gao Q. Chemoselective Hydrogenation of Cinnamaldehyde on Iron-Oxide Modified Pt/MoO 3−y Catalysts // Chemistry An Asian Journal. 2018. Vol. 13. № 23. P. 3737–3744.
- 38. Li B., Zeng H.C. Formation Combined with Intercalation of Ni and Its Alloy Nanoparticles within Mesoporous Silica for Robust Catalytic Reactions // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – № 35. – P. 29435–29447.
- 39. Xie R., Fan G., Ma Q., Yang L., Li F. Facile synthesis and enhanced catalytic performance of graphene-supported Ni nanocatalyst from a layered double hydroxide-based composite precursor

// Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – № 21. – P. 7880–7889.

- 40. Mohire S.S., Yadav G.D. Selective Synthesis of Hydrocinnamaldehyde over Bimetallic Ni-Cu Nanocatalyst Supported on Graphene Oxide // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2018. Vol. 57. № 28. P. 9083–9093.
- 41. Ceatra L., Pârvulescu O.C., Rodríguez Ramos I., Dobre T. Preparation, Characterization, and Testing of a Carbon-Supported Catalyst Obtained by Slow Pyrolysis of Nickel Salt Impregnated Vegetal Material // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2016. Vol. 55. № 6. P. 1491–1502.
- 42. Dragoi B., Mazilu I., Chirieac A., Ciotonea C., Ungureanu A., Marceau E., Dumitriu E., Royer S. Highly dispersed copper (oxide) nanoparticles prepared on SBA-15 partially occluded with the P123 surfactant: Toward the design of active hydrogenation catalysts // Catalysis Science and Technology. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7. № 22. P. 5376–5385.
- Zhang Y., Zhang S., Pan X., Bao M., Huang J., Shen W. Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol over Au Catalysts: Influence of the Oxide-Supports // Catalysis Letters. Springer US, -2017. Vol. 147. № 1. P. 102–109.
- 44. Bakuru V.R., Kalidindi S.B. Synergistic Hydrogenation over Palladium through the Assembly of MIL-101(Fe) MOF over Palladium Nanocubes // Chemistry A European Journal. 2017. Vol. 23. № 65. P. 16456–16459.
- 45. Nagpure A.S., Gurrala L., Gogoi P., Chilukuri S. V. Hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over Pd nanoparticles deposited on nitrogen-doped mesoporous carbon // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6. № 50. P. 44333-44340.
- 46. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability // Journal of the American Chemical Society. 2008. Vol. 130. № 42. P. 13850–13851.
- Jiang F., Cai J., Liu B., Xu Y., Liu X. Particle size effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported palladium catalysts // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, - 2016. - Vol. 6. - № 79. - P. 75541-75551.
- 48. Chang S., Meng S., Fu X., Zhang S., Zheng X., Chen S. Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Hydrocinnamyl Alcohol on Pt/Graphite Catalyst // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. № 7. P. 2018–2023.
- 49. Song S., Liu X., Li J., Pan J., Wang F., Xing Y., Wang X., Liu X., Zhang H. Confining the

Nucleation of Pt to In Situ Form (Pt-Enriched Cage)@CeO2 Core@Shell Nanostructure as Excellent Catalysts for Hydrogenation Reactions // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29. – № 28. – P. 1–7.

- Seth J., Nepak D., Chaudhari V.R., Prasad B.L.V. Preparation of MgO supported platinum nanoparticle catalyst using toluene dispersed platinum sol // Applied Surface Science. Elsevier B.V., - 2017. - Vol. 418. - P. 87-91.
- 51. Xue Y., Xin H., Xie W., Wu P., Li X. Pt nanoparticles supported on YCoxFe1-xO3 perovskite oxides: Highly efficient catalysts for liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde // Chemical Communications. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 55. № 23. P. 3363–3366.
- 52. Wei S., Zhao Y., Fan G., Yang L., Li F. Structure-dependent selective hydrogenation of cinnamaldehyde over high-surface-area CeO 2 -ZrO 2 composites supported Pt nanoparticles // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., – 2017. – Vol. 322. – P. 234–245.
- Bhogeswararao S., Srinivas D. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/CeO2-ZrO2catalysts // Catalysis Letters. – 2010. – Vol. 140. – № 1–2. – P. 55–64.
- 54. Bhogeswararao S., Srinivas D. Intramolecular selective hydrogenation of cinnamaldehyde over CeO 2-ZrO 2-supported Pt catalysts // Journal of Catalysis. 2012. Vol. 285. № 1. P. 31–40.
- 55. Leng F., Gerber I.C., Axet M.R., Serp P. Selectivity shifts in hydrogenation of cinnamaldehyde on electron-deficient ruthenium nanoparticles // Comptes Rendus Chimie. Elsevier Ltd, 2018.
   Vol. 21. № 3–4. P. 346–353.
- Hao C.H., Guo X.N., Pan Y.T., Chen S., Jiao Z.F., Yang H., Guo X.Y. Visible-Light-Driven Selective Photocatalytic Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Au/SiC Catalysts // Journal of the American Chemical Society. – 2016.
- 57. Lazar A., Silpa S., Vinod C.P., Singh A.P. A heterogeneous route for transfer hydrogenation reactions of ketones using Ru(II)Cymene complex over modified benzene-organosilica (PMOB)
   // Molecular Catalysis. Elsevier B.V., 2017. Vol. 440. P. 66–74.
- 58. Santori G.F., Moglioni A.G., Vetere V., Iglesias G.Y.M., Casella M.L., Ferretti O.A. Hydrogenation of aromatic ketones with Pt- and Sn-modified Pt catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 269. – № 1–2. – P. 215–223.
- 59. Bertero N.M., Trasarti A.F., Apesteguía C.R., Marchi A.J. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO2: A comprehensive study of the phenomenon //

Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 394. – № 1–2. – P. 228–238.

- Casagrande M., Storaro L., Talon A., Lenarda M., Frattini R., Rodríguez-Castellón E., Maireles-Torres P. Liquid phase acetophenone hydrogenation on Ru/Cr/B catalysts supported on silica // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – Vol. 188. – № 1–2. – P. 133–139.
- Gao F., Allian A.D., Zhang H., Cheng S., Garland M. Chemical and kinetic study of acetophenone hydrogenation over Pt/Al2O3: Application of BTEM and other multivariate techniques to quantitative on-line FTIR measurements // Journal of Catalysis. – 2006. – Vol. 241. – № 1. – P. 189–199.
- Kannapu H.P.R., Suh Y.W., Narani A., Vaddeboina V., Burri D.R., Kamaraju Seetha R.R. One-pot synthesis of ethylbenzene/1-phenylethanol and γ-butyrolactone from simultaneous acetophenone hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation over copper based catalysts: Effects of the support // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7. № 56. P. 35346–35356.
- 63. Langer R., Iron M.A., Konstantinovski L., Diskin-Posner Y., Leitus G., Ben-David Y., Milstein D. Iron borohydride pincer complexes for the efficient hydrogenation of ketones under mild, base-free conditions: Synthesis and mechanistic insight // Chemistry A European Journal. 2012. Vol. 18. № 23. P. 7196–7209.
- 64. Casey C.P., Guan H. An efficient and chemoselective iron catalyst for the hydrogenation of ketones // Journal of the American Chemical Society. 2007. Vol. 129. № 18. P. 5816–5817.
- Liu H., Lu G., Guo Y., Wang Y., Guo Y. Synthesis of mesoporous Pt/Al2O3catalysts with high catalytic performance for hydrogenation of acetophenone // Catalysis Communications. Elsevier B.V., 2009. Vol. 10. № 9. P. 1324–1329.
- 66. Chen C.S., Chen H.W., Cheng W.H. Study of selective hydrogenation of acetophenone on Pt/SiO2 // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 248. – № 1–2. – P. 117–128.
- 67. Chen M., Maeda N., Baiker A., Huang J. Molecular insight into Pt-catalyzed chemoselective hydrogenation of an aromatic ketone by in situ modulation-excitation IR spectroscopy // ACS Catalysis. – 2012. – Vol. 2. – № 9. – P. 2007–2013.
- 68. Yoshida H., Onodera Y., Fujita S.I., Kawamori H., Arai M. Solvent effects in heterogeneous selective hydrogenation of acetophenone: Differences between Rh/C and Rh/Al2O3 catalysts and the superiority of water as a functional solvent // Green Chemistry. Royal Society of Chemistry,

– 2015. – Vol. 17. – № 3. – P. 1877–1883.

- Menegazzo F., Ghedini E., Signoretto M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) production from real biomasses // Molecules. 2018. Vol. 23. № 9. P. 1–18.
- 70. Tang X., Wei J., Ding N., Sun Y., Zeng X., Hu L., Liu S., Lei T., Lin L. Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 77. № July 2016. P. 287–296.
- 71. Zhang J., Wang T., Tang X., Peng L., Wei J., Lin L. Methods in the synthesis and conversion of 2,5-bis-(hydroxylmethyl)furan from bio-derived 5-hydroxymethylfurfural and its great potential in polymerization // BioResources. 2019. Vol. 13. № 3. P. 7137–7154.
- Pasini T., Solinas G., Zanotti V., Albonetti S., Cavani F., Vaccari A., Mazzanti A., Ranieri S., Mazzoni R. Substrate and product role in the Shvo's catalyzed selective hydrogenation of the platform bio-based chemical 5-hydroxymethylfurfural // Dalton Transactions. 2014. Vol. 43. № 26. P. 10224–10234.
- 73. Yu L., He L., Chen J., Zheng J., Ye L., Lin H., Yuan Y. Robust and recyclable nonprecious bimetallic nanoparticles on carbon nanotubes for the hydrogenation and hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural // ChemCatChem. 2015. Vol. 7. № 11. P. 1701–1707.
- Cao Q., Liang W., Guan J., Wang L., Qu Q., Zhang X., Wang X., Mu X. Catalytic synthesis of 2,5-bis-methoxymethylfuran: A promising cetane number improver for diesel // Applied Catalysis A: General. Elsevier B.V., 2014. Vol. 481. P. 49–53.
- Kong X., Zhu Y., Zheng H., Dong F., Zhu Y., Li Y.W. Switchable synthesis of 2,5-dimethylfuran and 2,5-dihydroxymethyltetrahydrofuran from 5-hydroxymethylfurfural over Raney Ni catalyst // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4. № 105. P. 60467–60472.
- 76. Yao S., Wang X., Jiang Y., Wu F., Chen X., Mu X. One-step conversion of biomass-derived 5hydroxymethylfurfural to 1,2,6-hexanetriol over ni-co-al mixed oxide catalysts under mild conditions // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2014. – Vol. 2. – № 2. – P. 173– 180.
- Ohyama J., Esaki A., Yamamoto Y., Arai S., Satsuma A. Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters // RSC Advances. 2013. Vol. 3. № 4. P. 1033–1036.
- 78. Han J., Kim Y.H., Jang H.S., Hwang S.Y., Jegal J., Kim J.W., Lee Y.S. Heterogeneous zirconia-

supported ruthenium catalyst for highly selective hydrogenation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to 2,5-bis(hydroxymethyl)furans in various: N -alcohol solvents // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, -2016. – Vol. 6. – N $_{2}$  96. – P. 93394–93397.

- Wang T., Zhang J., Xie W., Tang Y., Guo D., Ni Y. Catalytic transfer hydrogenation of biobased HMF to 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan over Ru/Co3O4 // Catalysts. 2017. Vol. 7. № 3. P. 1–8.
- 80. Fulignati S., Antonetti C., Licursi D., Pieraccioni M., Wilbers E., Heeres H.J., Raspolli Galletti A.M. Insight into the hydrogenation of pure and crude HMF to furan diols using Ru/C as catalyst // Applied Catalysis A: General. Elsevier, 2019. Vol. 578. № March. P. 122–133.
- Chatterjee M., Ishizaka T., Kawanami H. Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan using Pt/MCM-41 in an aqueous medium: A simple approach // Green Chemistry. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 16. № 11. P. 4734-4739.
- 82. Serna P., Boronat M., Corma A. Tuning the behavior of Au and Pt catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroaromatic compounds // Topics in Catalysis. 2011. Vol. 54. № 5–7. P. 439–446.
- 83. Zhu H.Z., Lu Y.M., Fan F.J., Yu S.H. Selective hydrogenation of nitroaromatics by ceria nanorods
  // Nanoscale. 2013. Vol. 5. № 16. P. 7219–7223.
- 84. Vilé G., Almora-Barrios N., López N., Pérez-Ramírez J. Structure and reactivity of supported hybrid platinum nanoparticles for the flow hydrogenation of functionalized nitroaromatics // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5. – № 6. – P. 3767–3778.
- 85. Benz M., van der Kraan A.M., Prins R. Reduction of aromatic nitrocompounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide hydroxide catalyst II. Activity, X-ray diffraction and Mossbauer study of the iron oxide hydroxide catalyst // Applied Catalysis A-General. 1998. Vol. 172. № 1. P. 149–157.
- Shimizu K. ichi, Miyamoto Y., Satsuma A. Size- and support-dependent silver cluster catalysis for chemoselective hydrogenation of nitroaromatics // Journal of Catalysis. Elsevier Inc., 2010.
  Vol. 270. № 1. P. 86–94.
- 87. Lu Y.M., Zhu H.Z., Li W.G., Hu B., Yu S.H. Size-controllable palladium nanoparticles immobilized on carbon nanospheres for nitroaromatic hydrogenation // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – № 11. – P. 3783–3788.
- 88. Corma A., Serna P., Concepción P., Calvino J.J. Transforming nonselective into chemoselective

metal catalysts for the hydrogenation of substituted nitroaromatics // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130. – № 27. – P. 8748–8753.

- 89. Qin L., Zeng Z., Zeng G., Lai C., Duan A., Xiao R., Huang D., Fu Y., Yi H., Li B., Liu X., Liu S., Zhang M., Jiang D. Cooperative catalytic performance of bimetallic Ni-Au nanocatalyst for highly efficient hydrogenation of nitroaromatics and corresponding mechanism insight // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier, 2019. Vol. 259. № July. P. 118035.
- 90. Jiang Y., Suo H., Zhang D., Li X., Sun Y., Ren B., Zhang W. An efficient method for reduction of nitroaromatic compounds to the corresponding aromatic amines with NH 2 NH 2 · H 2 O catalysed by H 2 O 2 -treated activated carbon. 2017. Vol. 41. № 1. P. 509–512.
- Chen T., Li D., Jiang H., Xiong C. High-performance Pd nanoalloy on functionalized activated carbon for the hydrogenation of nitroaromatic compounds // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., - 2015. - Vol. 259. - P. 161–169.
- 92. Sharif M.J., Maity P., Yamazoe S., Tsukuda T. Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal iridium nanoparticles // Chemistry Letters. 2013. Vol. 42. № 9. P. 1023–1025.
- 93. Venezia A.M., La Parola V., Liotta L.F. Structural and surface properties of heterogeneous catalysts: Nature of the oxide carrier and supported particle size effects // Catalysis Today. Elsevier B.V., 2017. Vol. 285. P. 114-124.
- 94. Bond G.C. Supported metal catalysts: Some unsolved problems // Chemical Society Reviews. –
  1991. Vol. 20. № 4. P. 441–475.
- 95. Su J., Chen J.S. Synthetic porous materials applied in hydrogenation reactions // Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 237. P. 246–259.
- 96. Wei S., Zhao Y., Fan G., Yang L., Li F. Structure-dependent selective hydrogenation of cinnamaldehyde over high-surface-area CeO 2 -ZrO 2 composites supported Pt nanoparticles // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 322. – P. 234–245.
- 97. Ilieva L., Tabakova T., Pantaleo G., Ivanov I., Zanella R., Paneva D., Velinov N., Sobczak J.W., Lisowski W., Avdeev G., Venezia A.M. Nano-gold catalysts on Fe-modified ceria for pure hydrogen production via WGS and PROX: Effect of preparation method and Fe-doping on the structural and catalytic properties // Applied Catalysis A: General. Elsevier B.V., – 2013. – Vol. 467. – P. 76–90.
- 98. Kennedy G., Baker L.R., Somorjai G.A. Selective amplification of C=O bond hydrogenation on Pt/TiO2: Catalytic reaction and sum-frequency generation vibrational spectroscopy studies of

crotonaldehyde hydrogenation // Angewandte Chemie - International Edition. – 2014. – Vol. 53. – № 13. – P. 3405–3408.

- 99. Nishiyama H., Takeuchi J., Hayase H., Saito N., Inoue Y. Remarkable support effects of gallium compounds on the activity and selectivity of Ru metal catalyst for liquid-phase citral hydrogenation // Chemistry Letters. 2008. Vol. 37. № 12. P. 1256–1257.
- 100. Wang M.M., He L., Liu Y.M., Cao Y., He H.Y., Fan K.N. Gold supported on mesostructured ceria as an efficient catalyst for the chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds in neat water // Green Chemistry. 2011. Vol. 13. № 3. P. 602–607.
- 101. Choi M., Yook S., Kim H. Hydrogen Spillover in Encapsulated Metal Catalysts: New Opportunities for Designing Advanced Hydroprocessing Catalysts // ChemCatChem. – 2015. – Vol. 7. – № 7. – P. 1048–1057.
- 102. Liang Q., Wu X., Wu X., Weng D. Role of surface area in oxygen storage capacity of ceriazirconia as soot combustion catalyst // Catalysis Letters. – 2007. – Vol. 119. – № 3–4. – P. 265– 270.
- 103. Grabchenko M. V., Mikheeva N.N., Mamontov G. V., Salaev M.A., Liotta L.F., Vodyankina O. V. Ag/CeO2 Composites for Catalytic Abatement of CO, Soot and VOCs // Catalysts. 2018. Vol. 8. № 7. P. 285.
- Jang W.-J., Kim H.-M., Shim J.-O., Yoo S.-Y., Jeon K.-W., Na H.-S., Lee Y.-L., Jeong D.-W., Bae J.W., Nah I.W., Roh H.-S. Key properties of Ni–MgO–CeO 2, Ni–MgO–ZrO 2, and Ni–MgO–Ce (1-x) Zr (x) O 2 catalysts for the reforming of methane with carbon dioxide // Green Chemistry. 2018. Vol. 20. № 7. P. 1621–1633.
- 105. Xiao G., Li S., Li H., Chen L. Synthesis of doped ceria with mesoporous flowerlike morphology and its catalytic performance for CO oxidation // Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier Inc., – 2009. – Vol. 120. – № 3. – P. 426–431.
- 106. Lan H., Zeng J., Zhang B., Jiang Y. CeO 2 promoting allyl alcohol synthesis from glycerol direct conversion over MoFe/CeO 2 oxide catalysts: morphology and particle sizes dependent // Research on Chemical Intermediates. Springer Netherlands, 2019. Vol. 45. № 3. P. 1565–1580.
- 107. Barroso-Bogeat A., Núñez-Pérez B., Blanco G., Pintado J.M., Hernández-Garrido J.C., Calvino J.J. Surface and redox characterization of new nanostructured ZrO 2 @CeO 2 systems with potential catalytic applications // Surface and Interface Analysis. 2018. Vol. 50. № 11. P.

1025–1029.

- Kapoor M.P., Raj A., Matsumura Y. Methanol decomposition over palladium supported mesoporous CeO2-ZrO2 mixed oxides // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – Vol. 44–45. – P. 565–572.
- 109. Rodriguez J.A., Grinter D.C., Liu Z., Palomino R.M., Senanayake S.D. Ceria-based model catalysts: Fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift, CO2 hydrogenation, and methane and alcohol reforming // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46. – № 7. – P. 1824–1841.
- Brayner R., Coradin T., Fiévet F. Nanomaterials: A Danger or a Promise? Chapter 12. Cerium Oxide Nanoparticles: Structure, Applications, Reactivity, and Eco-Toxicology // Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective / ed. Brayner R., Fiévet F., Coradin T. London: Springer London, 2013. 307-333 p.
- Prins R. Hydrogen spillover. Facts and fiction // Chemical Reviews. 2012. Vol. 112. № 5. –
   P. 2714–2738.
- 112. Ahmed F., Alam M.K., Muira R., Suzuki A., Tsuboi H., Hatakeyama N., Endou A., Takaba H., Kubo M., Miyamoto A. Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on Pt/CeO 2 catalyst in the hydrogen spillover process: A quantum chemical molecular dynamics study // Applied Surface Science. Elsevier B.V., 2010. Vol. 256. № 24. P. 7643–7652.
- 113. Sharma V., Crozier P.A., Sharma R., Adams J.B. Direct observation of hydrogen spillover in Niloaded Pr-doped ceria // Catalysis Today. Elsevier B.V., – 2012. – Vol. 180. – № 1. – P. 2–8.
- 114. Reddy B.M., Rao K.N., Reddy G.K. Controlled hydrogenation of acetophenone over Pt/CeO2-MOx(M = Si, Ti, Al, and Zr) catalysts // Catalysis Letters. 2009. Vol. 131. № 1–2. P. 328–336.
- 115. Pischetola C., Collado L., Keane M.A., Cárdenas-Lizana F. Gas phase hydrogenation of furaldehydes via coupling with alcohol dehydrogenation over ceria supported Au-Cu // Molecules. – 2018. – Vol. 23. – № 11. – P. 1–16.
- 116. Liu K., Yan P., Jiang H., Xia Z., Xu Z., Bai S., Zhang Z.C. Silver initiated hydrogen spillover on anatase TiO2 creates active sites for selective hydrodeoxygenation of guaiacol // Journal of Catalysis. Elsevier Inc., – 2019. – Vol. 369. – P. 396–404.
- 117. Mao M., Lv H., Li Y., Yang Y., Zeng M., Li N., Zhao X. Metal Support Interaction in Pt Nanoparticles Partially Confined in the Mesopores of Microsized Mesoporous CeO2 for Highly

Efficient Purification of Volatile Organic Compounds // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 418–427.

- 118. Alayoglu S., An K., Melaet G., Chen S., Bernardi F., Wang L.W., Lindeman A.E., Musselwhite N., Guo J., Liu Z., Marcus M.A., Somorjai G.A. Pt-mediated reversible reduction and expansion of CeO2 in Pt nanoparticle/mesoporous CeO2 catalyst: In situ X-ray spectroscopy and diffraction studies under redox (H2 and O2) atmospheres // Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117. № 50. P. 26608–26616.
- 119. Yang X., Mueanngern Y., Baker Q.A., Baker L.R. Crotonaldehyde hydrogenation on platinumtitanium oxide and platinum-cerium oxide catalysts: Selective CO bond hydrogen requires platinum sites beyond the oxide-metal interface // Catalysis Science and Technology. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 6. – № 18. – P. 6824–6835.
- 120. Psofogiannakis G.M., Froudakis G.E. Fundamental studies and perceptions on the spillover mechanism for hydrogen storage // Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47. – № 28. – P. 7933–7943.
- 121. Peng Z., Li Z., Liu Y.-Q., Yan S., Tong J., Wang D., Ye Y., Li S. Supported Pd nanoclusters with enhanced hydrogen spillover for NO x removal via H 2 -SCR: the elimination of "volcano-type" behaviour // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – № 44. – P. 5958–5961.
- 122. Stuckert N.R., Wang L., Yang R.T. Characteristics of hydrogen storage by spillover on Pt-doped carbon and catalyst-bridged metal organic framework // Langmuir. 2010. Vol. 26. № 14. P. 11963–11971.
- 123. Qureshi M., Garcia-Esparza A.T., Jeantelot G., Ould-Chikh S., Aguilar-Tapia A., Hazemann J.L., Basset J.M., Loffreda D., Le Bahers T., Takanabe K. Catalytic consequences of ultrafine Pt clusters supported on SrTiO3 for photocatalytic overall water splitting // Journal of Catalysis. The Authors, - 2019. – Vol. 376. – P. 180–190.
- 124. Zhang H., Meng Y., Song G., Li F. Effect of Hydrogen Spillover to the Hydrogenation of Benzene over Pt/NaA Catalysts // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry. – 2016. – Vol. 46. – № 6. – P. 940–944.
- 125. Yang Y., Wang S., Jiang Y., Wu X., Xia C., Peng R., Lu Y. CO2 Activation and Reduction on Pt-CeO2-Based Catalysts // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 28. – P. 17092–17101.
- 126. Zhang S., Xia Z., Ni T., Zhang Z., Ma Y., Qu Y. Strong electronic metal-support interaction of

Pt/CeO2 enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature // Journal of Catalysis. Elsevier Inc., – 2018. – Vol. 359. – P. 101–111.

- 127. Wu Q., Ba J., Yan X., Bao J., Huang Z., Dou S., Dai D., Tang T., Luo W., Meng D. Insight of Ptsupport interaction in S-Pt/Ce0.7Zr0.3O2 by in situ Raman spectroscopy // Catalysis Communications. Elsevier, – 2017. – Vol. 98. – № April. – P. 34–37.
- 128. Kaya D., Singh D., Kincal S., Uner D. Facilitating role of Pd for hydrogen, oxygen and water adsorption/desorption processes from bulk CeO2 and CeO2/γ-Al2O3 // Catalysis Today. Elsevier, - 2019. – Vol. 323. – № February 2018. – P. 141–147.
- 129. Konda S.K., Chen A. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage
   // Materials Today. Elsevier Ltd., 2016. Vol. 19. № 2. P. 100–108.
- 130. Guo Y., Mei S., Yuan K., Wang D.J., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W. Low-Temperature CO2 Methanation over CeO2-Supported Ru Single Atoms, Nanoclusters, and Nanoparticles Competitively Tuned by Strong Metal-Support Interactions and H-Spillover Effect // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 7. – P. 6203–6215.
- 131. Liu M., Wu X., Liu S., Gao Y., Chen Z., Ma Y., Ran R., Weng D. Study of Ag/CeO2 catalysts for naphthalene oxidation: Balancing the oxygen availability and oxygen regeneration capacity // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier B.V., – 2017. – Vol. 219. – P. 231–240.
- 132. Lucci F.R., Marcinkowski M.D., Lawton T.J., Sykes E.C.H. H2 Activation and Spillover on Catalytically Relevant Pt-Cu Single Atom Alloys // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – № 43. – P. 24351–24357.
- 133. Ocsachoque M.A., Eugenio Russman J.I., Irigoyen B., Gazzoli D., González M.G. Experimental and theoretical study about sulfur deactivation of Ni/ CeO2 and Rh/CeO2 catalysts // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 172. – P. 69–76.
- 134. Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1972. Vol. 39. № 1. P. 163–184.
- 135. Wendt H., Spinacé E. V., Oliveira Neto A., Linardi M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development // Quimica Nova. – 2005. – Vol. 28. – № 6. – P. 1066–1075.
- 136. Acerbi N., Tsang S.C.E., Jones G., Golunski S., Collier P. Rationalization of interactions in precious metal/ceria catalysts using the d-band center model // Angewandte Chemie -

International Edition. – 2013. – Vol. 52. – № 30. – P. 7737–7741.

- 137. Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H., Nørskov J.. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1997. Vol. 115. № 3. P. 421–429.
- 138. Gluhoi A.C., Nieuwenhuys B.E. Structural and chemical promoter effects of alkali (earth) and cerium oxides in CO oxidation on supported gold // Catalysis Today. 2007. Vol. 122. № 3–4. P. 226–232.
- Ruppert A.M., Paryjczak T. Pt/ZrO2/TiO2 catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: Tuning the SMSI effect for optimum performance // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 320. – P. 80–90.
- 140. Zhang X., Wang Q., Zhang J., Wang J., Guo M., Chen S., Li C., Hu C., Xie Y. One step hydrothermal synthesis of CeO2-ZrO2 nanocomposites and investigation of the morphological evolution // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 109. – P. 89976–89984.
- 141. Alifanti M., Baps B., Blangenois N., Naud J., Grange P., Delmon B. Characterization of CeO 2
   -ZrO 2 Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol–Gel Preparation Methods // Chemistry of Materials. 2003. Vol. 15. № 2. P. 395–403.
- 142. Teng M., Luo L., Yang X. Synthesis of mesoporous Ce1-xZrxO2 (x = 0.2-0.5) and catalytic properties of CuO based catalysts // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol. 119. № 1–3. P. 158–164.
- 143. Norman A., Perrichon V. Magnetic susceptibility measurements applied to the study of the reversible hydrogen adsorption on high surface area CeO2-ZrO 2 mixed oxides in presence of precious metals // Physical Chemistry Chemical Physics. 2003. Vol. 5. № 16. P. 3557–3564.
- 144. Kirichenko O.A., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W., B. Delmon P.A.J.R.M.J.A.M.P.G., Poncelet G. Effect of coprecipitation conditions on the surface area, phase composition, and reducibility of CeO2-ZrO2-Y2O3 materials for automotive three-way catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Masson SAS, – 1998. – Vol. Volume 118. 411–420 p.
- 145. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. Vol. 87. Nº 9–10. P. 1051–1069.

- 146. Kashin A.S., Ananikov V.P. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Vol. 60. – № 12. – P. 2602–2607.
- 147. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – Vol. 8. – № 2. – P. 129–137.
- 148. Pacheco G., Zhao E., Garcia a., Sklyarov a., Fripiat J.J. Mesoporous zirconia obtained with anionic templates // Chemical Communications. 1997. Vol. 12. № 5. P. 491–492.
- 149. D'Souza L., Suchopar A., Zhu K., Balyozova D., Devadas M., Richards R.M. Preparation of thermally stable high surface area mesoporous tetragonal ZrO2 and Pt/ZrO2: An active hydrogenation catalyst // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – Vol. 88. – № 1–3. – P. 22–30.
- 150. Daniel C. Surfactant-assisted Hydrothermal Synthesis of Ceria-Zirconia Nanostructured Materials for Catalytic Applications // IOSR Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 5. – № 1. – P. 23–29.
- 151. Zhang J., Yang H., Wang S., Liu W., Liu X., Guo J., Yang Y. Mesoporous CeO 2 nanoparticles assembled by hollow nanostructures: Formation mechanism and enhanced catalytic properties // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, – 2014. – Vol. 16. – № 37. – P. 8777–8785.
- 152. Blin J., Flamant R., Su B. Synthesis of nanostructured mesoporous zirconia using CTMABr– ZrOCl 2· 8H 2 O systems: a kinetic study of synthesis mechanism // International journal of inorganic materials. – 2001. – Vol. 3. – P. 959–972.
- 153. Jia T., Min Z., Long F., Liu M., Fu F., Wang X., Sun G. Synthesis, characterization and thermal stability of CeO2 stabilized ZrO2 ultra fine nanoparticles via a sol-gel route // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2016. – Vol. 31. – № 6. – P. 1245–1249.
- 154. Rodríguez J.A., Fernández-García M. SYNTHESIS OF METAL-OXIDE NANOPARTICLES: LIQUID–SOLID TRANSFORMATIONS. – 2007. – № 1. 1–727 p.
- 155. Matsui, K.; Ohgai M. Effects of ZrOCl2 Concentration and Reaction Temperature on the Formation Process of Hydrous-Zirconia Fine Particles // J. Ceram. Soc. Jpn. 1999. Vol. 107. № 10. P. 949–954.
- 156. Feng B., Sugiyama I., Hojo H., Ohta H., Shibata N., Ikuhara Y. Atomic structures and oxygen dynamics of CeO2 grain boundaries // Scientific Reports. Nature Publishing Group, – 2016. – Vol. 6. – № February. – P. 1–7.

- 157. Arora G., Aidhy D.S. Segregation and binding energetics at grain boundaries in fluorite oxides // Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 5. № 8. P. 4026–4035.
- 158. Wang Z., Brouri D., Casale S., Delannoy L., Louis C. Exploration of the preparation of Cu/TiO2 catalysts by deposition–precipitation with urea for selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // Journal of Catalysis. 2016. Vol. 340. P. 95–106.
- 159. He G., Fan H., Wang Z. Enhanced optical properties of heterostructured ZnO/CeO2 nanocomposite fabricated by one-pot hydrothermal method: Fluorescence and ultraviolet absorption and visible light transparency // Optical Materials. Elsevier B.V., – 2014. – Vol. 38. – P. 145–153.
- 160. Abo-almaged H., Khattab R., Sadek H. Preparation and characterization of ZrO2/CeO2 ceramic composite synthesized by microwave combustion method // Oriental Journal of Chemistry. 2016. Vol. 32. № 1. P. 243–251.
- 161. Kostyukhin E.M. Synthesis of Magnetite Nanoparticles upon Microwave and Convection Heating
   // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. Vol. 92. № 12. P. 2399–2402.
- 162. Benito P., Herrero M., Barriga C., Labajos F.M., Rives V. Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis // Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 47. – № 12. – P. 5453–5463.
- 163. Blin J.L., Flamant R., Su B.L. Synthesis of nanostructured mesoporous zirconia using CTMABr-ZrOCl2·8H2O systems: A kinetic study of synthesis mechanism // International Journal of Inorganic Materials. – 2001.
- 164. Alothman Z.A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials // Materials. –
   2012. Vol. 5. № 12. P. 2874–2902.
- 165. Lykhach Y., Staudt T., Vorokhta M., Skála T., Johánek V., Prince K.C., Matolín V., Libuda J.
   Hydrogen spillover monitored by resonant photoemission spectroscopy // Journal of Catalysis.
   Elsevier Inc., 2012. Vol. 285. № 1. P. 6–9.
- 166. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Huerta M.V.M., Fierro J.L.G. The effect of CeO2on the surface and catalytic properties of Pt/CeO2-ZrO2catalysts for methane dry reforming // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Vol. 89. – № 1–2. – P. 149–159.
- 167. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Huerta M.V.M., Fierro J.L.G. Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 337.

– № 1. – Р. 86–96.

- 168. Xi K., Wang Y., Jiang K., Xie J., Zhou Y., Lu H. Support interaction of Pt/CeO2 and Pt/SiC catalysts prepared by nano platinum colloid deposition for CO oxidation // Journal of Rare Earths. Elsevier Ltd, 2019. № xxxx.
- 169. Vayssilov G.N., Lykhach Y., Migani A., Staudt T., Petrova G.P., Tsud N., Skála T., Bruix A., Illas F., Prince K.C., Matolín V., Neyman K.M., Libuda J. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles // Nature Materials. Nature Publishing Group, – 2011. – Vol. 10. – № 4. – P. 310–315.
- Abid M., Paul-Boncour V., Touroude R. Pt/CeO2 catalysts in crotonaldehyde hydrogenation: Selectivity, metal particle size and SMSI states // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 297. – № 1. – P. 48–59.
- 171. Franck Fajardie, Jean-François Tempere, Jean-Marie Manoli, Olivier Touret G.D.-M. Thermal stability of (0.15–0.35 wt%) rhodium on low-loaded ceria-supported rhodium catalysts // Catalysis Letters. – 1998. – Vol. 54. – P. 187–193.
- 172. Lykhach Y., Kozlov S.M., Skála T., Tovt A., Stetsovych V., Tsud N., Dvořák F., Johánek V., Neitzel A., Mysliveček J., Fabris S., Matolín V., Neyman K.M., Libuda J. Counting electrons on supported nanoparticles // Nature Materials. – 2016. – Vol. 15. – № 3. – P. 284–288.
- 173. Derevyannikova E.A., Kardash T.Y., Stadnichenko A.I., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. Structural Insight into Strong Pt-CeO 2 Interaction: From Single Pt Atoms to PtO x Clusters // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 2. – P. 1320–1334.
- 174. Köck E.M., Kogler M., Götsch T., Schlicker L., Bekheet M.F., Doran A., Gurlo A., Klötzer B., Petermüller B., Schildhammer D., Yigit N., Penner S. Surface chemistry of pure tetragonal ZrO2 and gas-phase dependence of the tetragonal-to-monoclinic ZrO2 transformation // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – № 14. – P. 4554–4570.
- 175. Ivanov A. V., Kustov L.M. Properties of surface acid sites of ZrO2 and SO4/ZrO2-based systems studied by diffuse-reflectance Fourier-transform IR spectroscopy: Adsorption of acetonitrile-d3 // Russian Chemical Bulletin. 2000. Vol. 49. № 1. P. 39–45.
- 176. Bazin P., Saur O., Lavalley J.C., Daturi M., Blanchard G. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO2: Characterisation and structural rearrangement of small Pt particles // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Vol. 7. – № 1. – P. 187–194.

- 177. Wang H., Liu J.X., Allard L.F., Lee S., Liu J., Li H., Wang J., Wang J., Oh S.H., Li W., Flytzani-Stephanopoulos M., Shen M., Goldsmith B.R., Yang M. Surpassing the single-atom catalytic activity limit through paired Pt-O-Pt ensemble built from isolated Pt1 atoms // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 1–12.
- 178. Gibson E.K., Crabb E.M., Gianolio D., Russell A.E., Thompsett D., Wells P.P. Understanding the role of promoters in catalysis: operando XAFS/DRIFTS study of CeOx/Pt/Al2O3 during CO oxidation // Catalysis, Structure and Reactivity. Taylor & Francis, – 2017. – Vol. 3. – № 1–2. – P. 5–12.
- 179. Kalamaras C.M., Americanou S., Efstathiou A.M. "Redox" vs "associative formate with -OH group regeneration" WGS reaction mechanism on Pt/CeO2: Effect of platinum particle size // Journal of Catalysis. 2011. Vol. 279. № 2. P. 287–300.
- 180. Lentz C., Jand S.P., Melke J., Roth C., Kaghazchi P. DRIFTS study of CO adsorption on Pt nanoparticles supported by DFT calculations // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Elsevier B.V., - 2017. - Vol. 426. - P. 1-9.
- 181. RYLANDER P.N. Catalytic hydrogenation over platinum metals // Journal of the Franklin Institute. – 1969. – Vol. 287. – № 1. 80 p.
- 182. Kačer P., Låte L., Kuzma M., Červený L. Competitive catalytic hydrogenation in systems of unsaturated hydrocarbons and nitrocompounds // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2000. – Vol. 159. – № 2. – P. 365–376.
- Lan X., Wang T. Highly Selective Catalysts for the Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: A Review // ACS Catalysis. – 2020.
- 184. Gryglewicz S., Śliwak A., Ćwikła J., Gryglewicz G. Hydrogenation of citral over nitrogen-doped carbon nanofibre-supported nickel catalyst // Canadian Journal of Chemical Engineering. 2016.
   Vol. 94. № 7. P. 1328–1335.

# Приложение 1. Литературные данные по гидрированию карбонильных и нитросоединений

N⁰	Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа	Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Источник
		Селективное гидри	рование бензальдо	егида до бен	нзилового спирта		<u> </u>
1	Ni/SiO <sub>2</sub>	70 - 140	-	6	35 - 40	21 - 0	
2	Ni/CeO <sub>2</sub>	70 - 140	-	6	11 - 24	20 - 0	[15]
3	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 - 140	-	6	0,5 - 16	0 - 21	
4	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	Παοποιινινιά	15	-	100	
5	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	реактор	15	-	10	[13]
6	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120		15	-	-	
7	CuAl-12	200	Проточный реактор	-	78	96	[16]
8	Co <sub>20</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	3	-	85	42	[17]
9	Co/SiO <sub>2</sub>	130	3	-	90	88	
10	5%Pt/MIL-101	25	4	2	60	100	[19]

№	Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа	Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Источник
11	5%Pt/FDU-14	25	4	2	45	100	[20]
12	5%Pt/TiO <sub>2</sub>	25	4	2	85	99	[21]
13	1% Pd/C	20	0.8	1	11	99	[18]
14		120	0,8	1	80	77	
	С	елективное гидриров	зание цитраль до с	меси изоме	ров нерол+гераниол		
15	16.7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	0,1	2	100	<1	[25]
16	Pt-Au/TiO <sub>2</sub>	90	10	2	75	40	[26]
17	1%Pd-1.5%Sn/SiO <sub>2</sub>	140	7	1	20	80	[27]
18	1%Pd/SiO <sub>2</sub>	140	7	1	100	0	
19	Pt/SiO <sub>2</sub>	25 - 150	2	-	30	25-55	[28]
20	Pt/SiO <sub>2</sub>	90	0,8	9	15	99	[29]
21	Pt-Fe/MWCNT	90	2	3	15	100	[30]
22	PtGa/CNP-N2-RLP	70	0,1	3.5	95	80	[31]
23	PtFe/CNP-N2-RLP	70	0,1	8	95	89	

N⁰	Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа	Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Источник
	С	елективное гидриро	вание коричного а	альдегида до	о коричного спирта	<u> </u>	
24	5% Ni@RGO	150	2	3	52	<70	[40]
25	5% Cu@RGO	150	2	3	66	<80	[]
26	Ni-L/G	120	1	3	100	5	[39]
27	mSiO <sub>2</sub> @Ni/SiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub>	80	3.4	0.8	100	0	[38]
28	Cu <sub>10</sub> /SBA-15_e	130	10	-	40	28	[42]
29	Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	1	18	91	84	[43]
30	Pd/MIL-101	10	0,3	1,5	100	15	[44]
31	Pd-NMC	30	0,5	3	100	7	[45]
32	Pd/MOF	25	0,1	-	100	0	[46]
33	6%Pt/C	60	0,5	4	98	5	[48]
34	Pt@CeO <sub>2</sub>	60	0,1	5	92	10	[49]
35	Pt/MgO	25	2	8	77	83	[50]
36	Pt/YCo <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	90	2	0.5	98	94	[51]

N⁰	Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа	Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Источник
37	Pt/CeZrO <sub>2</sub>	50-70	1	0.5	80-100	97-79	[52]
	Селективное гид	ирирование ароматич	і неских кетонов с п	олучением а	ароматических втор	ичных спиртов	<u> </u>
38	RuB/SIL	60	1	1	90	22	[60]
39	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	0,6	24	86	97	[65]
40	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	0,1	1	61	71	[67]
41	Rh/C	80	2	0,5	57	60	[68]
	Селективное гидрирование 5-НМГдо ВНМГ						
42	Ni-Fe/CNTs	120	3	3	100	96	[73]
43	Cu/SiO <sub>2</sub>	100	2,5	8	100	97	[74]
44	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	6,5	1	100	96	[77]
45	Ru(OH) <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> BHMF	120	1,5	6	100	99	[78]
46	Ru/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	170	0,1	10	94	85	[79]
47	Ru/C	140	7	1	100	0	[80]
48	Ru/C	100	3	0,5	90	90	

N⁰	Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа	Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Источник
49	Pd/C	140	7	1	100	0	
50	Pt/C	140	7	1	65	17	
	Селективное гидрирование ароматических нитросоединений с получением анилинов						
51	1.36 wt% Pd/CSs + NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	80	0,1	2,5	100	100	[87]
52	$H_2O_2 - AC + NH_2NH_2 \cdot H_2O$	40	0,1	10	100	100	[90]
53	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	3	1	100	85	[86]
54	Pd/C	80	3	4	85	86	[91]

## Список используемых сокращений и условных обозначений

РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ (СЭМ+ЭДС)	Сканирующая электронная микроскопия (с использованием энергодисперсионной спектроскопии)
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМ-ВР	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ИК-СО	Инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ТПВ-H <sub>2</sub>	Термопрограммируемое восстановление водородом
ТГ-ДТА	Термогравиметрический анализ
CZ	Носитель состава 0,8/0,2_CZ-400-зт
TOF (Turnover frequency)	Число оборотов катализатора
БА	Бензальдегид
БС	Бензиловый спирт
ГидроксиМЦГ	Гидроксиметилциклогексан
МЦГ	Метилциклогексан
AΦ	Ацетофенон
1-ФЭ	1 - фенилэтанол

ЦГМК	Циклогексилметилкетон
АЦК	Ацетилциклогексан
Н+Г	Смесь спиртов нерол + гераниол
КА	Коричный альдегид
КС	Коричный спирт
ГКА	Гидрокоричный альдегид
ГКС	Гидрокоричный спирт
5-HMF	5 - гидроксиметилфурфурол
BHMF	2,5 – (бис)гидроксиметилфуран
BHMTHF	2,5 – (бис)гидроксиметилтетрагидрофуран
1,6 - HD	1,6 - гексадиол
DFT	Density functional theory

##