

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Дубиняк Андрей Максимович

Гидропревращение соединений-компонентов бионефти на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

старший научный сотрудник

Егазьянц Сергей Владимирович

Москва – 2026

Оглавление

| | |
|--|-----|
| 1. Введение..... | 3 |
| 2. Обзор литературы..... | 9 |
| 2.1 Гидрирование левулиновой кислоты и фурфурола | 9 |
| 2.2 Конверсия соединений бионефти в тандемных и последовательных процессах с образованием новых C-C связей | 20 |
| 2.3 Пористые ароматические каркасы как носители для катализаторов | 34 |
| 3. Экспериментальная часть | 40 |
| 3.1 Реактивы, использованные в работе | 40 |
| 3.2 Синтез материалов и катализаторов | 41 |
| 3.3 Проведение каталитических испытаний | 44 |
| 3.4 Аналитическое оборудование | 46 |
| 4. Обсуждение результатов | 49 |
| 4.1 Синтез пористых ароматических каркасов | 49 |
| 4.2 Синтез катализаторов на основе пористых ароматических каркасов | 53 |
| 4.3 Гидрирование левулиновой кислоты на рутениевых катализаторах | 68 |
| 4.4 Гидрирование фурфурола и его производных на рутениевых, платиновых и палладиевых катализаторах | 77 |
| 4.5 Бифункциональные катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для тандемного процесса алкилирования-гидрирования..... | 95 |
| 5. Заключение | 127 |
| 7. Список сокращений | 130 |
| 8. Список литературы | 133 |

1. Введение

Актуальность темы исследования

Лигноцеллюлозная биомасса является возобновляемым углеродсодержащим сырьём, при переработке которой в бионефть в процессе пиролиза образуются низкомолекулярные соединения, служащие основой для синтеза компонентов топлив и продуктов нефтехимии. В процессе превращения целлюлозы и гемицеллюлозы образуются фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновая кислота, обладающие большим синтетическим потенциалом. Каталитическое гидрирование этих соединений позволяет получать продукты с высокой добавленной стоимостью. Например, из левулиновой кислоты синтезируют γ -валеролактон – экологически чистый растворитель, а на основе фурановых соединений возможно получение широкого спектра спиртов, диолов и карбонильных соединений.

Благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп и короткой углеродной цепи данные субстраты могут выступать в качестве реагентов в реакциях образования C–C связей (альдольная конденсация, алкилирование) с получением оксигенатов с удлиненной углеродной цепью. Последующие процессы гидрирования или гидродеоксигенации таких промежуточных соединений приводят к образованию алканов или потенциальных топливных добавок с низким соотношением О/С. Перспективной стратегией является целенаправленное получение в данных процессах кислородсодержащих соединений (потенциальные гибридные топлива, смазочные материалы). Такой подход позволяет избежать полной гидродеоксигенации, что снижает затраты ресурсов в каталитических процессах.

Гидрирование осуществляется на гетерогенных катализаторах на основе металлов, нанесенных на различные носители. Наиболее активными в гидрировании компонентов бионефти являются благородные металлы (Ru, Pt, Pd), при этом селективность и стабильность катализатора во многом определяются свойствами носителя. Для получения соединений с удлиненной углеродной цепью особый интерес представляют тандемные процессы, позволяющие проводить одновременно алкилирование/конденсацию и гидрирование/гидродеоксигенацию на одном катализаторе, что позволяет значительно снизить расходы времени и энергии при конверсии компонентов биомассы. Для реализации таких процессов необходимо конструирование бифункциональных катализаторов, сочетающих кислотные или основные центры носителя (цеолиты, оксиды металлов, функционализированные полимеры) для катализа реакций конденсации/алкилирования и металлические центры, обеспечивающие активность в гидрировании/гидродеоксигенации.

В качестве носителей катализаторов перспективным является использование пористых ароматических каркасов (ПАК, PAF), нового типа органических полимеров с регулируемой структурой, состоящих из бензольных колец, соединенных С–С связями. ПАК обладают высокой химической и термической стабильностью, развитой поверхностью, а их ароматическая природа позволяет проводить направленную функционализацию органическими лигандами для создания кислотных центров или оптимизации закрепления активного металла на носителе. Высокая стабильность ПАК в широком диапазоне условий, включая водные среды, открывает возможности для создания эффективных катализаторов для процессов гидрирования и tandemных процессов алкилирования-гидрирования соединений биомассы, где традиционные носители (например, оксид алюминия) часто подвергаются дезактивации.

Степень разработанности темы диссертации

Анализ литературных данных показывает, что использование органических полимеров в качестве носителей для катализаторов гидрирования открывает новые возможности для селективного получения ценных продуктов нефтехимии. Это достигается за счёт уникального взаимодействия металл-носитель, а также возможности модификации структуры полимера функциональными группами, что обеспечивает целенаправленное регулирование свойств катализатора.

Вместе с тем, систематические исследования влияния свойств и модификаций пористых ароматических каркасов на селективность и активность катализаторов на их основе в гидрировании левоулиновой кислоты, фурфурола и его производных в настоящее время отсутствуют.

Отмечается также ограниченное количество работ, посвящённых изучению бифункциональных металл-кислотных катализаторов на основе органических полимерных носителей для конверсии компонентов бионефти в tandemных процессах. Недостаточно изучено синергетическое взаимодействие кислотных и металлических активных центров в таких системах.

Цель работы – установление взаимосвязей между строением катализаторов на основе пористых органических полимеров и их каталитическими свойствами (активностью и селективностью) в реакциях гидрирования компонентов бионефти (левоулиновой кислоты, фурфурола и его производных) и в tandemных процессах алкилирования-гидрирования с участием фенольных и фурановых соединений-компонентов бионефти.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи**:

- Провести синтез пористых органических полимеров и катализаторов на их основе, оптимизировать известные методики синтеза носителей и нанесения металлов;

- Изучить структуру и свойства носителей и катализаторов с помощью комплекса физико-химических методов (ПЭМ, ИСП-АЭС, РФЭС, ИК, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, элементный анализ);
- Установить влияние состава полученных материалов и условий реакции на активность, селективность и стабильность катализаторов в гидрировании левоулиновой кислоты и её эфиров, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и 5-метилфурфурола;
- Исследовать tandemный процесс алкилирования-гидрирования между фенольными соединениями (фенол, м-крезол, гваякол) и фурановыми соединениями (фурфурол, фурфуриловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурол) в присутствии синтезированных бифункциональных металл-кислотных катализаторов;

Объект и предмет исследования

Объект исследования – гидрирование левоулиновой кислоты и её эфиров, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола, 5-метилфурфурола и алкилирование-гидрирование производных фурана и фенола в присутствии катализаторов на основе пористых органических полимеров. Предмет исследования – корреляция между составом катализаторов на основе органических полимеров и их активностью, селективностью и стабильностью в реакциях гидрирования и образования С-С связей.

Методология и методы исследования

Состав и структуру синтезированных пористых органических полимеров подтверждали методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа. Состав и структуру рутениевых, платиновых и палладиевых катализаторов на основе полученных материалов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Каталитические эксперименты проводили в стальных автоклавах (реакторах периодического действия); количественный анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии; качественный состав продуктов реакции определяли методом ГХ-МС. Теоретические расчёты проводились в программе ORCA.

Научная новизна

1) Впервые показана взаимосвязь между строением пористых органических полимеров, методом синтеза на их основе рутениевых катализаторов и их активностью, селективностью и стабильностью в реакции гидрирования левоулиновой кислоты.

2) Впервые установлена корреляция между селективностью катализаторов на основе органических полимеров в гидрировании фурфурола, их составом и природой растворителя.

3) Впервые синтезированы и изучены бифункциональные катализаторы на основе пористых органических полимеров с кислотными функциональными группами для tandemного процесса алкилирования-гидрирования соединений целлюлозной и лигнинной части бионефти. Показана возможность получения смеси оксигенатных соединений – потенциальных топливных добавок.

Теоретическая и практическая значимость

Показано, что структура полимерного органического носителя и распределение наночастиц металла влияют на свойства катализаторов в гидрировании левоулиновой кислоты, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и 5-метилфурфурола. Бифункциональные металл-кислотные катализаторы на основе полимерных носителей, содержащих кислотные функциональные группы, проявляют высокую активность в tandemной реакции алкилирования-гидрирования и позволяют преобразовывать фурановые и фенольные соединения, полученные из биосырья, в смесь оксигенатных длинноцепочечных соединений – потенциальных добавок к топливам.

Результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области изучения физико-химических и каталитических характеристик гетерогенных катализаторов: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.

Положения, выносимые на защиту:

- Проведение модификации пористых органических полимеров и выбор способа нанесения металла влияют на активность и селективность рутениевых катализаторов в гидрировании и конденсации левоулиновой кислоты.
- Селективность платиновых, палладиевых и рутениевых катализаторов в гидрировании фурфурола зависит как от состава и структуры катализатора и полимерного носителя, так и от условий проведения реакции, в частности, от выбранного растворителя.
- Бифункциональные металл-кислотные катализаторы на основе пористых органических полимеров активны в tandemном процессе алкилирования-гидрирования ароматических (гваякол, фенол, м-крезол) и фурановых (фурфуриловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол) субстратов.

Личный вклад автора

В работах ^{1,2} автор лично осуществлял синтез носителей и катализаторов, проводил каталитические эксперименты и обработку полученных результатов, проводил теоретические расчеты методом DFT, обрабатывал и интерпретировал данные физико-химических методов исследования, занимался подготовкой текста статей и ответов на вопросы рецензентов. В работе ³ автор лично осуществлял проведение каталитических экспериментов и устанавливал состав и структуру продуктов реакции совместно с научным руководителем, принимал участие в постановке задач и планировании эксперимента, в анализе данных физико-химических методов исследования осуществлял анализ результатов ГХ-МС в специальном ПО, лично участвовал в обсуждении результатов, также автор лично занимался подготовкой текста статьи и ответов на вопросы рецензентов, занимался взаимодействием с редакцией журнала. В работе ⁴ вклад состоял в проведении каталитических экспериментов по гидрированию левулиновой кислоты. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертации вклад автора (Дубиняка А.М.) является основополагающим.

-
1. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The hydrogenation of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural over platinum and palladium catalysts based on porous aromatic frameworks // *Applied Catalysis A: General*. – 2025. – Vol. 689. – P. 120025. – DOI 10.1016/j.apcata.2024.120025. – EDN UACZNU. **JIF 5.5**, 1.73 п.л., доля вклада 80%.
 2. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-acid bifunctional catalysts based on porous aromatic frameworks for tandem alkylation-hydrogenation of phenolics with furanics // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2025. – Vol. 390. – P. 113594. – DOI 10.1016/j.micromeso.2025.113594. – EDN KUGREY. **JIF 5.2**, 2.89 п.л., доля вклада 80%.
 3. Kulikov L.A., Makeeva D.A., **Dubiniak A.M.**, Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Egazar'yants S.V., Bikbaeva A.F., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of Furfural over Ruthenium Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 64, №4. – P. 471–479. – DOI 10.1134/s0965544124020191. – EDN WOAYMT. **JIF 1.4**, 1.04 п.л., доля вклада 60%.
[Куликов Л.А., Макеева Д.А., Дубиняк А.М., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Бикбаева А.Ф., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование фурфурола на рутениевых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9, № 1. – С. 46-55. – DOI 10.56304/S2414215824010040. – EDN НННЈЗС. ИФ РИНЦ 0.20, 1.16 п.л., доля вклада 60%]
 4. Kulikov L.A., **Dubiniak A.M.**, Makeeva D.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Materials Today Sustainability*. – 2024. – Vol. 25. – P. 100637. – DOI 10.1016/j.mtsust.2023.100637. – EDN GYUDUL. **JIF 7.8**, 1.62 п.л., доля вклада 25%.

Публикации

По материалам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», 12-23 апреля 2021 г., г. Москва; XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 5–9 октября 2021 г., г. Грозный; XXXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024», 12-26 апреля 2024 г., г. Москва; V Научно-технологическом симпозиуме «Гидропроцессы в катализе», 3-6 октября 2024 г., г. Сочи.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН, а также оборудования ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС». Работа частично выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-19-00380), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 27 таблиц. Список литературы включает 224 наименования.

2. Обзор литературы

2.1 Гидрирование леулиновой кислоты и фурфурола

В современной энергетике преобладает использование невозобновляемых ископаемых ресурсов, таких как уголь, нефть и природный газ, которые обеспечивают основную долю мирового энергопотребления. Однако ограниченность этих природных запасов и экологические проблемы стимулируют поиск устойчивых альтернатив, среди которых особое внимание уделяется лигноцеллюлозной биомассе как доступному возобновляемому сырью.

Лигноцеллюлозная биомасса, основным источником которой служат древесные и сельскохозяйственные отходы, представляет собой перспективную альтернативу традиционному сырью для получения энергоносителей [1–3]. Структурно биомасса состоит из трех ключевых компонентов: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Целлюлозная фракция при гидролизе преобразуется в моносахариды, преимущественно глюкозу [4, 5], которая служит исходным материалом для синтеза различных молекул, включая леулиновую кислоту.

Леулиновая кислота признана одним из важнейших химических соединений на сегодняшний день [6]. Её можно конвертировать в пластификаторы, лекарственные средства, гербициды, пищевые и топливные добавки (Рисунок 1). Одним из перспективных процессов является каталитическое гидрирование леулиновой кислоты до γ -валеролактона (ГВЛ) [7].

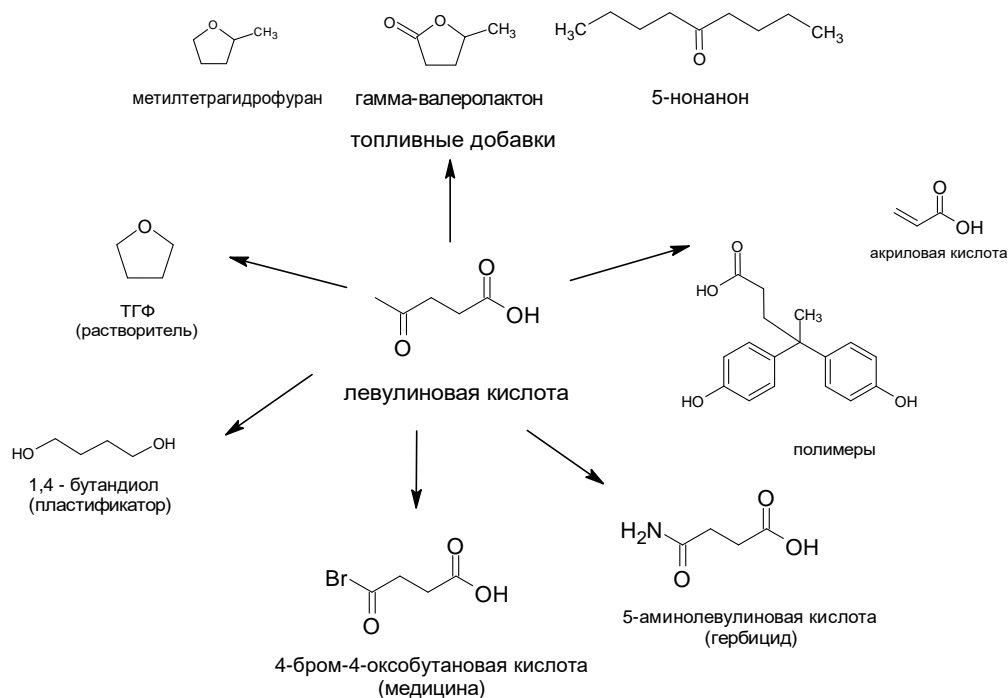


Рисунок 1. Вещества, получаемые из леулиновой кислоты [8].

γ -Валеролактон (ГВЛ) представляет собой ключевой промежуточный продукт для синтеза широкого спектра химических соединений, включая 1,4-пентандиол, метилтетрагидрофуран и валериановую кислоту, которые находят применение в фармацевтической отрасли и тонком органическом синтезе [9–11]. Также ГВЛ используется в качестве топливной присадки [12], которая способствует значительному снижению выбросов монооксида углерода. Синтез ГВЛ может осуществляться не только из леволиновой кислоты, но и через её эфиры (метилловый, этиловый, н-бутиловый). Леволианаты, аналогично исходной кислоте, могут быть непосредственно получены из углеводовных компонентов биомассы [13].

Гидрирование ЛК и леволианатов до ГВЛ осуществляется с использованием катализаторов на основе переходных металлов: палладия, иридия, рутения [14–18], никеля, молибдена [19] и др. [20]. Схема реакции гидрирования представлена на рисунке 2. Существуют два возможных пути протекания реакции: первый подразумевает образование 4-гидроксипентановой кислоты (или её эфиров) и дальнейшую циклизацию, второй путь характеризуется образованием ненасыщенного циклического эфира – ангеликалактона – затем происходит гидрирование до γ -валеролактона. Для большинства катализаторов на основе переходных металлов реакция проходит по первому пути.

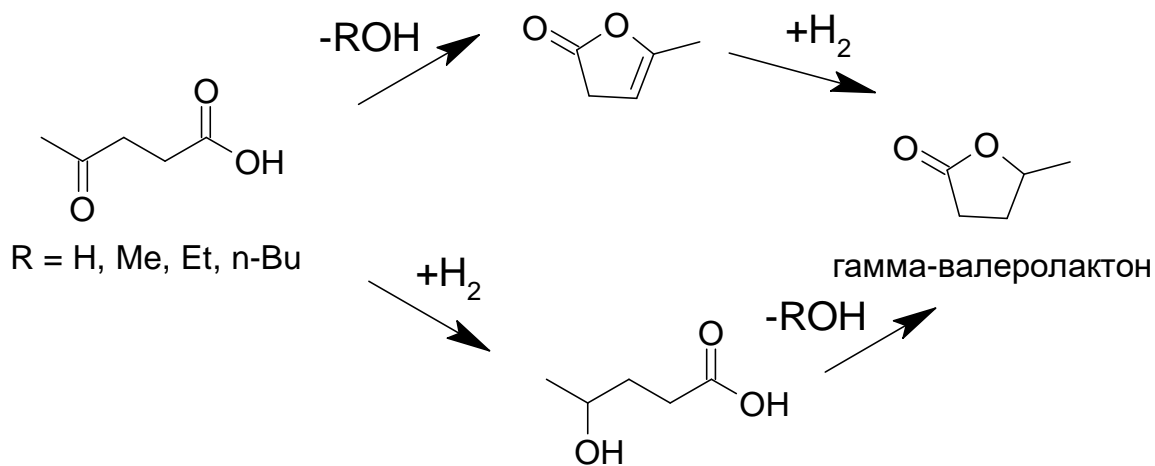


Рисунок 2. Механизм гидрирования леволиновой кислоты и леволианатов.

Наиболее подходящим металлом для создания катализаторов гидрирования леволиновой кислоты является рутений. В работе [20] проведено сравнение катализаторов на основе различных металлов (Ir, Rh, Pd, Ru, Pt, Re, Ni), нанесенных на коммерчески доступный активированный уголь. В стандартных условиях реакции (мольное соотношение субстрат:металл = 500:1, 150°C, 5.5 МПа H_2 , 2 ч, водная среда) наибольший выход ГВЛ (80%) был достигнут именно на рутениевом катализаторе, в то время как на остальных катализаторах он не превышал 40%.

Выход ГВЛ в гидрировании левоулиновой кислоты зависит не только от активного металла, но и от условий проведения реакции. Так, при температурах реакции выше 100°C протекает процесс димеризации ЛК, в результате чего селективность образования ГВЛ может снижаться [21]. Также состав продуктов реакции гидрирования левоулиновой кислоты зависит от давления водорода: в диапазоне от 10 до 15–17 атмосфер выход ГВЛ рос при увеличении давления, однако дальнейшее увеличение давления не приводило к существенному росту конверсии. Более того, возможно снижение селективности из-за образования побочных продуктов [22].

Природа растворителя может оказывать существенное влияние на активность и стабильность катализатора. Для реакции гидрирования ЛК используются вода, спирты и апротонные органические растворители (ТГФ, толуол) [8]. Несмотря на высокую конверсию ЛК в спиртах и водно-спиртовых смесях (до 99% конверсия ЛК и выход ГВЛ) [23], присутствие спирта может приводить к протеканию побочного процесса этерификации. В то же время, конверсия ЛК в апротонных и неполярных растворителях может снижаться до нуля. В работе [14] показано, что катализаторы Ru/TiO₂ и Pd/TiO₂ не проявляли активности в ТГФ.

Сродство рутения к кислородосодержащим соединениям обеспечивает высокую активность катализаторов на основе данного металла в водной среде и в смесях воды с органическими растворителями. Также вода оказывает промотирующий эффект на реакцию гидрирования ЛК благодаря переносу атомов водорода на поверхность катализатора. При проведении реакции в водной среде отмечено, что γ -валеролактон является наиболее термодинамически выгодным продуктом [8]. Исходя из вышеизложенных фактов, гидрирование левоулиновой кислоты целесообразнее всего проводить в водной среде.

Помимо активного металла и условий проведения реакции важную роль в гидрировании ЛК играет выбор носителя катализатора. Стабильность и активность катализатора зависят от распределения частиц по размерам и степени их иммобилизации. Свойства носителя, в частности, наличие кислотных центров, влияют на направление протекания реакции. Примеры рутениевых катализаторов на основе различных видов носителей, использованных для гидрирования левоулиновой кислоты, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Гидрирование ЛК на рутениевых катализаторах на основе различных носителей.

| Катализатор | Условия реакции | Сел. по ГВЛ, % | Конв. ЛК, % | Источник |
|--|--|-----------------------|--------------------|-----------------|
| Ru/O-V | 130°C, 4 МПа H ₂ , 0.2 г кат., 5 часов, вода | 100 | 100 | [24] |
| Ru/MIL-101(Cr) (5 масс.% Ru) | 70°C, 1 МПа H ₂ , 5 часов, вода, субстрат:металл = 333:1 моль/моль | 99 | 100 | [25] |
| G2-dendr-SiO ₂ -Ru (3.5 масс.% Ru) | 120°C, 3 МПа H ₂ , 2 часа, вода, субстрат:металл = 8505:1 моль/моль | 93 | 84 | [26] |
| Ru40-DENs (0.5 мол.% Ru) | 150°C, 1 МПа H ₂ , 5 часов, вода, субстрат:металл = 200:1 моль/моль | 99 | 100 | [27] |
| Ru-PPP (0.064 мол.% Ru) | 130°C, 2 МПа H ₂ , 4 часа, вода, субстрат:металл = 1600:1 моль/моль | 100 | 78 | [28] |
| Ru-PPP-S (0.016 мол.% Ru) | 130°C, 2 МПа H ₂ , 3 часа, вода, субстрат:металл = 6400:1 моль/моль | 100 | 100 | |

Для большинства катализаторов на основе неорганических носителей существует проблема спекания и вымывания частиц активной фазы, что приводит к потере каталитической активности [29]. Также актуальной остается проблема создания носителей катализаторов для реакции гидрирования ЛК, обладающих термической и химической стабильностью, а также высокоразвитой поверхностью и умеренной кислотностью. В последние годы внимание исследователей все больше привлекают органические полимеры, соответствующие описанным параметрам.

Вермикулит с органическими модификациями бромидом цетримониума был использован в качестве носителя для рутениевого катализатора гидрирования левоулиновой кислоты [24]. 100% селективность по ГВЛ и 100% конверсия ЛК были достигнуты в среде воды. Более того, наблюдалась хорошая стабильность катализатора, после 14 реакционных циклов наблюдалось

незначительное снижение конверсии леулиновой кислоты и отсутствие изменений в селективности по ГВЛ.

Каталитическая система на основе рутения, нанесенного на металлоорганический каркас MIL-101(Cr), была исследована в гидрировании леулиновой кислоты до γ -валеролактона в водной среде [25]. Катализатор Ru/MIL-101(Cr), синтезированный методом пропитки с формированием высокодисперсных кластеров рутения, продемонстрировал более высокую активность в сравнении с цеолитными аналогами. Высокая каталитическая активность системы объясняется синергетическим эффектом между кислотными центрами носителя и диспергированными металлическими центрами, что обеспечивает последовательное гидрирование субстрата до 4-гидроксипентановой кислоты с последующей внутримолекулярной циклизацией в целевой продукт. В мягких условиях реакции (70°C, 1 МПа H_2 , 5 часов) катализатор Ru/MIL-101(Cr) обеспечил полную конверсию леулиновой кислоты селективно до γ -валеролактона.

В работах [26, 27] в качестве носителей для наночастиц рутения были использованы дендримеры – сферические симметричные макромолекулы с упорядоченной периодической разветвленной структурой (Рисунок 3). На катализаторах на основе полипропилениминных (PPI) дендримеров достигнута конверсия ЛК 84% за 2 часа при 120°C и давлении водорода 3 МПа [26]. В свою очередь катализаторы, полученные иммобилизацией частиц рутения в полиамидаминные PAMAM дендримеры 4-го поколения, демонстрировал выход ГВЛ 99% за 5 часов при 150°C и 1 МПа H_2 [27]. Несмотря на высокую активность катализаторов на основе дендримеров, существенным недостатком рассматриваемых систем является продолжительный и затратный синтез.

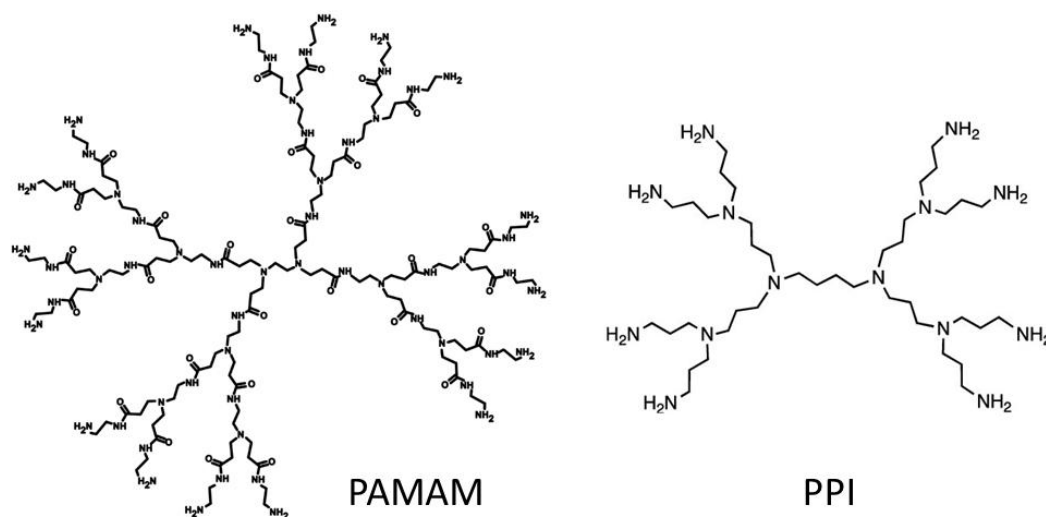


Рисунок 3. Полиамидаминные (PAMAM) и полипропилениминные (PPI) дендримеры, использованные для иммобилизации рутения [26, 27].

Аналогичной дендримерам структурой обладают гиперразветвленные полимеры, однако они характеризуются более простой методикой синтеза и возможностью модификации по пиридиновому фрагменту (Рисунок 4). Так, в работе [28] достигнут выход ГВЛ 78% на катализаторе Ru-PPP за 4 часа при 100°C, 2 МПа H₂. В присутствии модифицированного сульфат-анионами катализатора Ru-PPP-S достигнута 100% конверсии субстрата при аналогичных условиях реакции. Авторы отмечают, что более высокая активность катализатора связана со способностью гидросульфат-анионов катализировать циклизацию 4-гидроксипентановой кислоты, продукта гидрирования леволиновой кислоты.

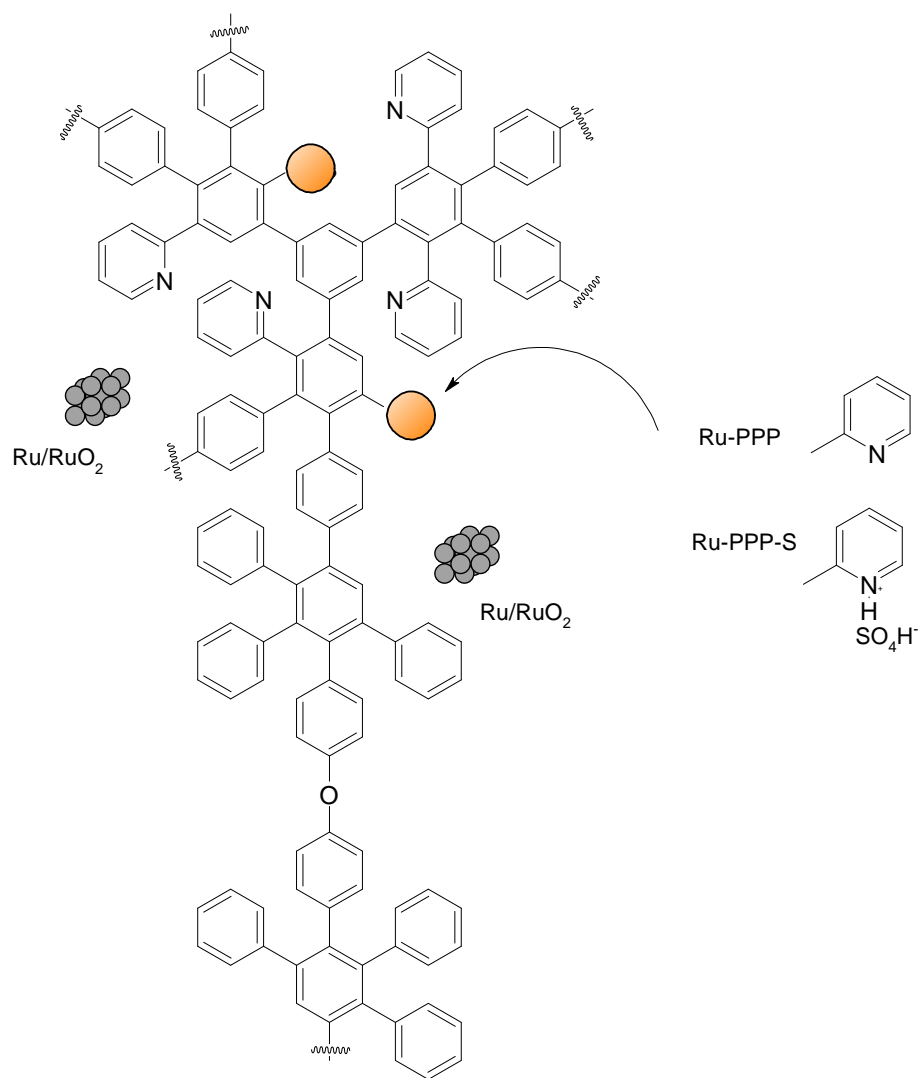


Рисунок 4. Рутениевые катализаторы на основе гиперразветвленных полимеров [28].

При переработке углеводов, получаемых из лигноцеллюлозной биомассы, помимо леволиновой кислоты образуются другие соединения, обладающие большим синтетическим потенциалом: фурфурол (ФАЛЬ), 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) и 5-метилфурфурол (5-МФ)

[30–33]. Они могут быть преобразованы в многочисленные соединения, которые используются в качестве «зеленых» растворителей, топливных добавок и прекурсоров для лекарств и полимеров [34, 35]. Исследование новых эффективных каталитических систем для гидрирования фурановых соединений является актуальной научной и практической задачей.

Производство фурфурола, как было отмечено выше, осуществляется путём гидролиза пентозанов гемицеллюлозного происхождения до мономерных пентоз и их последующей кислотнокатализируемой дегидратации в фурфурол, согласно рисунку 5 [36]. Мировое производство фурфурола составляет порядка 10^5 тонн/год [37].

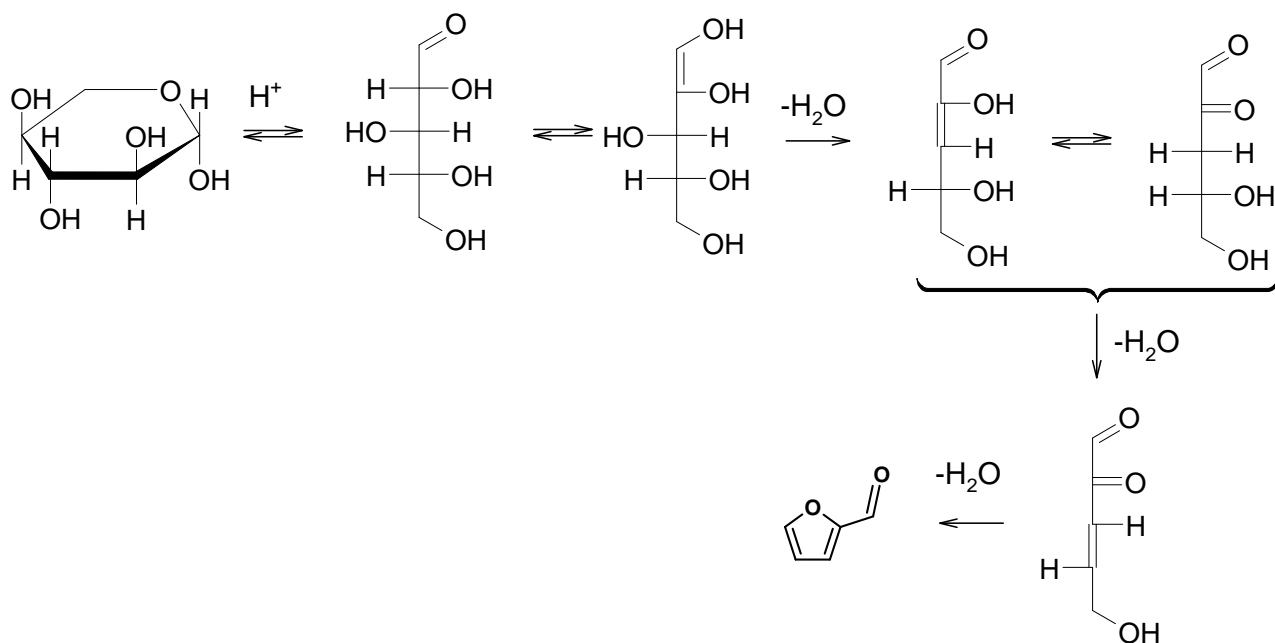


Рисунок 5. Получение фурфурола путём дегидратации β-ксилозы.

Свой статус одного из важнейших компонентов бионефти фурфурол получил благодаря широкому спектру продуктов, получаемых в результате его гидрирования, окисления и оксимирования (Рисунок 6) [37]. Не менее важны и производные фурфурола, 5-ГМФ и 5-МФ, также находящие применение в получении ценных продуктов нефтехимии. При этом пути получения компонентов топлив и топливных присадок включают, как правило, гидрирование этих молекул, в связи с чем далее будут рассмотрены особенности данного процесса.

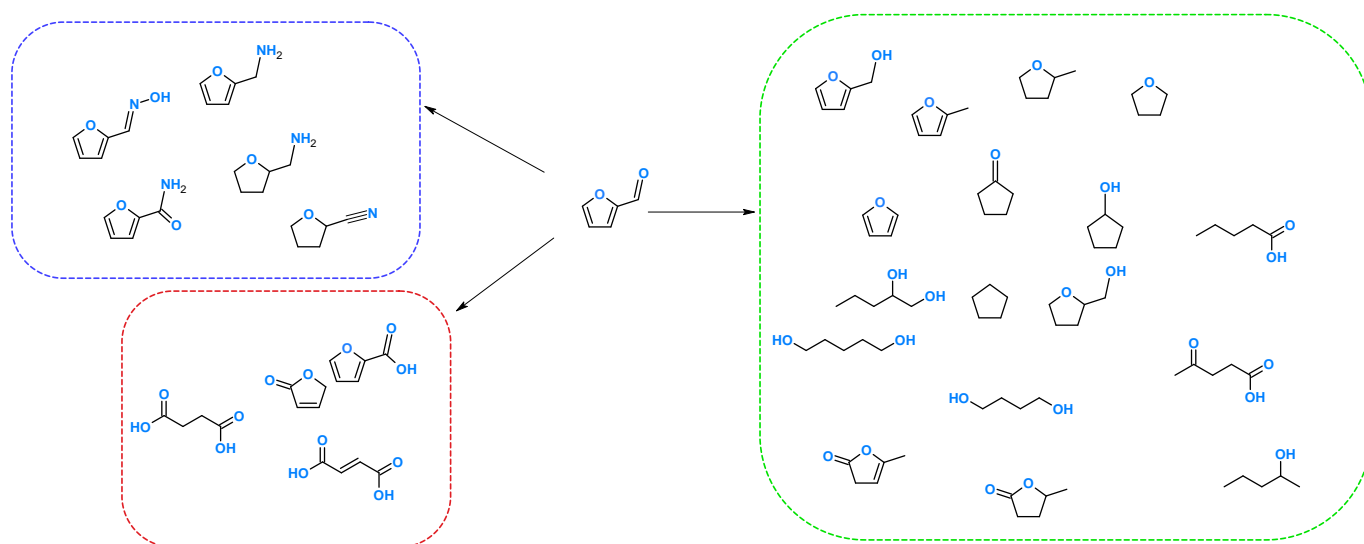


Рисунок 6. Продукты, полученные путём гидрирования (зелёный), окисления (красный), оксимирования (синий) фурфурола [37].

Молекула фурфурола состоит из двух фрагментов, каждый из которых может претерпевать превращения в ходе гидрирования фурфурола: альдегидной группы и фуранового кольца. Пути превращений каждого из фрагментов определяются условиями реакции, в том числе средой проведения гидрирования, а также составом и характеристиками катализатора. Это обуславливает многообразие возможных продуктов гидрирования фурфурола, в число которых входят: фурфуриловый спирт (ФОЛ), 2-метилфуран (2-МФ), тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФОЛ), тетрагидрофурфуrol (ТГФАЛЬ), фуран, тетрагидрофуран, различные циклопродукты (ЦПОЛ, ЦПОН), диолы (1,2 и 1,5 ПДОЛ и т.д.) и другие вещества [38]. 5-гидроксиметилфурфуrol (5-ГМФ) также относится к соединениям, получаемым из биомассы наряду с фурфуролом и левулиновой кислотой [39]. 5-ГМФ характеризуется огромным синтетическим потенциалом благодаря наличию в его структуре трёх реакционноспособных фрагментов: альдегидной группы, гидроксиметильной группы и фуранового кольца. Как и в случае фурфурола, пути превращений каждого из этих фрагментов определяются множеством факторов, а число возможных продуктов гидрирования ещё больше, чем у фурфурола, и включает такие ценные соединения, как 2,5-диметилфуран, 5-гидроксиметилфурфуриловый спирт, 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофуран (БГМТГФ) и 2,5-дигидроксиметилфуран [39, 40, 41]. Деоксигенированное производное 5-ГМФ, 5-метилфурфуrol (5-МФ), также может выступать в качестве прекурсора для получения продуктов нефтехимии. Прямая конверсия углеводов без образования нестабильного 5-ГМФ в качестве промежуточного продукта является выгодным подходом к получению 5-МФ: в работе [32] описана дегидратация

возобновляемых 6-дезоксигексоз в 5-МФ с высокой селективностью, катализируемая кислотой Льюиса.

Большинство исследований, посвящённых гидрированию фурфурола, сосредоточено на изучении особенностей протекания данного процесса в присутствии гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов. За последнее десятилетие были разработаны различные монометаллические и биметаллические катализаторы на основе широкого спектра переходных металлов: Cu, Co, Ni, Pd, Pt и т.д. [37, 38, 42]. Как правило, большинство катализаторов активны в гидрировании как фуранового кольца, так и альдегидной группы, причём скорости протекания данных реакций определяются множеством факторов, ключевой из которых – строение катализатора. Наиболее перспективными катализаторами для гидрирования фурфурола и его производных являются металлы платиновой группы (Pt, Pd и Ru) [37, 43–45]. В сравнении с неблагородными металлами они характеризуются более высокой активностью при более мягких условиях реакции [35, 37]. Палладиевые катализаторы проявляют высокую селективность в гидрировании фурфурола до тетрагидрофурфурилового спирта [46–48]. В свою очередь, на платиновых катализаторах реакция идёт с преимущественным образованием фурфурилового спирта и 2-метилфурана [49–51]. Рутениевые катализаторы могут селективно гидрировать фурфурол до фурфурилового спирта благодаря оксофильным свойствам, влияющим на способ адсорбции фурфурола на поверхности наночастиц. Это было показано в работе [52] на примере рутениевых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Авторы синтезировали рутениевые катализаторы RuOx-PS и Ru-PS на основе, соответственно, схожих по размеру и строению наночастиц RuO₂ и Ru⁰, стабилизированных в порах полистирола. Катализатор Ru-PS был активнее и селективнее своего аналога RuOx-PS: при практически полной конверсии фурфурола (99%) селективность по фурфуриловому спирту для данного катализатора составила 96%, в то время как для катализатора RuOx-PS конверсия фурфурола составила 86%, а селективность по фурфуриловому спирту – 95% (120°C, 6 МПа H₂, 2-пропанол).

Состав продуктов гидрирования фурфурола зависит не только от природы активного металла, но и от условий проведения реакции, в частности, от природы растворителя. Авторы [53] исследовали палладиевый катализатор на основе слоистых двойных гидроксидов в селективном гидрировании фурфурола в тетрагидрофурфурол и 5-ГМФ в 5-гидроксиметилтетрагидрофурфурол. В водной среде снижается сила адсорбции альдегидной группы субстрата на поверхности катализатора, в результате чего фурфурол и 5-ГМФ подвергаются селективному гидрированию по фурановому кольцу (Рисунок 7). В гидрировании фурфурола в присутствии Pd/LDH-MgAl-NO₃ получен выход 90% тетрагидрофурфурола при конверсии субстрата 98% (30°C, 1 МПа H₂, 2 часа,

вода, субстрат:металл = 386:1 моль/моль). В гидрировании 5-ГМФ достигнут выход 81% 5-гидроксиметилтетрагидрофурфуrolа при конверсии субстрата 97% на катализаторе Pd/LDH-MgAl-NO₃ (30°C, 1 МПа Н₂, 4 часа, вода, субстрат:металл = 193:1 моль/моль). Стоит отметить, что селективное гидрирование фурфурола до тетрагидрофурфуrolа до сих пор не получило широкого освещения в литературе [54]. ТГФАЛЬ используется в медицинской химии в качестве прекурсора лекарств [53], актуальной задачей является поиск новых путей его получения из фурфурола [55].

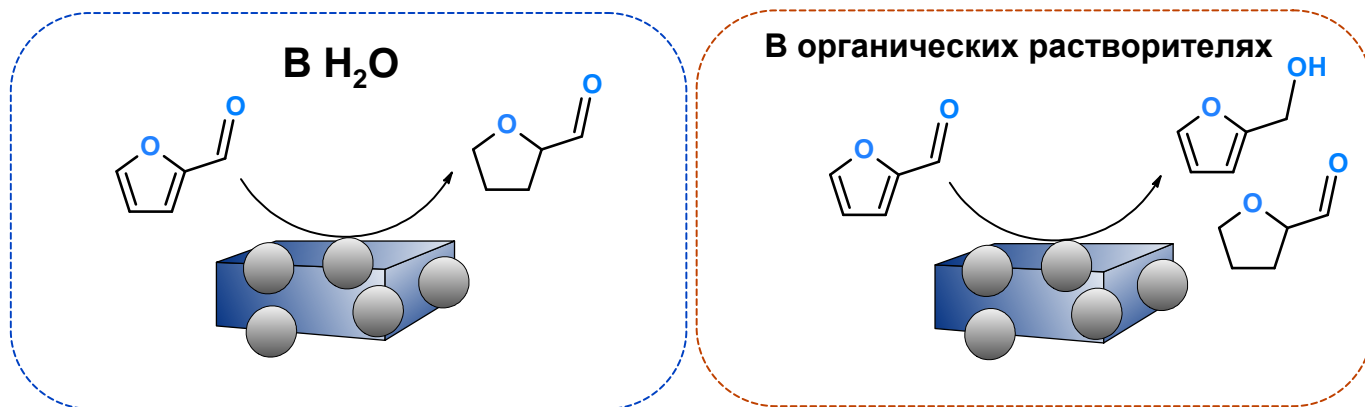


Рисунок 7. Гидрирование фурфурола в различных средах в присутствии Pd/LDH [53].

Как отмечено ранее, платиновые катализаторы демонстрируют высокую селективность в реакции гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт. Вместе с тем, существенный практический интерес представляет получение более стабильного и ценного продукта – тетрагидрофурфурилового спирта, который находит применение в качестве растворителя в различных областях химической промышленности [36]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о высокоселективном получении тетрагидрофурфурилового спирта из фурфурола на платиновых катализаторах [56], что делает актуальной задачу разработки таких систем. В качестве демонстрации принципиальной возможности данного превращения можно привести биметаллическую систему PtNi/C, исследованную в работе [57]. В присутствии катализатора PtNi/C достигнут выход 93% тетрагидрофурфурилового спирта при конверсии субстрата 99% (35°C, 2 МПа Н₂, 12 часов, вода, субстрат:Pt = 133:1 моль/моль, субстрат:Ni = 41:1 моль/моль). Высокая эффективность данного катализатора объясняется синергетическим эффектом: адсорбция альдегидной группы происходит на платине, а гидрирование фуранового кольца – на никеле (Рисунок 8). Тем не менее, вопрос о потенциале монометаллических платиновых катализаторов в данном превращении остается открытым.

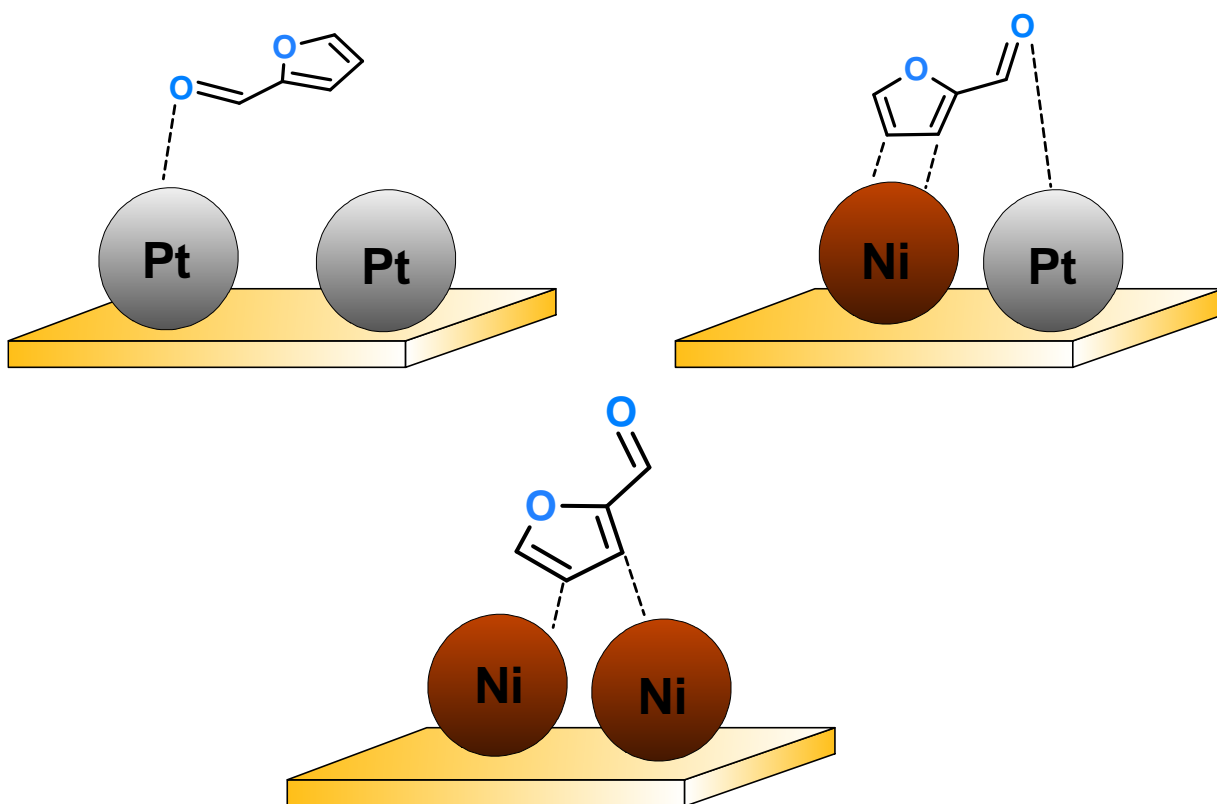


Рисунок 8. Адсорбция фурфурола на поверхности PtNi катализатора [57].

Таким образом, для гидрирования левулиновой кислоты, фурфурола и его производных каталитические системы должны быть устойчивы в водной среде в диапазоне температур до 150-180°C, при этом желательно наличие в структуре носителей кислотных центров, ускоряющих протекание реакции циклизации 4-гидроксипентановой кислоты в ГВЛ в процессе гидрирования ЛК. В то же время, требуется контролировать кислотность носителя, чтобы не допускать протекания побочных процессов конденсации фурфурола. Кроме того, носитель должен способствовать равномерной иммобилизации металла по его объёму, что, как правило, достигается при использовании носителей с развитой пористостью и при наличии в их структуре гетероатомов для координации ионов металлов. Также, исходя из рассмотренных работ по гидрированию фурфурола в присутствии катализаторов на основе рутения, палладия и платины, можно сделать вывод, что контроль селективности является ключевой задачей в процессе гидрирования фурфурола. Выбор носителя катализатора существенно влияет на селективность гидрирования фурфурола. В настоящее время в литературе описано в основном использование коммерчески доступных носителей, таких как SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и активированный уголь в катализаторах гидрирования фурфурола [37]. Тем не менее, использование таких носителей имеет ряд недостатков: кислотность оксидов может усиливать побочные реакции полимеризации субстрата, а также большинство катализаторов на

основе неорганических носителей подвержены спеканию и вымыванию наночастиц активной фазы, что приводит к снижению активности и селективности [58, 59]. В связи с этим, перспективным направлением представляется разработка катализаторов на основе современных органических носителей, характеризующихся высокой термической и химической стабильностью и возможностью направленной модификации функциональными группами для контроля кислотности.

Перспективными материалами, обладающими перечисленными выше свойствами, для использования в качестве носителей катализаторов гидрирования ЛК, фурфурола и его производных, являются органические полимеры с развитой поверхностью, в частности, пористые ароматические каркасы, подробно рассмотренные в разделе 2.3 литературного обзора.

2.2 Конверсия соединений бионефти в тандемных и последовательных процессах с образованием новых C-C связей

Как отмечалось выше, гидрирование получаемых из биомассы левоулиновой кислоты, фурфурола и его производных позволяет получать компоненты топлив и топливные присадки. Однако, данные молекулы обладают короткой углеродной цепью, из-за чего их исчерпывающее гидрирование и гидродеоксигенация позволяют получать углеводороды только бензиновой фракции. Для получения из них компонентов авиационных и дизельных топлив требуется разработка подходов по синтезу молекул с более длинным углеродным скелетом [60]. В случае молекул, входящих в состав бионефти, к таким подходам можно отнести реакции альдольной конденсации и алкилирования: они позволяют получать из компонентов бионефти оксигенаты с длинной углеродной цепью, которые затем можно превратить в высококачественные топлива [61–63]. Полученные оксигенаты также находят применение в качестве топливных присадок, косметики и фармацевтических препаратов, а также в качестве мономеров для смол и пластиков [64–66]. Катализаторами для альдольной конденсации могут быть как основания, так и кислоты – в том числе и твёрдые, такие как MgO и ZnO [67], или кислотные цеолиты [68]. Для реакций алкилирования применяют кислотные катализаторы, такие как цеолиты и ионообменные смолы [69]. Стоит отметить, что несмотря на то, что реакции конденсации между фурфуролом и некоторыми кетонами [70], а также реакции алкилирования спиртами ароматических соединений, полученных из лигнина [71, 72], широко изучены в литературе, реакции между фенолами, полученными из бионефти, и производными фурана, содержащими спиртовую группу, исследованы в недостаточной степени [60, 73]. В число перспективных алкилирующих агентов на основе фурана входят фурфуриловый спирт

(ФОЛ), получаемый путем селективного гидрирования фурфурола [74], а также 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), содержащийся в бионефти [75] (Рисунок 9).

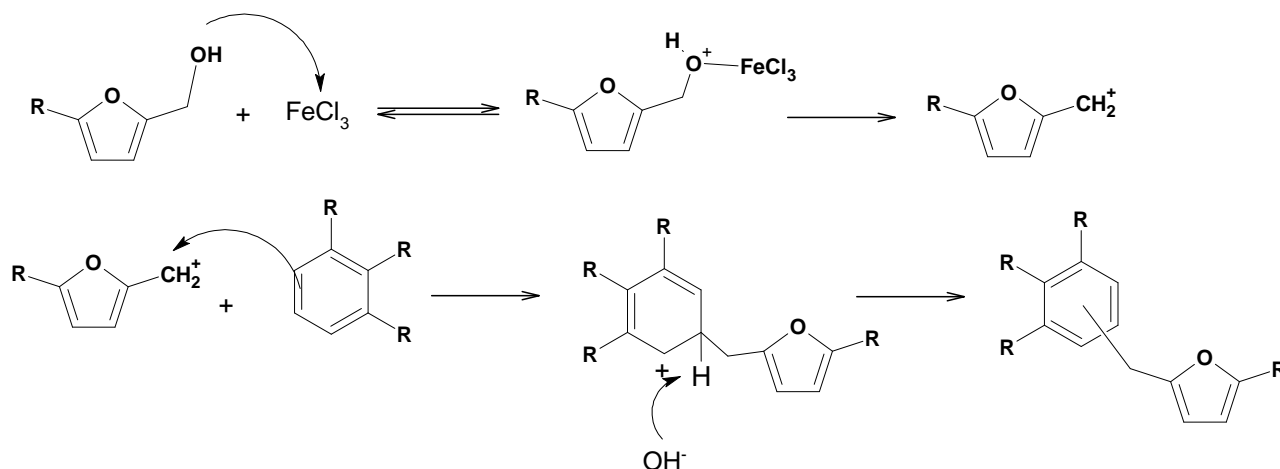


Рисунок 9. Механизм реакции алкилирования ароматических оксигенатов по Фриделю–Крафтсу производными фурана.

В результате алкилирования ароматических соединений бионефти ФОЛ и 5-ГМФ образуются C₁₀-C₁₈ оксигенаты – прекурсоры для получения циклоалканов. Авторы [76] исследовали алкилирование анизола, гваякола и фенола фурфуроловым спиртом на различных кислотных катализаторах. Среди изученных твердокислотных катализаторов (FeCl₃, AlCl₃, ZnCl₂, CuCl₂, MnCl₂, SnCl₂, Nafion, Amberlyst-15, Al-MCM-41) и жидких катализаторов (CF₃SO₃H, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH) было обнаружено, что FeCl₃ оказался наиболее активным для алкилирования анизола и гваякола, тогда как AlCl₃ показал себя лучше в случае алкилирования фенола. Порядок реакционной способности ароматических оксигенатов был следующим: гваякол > фенол > анизол. Селективность по моноалкилированному продукту составила 71.0, 92.4 и 84.3% для анизола, гваякола и фенола соответственно. Когда для алкилирования использовали 5-ГМФ, реакция протекала медленнее в связи с эффектом смещения электронной плотности из-за альдегидной функциональной группы, однако селективность по моноалкилированным продуктам приближалась к 100%.

Авторы [77] также сообщают, что FeCl₃ был наиболее активным и селективным катализатором среди всех жидких и твердых катализаторов, используемых для алкилирования фенола. При этом увеличение концентрации фурфуролового спирта привело к более высокому выходу диалкилированного продукта. Алкилирование анизола, гваякола и м-крезола было изучено в оптимизированных условиях реакции. Реакционная способность ароматических оксигенатов снижалась в следующем ряду гваякол > м-крезол > фенол > анизол в случае алкилирования фурфуроловым спиртом, аналогичная тенденция наблюдалась и в случае 5-ГМФ. Однако в случае

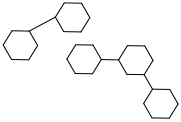
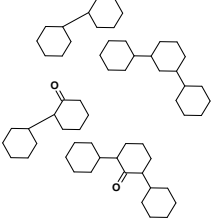
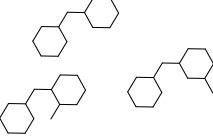
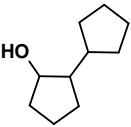
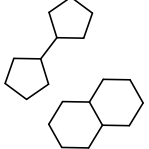
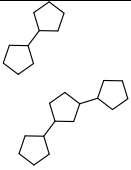
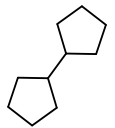
5-гидроксиметилфурфурола селективность продуктов моноалкилирования составила почти 100%. Было проведено исследование влияния давления азота на алкилирование ароматических оксигенатов. Селективность по моноалкилированному продукту увеличивалась с ростом давления вплоть до 100% для анизола, фенола и м-крезола, а в случае гваякола наблюдалась обратная тенденция. Конверсия 5-ГМФ увеличивалась с ростом давления азота при 100% селективности к моноалкилированному продукту.

Оксигенаты, полученные в результате реакций образования С-С связей, могут быть преобразованы в углеводороды топлив путем гидродеоксигенации с использованием металлсодержащих катализаторов, например Pd/C [78]. Так, гидродеоксигенация продуктов алкилирования ароматических оксигенатов производными фурана проводилась с использованием катализатора Pd/HZSM-5 [76]. При оптимальных условиях (200°C, 6 МПа H₂) с последующей очисткой с помощью вакуумной перегонки получилось выделить н-пентилциклогексан и его разветвленные изомеры (93.5%), а также н-бутилциклогексан и другие изомеры (6.3%).

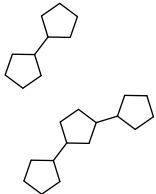
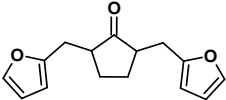
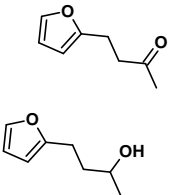
Реакции алкилирования и гидродеоксигенации как правило проводятся последовательно, и требуют, соответственно, использования двух катализаторов (один для реакции образования С-С связи, другой для гидродеоксигенации). Также необходимо проводить отделение продуктов реакции от катализатора после первой стадии [79]. Таким образом, процесс двухстадийной конверсии соединений бионефти в алканы требует дополнительных ресурсов, поэтому актуальной задачей является исследование бифункциональных катализаторов для реакции образования связей С-С и гидродеоксигенации в одном реакторе.

Далее приведены примеры таких бифункциональных катализаторов и их использования в процессах, в результате которых получают топливные алканы и оксигенатные соединения с удлиненной углеродной цепью (Таблица 2). При этом реакции проводятся либо в один этап, либо с незначительным изменением условий (например, повышение температуры).

Таблица 2. Сравнение различных тандемных процессов получения алканов из компонентов биомассы.

| Катализатор(ы) | Условия реакции | Конверсия, % | Выход | | Ссылка |
|----------------------|---|-----------------|-------|---|--------|
| | | | % | Продукт | |
| 0.2% Pd/H β | 3 г фенол, 15 г н-гексан, 180°C, 5 МПа H ₂ , 6 ч, 0.75 г катализатора | 100 | 95 |  | [80] |
| Pd/C + H β -60 | 40 ммоль гваякола, 12 мл H ₂ O, 200°C, 6 МПа H ₂ , 0.024 г Pd/C + 1.2 г H β -60 | 96.3 | 68.8 |  | [81] |
| Ru@Al | 1.8 ммоль ванилин, 30 мл H ₂ O, 270°C, 4 МПа H ₂ , 2 ч, 50 мг катализатора | 100 | 50 |  | [82] |
| 10Cu | 44 ммоль ЦПО, 30 мл циклогексан, 170°C, 1 МПа H ₂ , 4 ч, 0.5 г катализатора | 100 | 75 |  | [83] |
| Pt@H-BEA | 0.5 ммоль ЦПО, 15 мл циклогексан, 170°C, 0.345 МПа, 3 ч | >95 | 78 |  | [84] |
| Ni/Mg-Al-O/AC | 90 ммоль ЦПО, 260°C, 4.5 МПа H ₂ , 12 ч, 2.4 г катализатора | 84.7 | 64.4 |  | [85] |
| Pd@meso-ZSM-5 | 1 ммоль ЦПО, 25 мл циклогексан, 160°C, 1 МПа H ₂ , 24 ч, 0.04 г катализатора | 100 | 87.1 |  | [86] |

Продолжение таблицы 2

| Катализатор(ы) | Условия реакции | Конверсия, % | Выход | | Ссылка |
|----------------|--|-----------------|-------|--|--------|
| | | | % | Продукт | |
| NiCa/ZrP | 180°C, 0.1 МПа H ₂ , H ₂ /циклопентанон/н-гексан = 60/1/1, WHSV = 0.36 г/г/ч | 97.3 | 79.8 |  | [87] |
| CaO + Pd/C | 0.01 моль ЦПО и 0.02 моль ФАЛЬ, 150°C, 4 МПа H ₂ , 10 ч, 0.05 г каждого катализатора | 100 | 98.5 |  | [88] |
| Pt@Na-ZSM-5 | 0.5 ммоль ФАЛЬ, 5 ммоль ацетон, 5 ммоль этанол, 1.5 мл циклогексан, 160°C, 4.137 МПа H ₂ , 24 ч | >95 | 70 |  | [89] |
| Pt/MgZr | 0.324 моль/л ФАЛЬ и ацетон, H ₂ O, 220°C, 4.5 МПа H ₂ , 24 ч, 0.1 г катализатор | 100 | 50 | н-октан и н-тридекан | [90] |

Авторы работы [80] получали би- и трициклические алканы из фенола и его производных на бифункциональном катализаторе Pd/H β в тандемном процессе алкилирования-гидродеоксигенации (Рисунок 10).

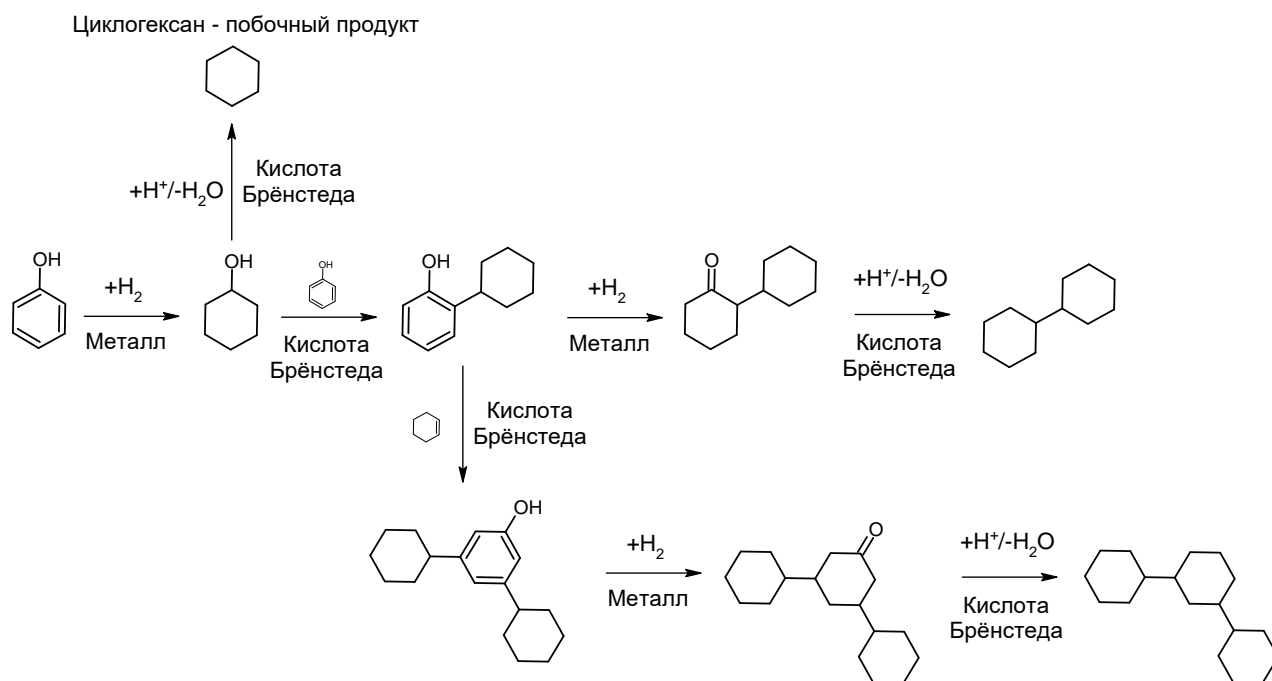
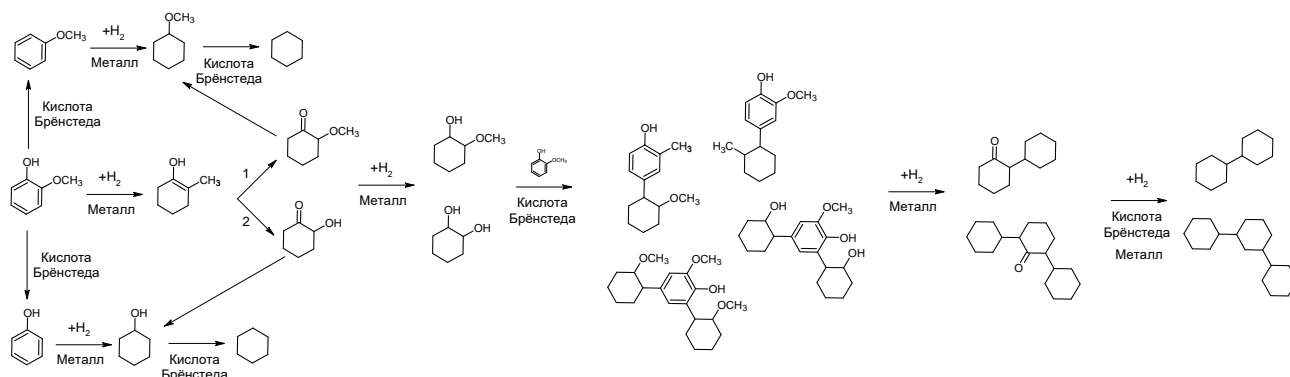


Рисунок 10. Механизм тандемного процесса алкилирования-гидродеоксигенации фенола [80].

Подробно разобран механизм процесса и побочные реакции. Получение алканов из фенола на Pd/H β протекало в два этапа: фенол гидрировался на металле с образованием циклогексанола, затем циклический спирт алкилировал фенол с образованием циклогексилфенола и его последующей гидродеоксигенацией в бициклогексан. Кроме того, циклогексилфенол также подвергался алкилированию с образованием бициклогексилфенола, дальнейшая гидродеоксигенация которого приводила к образованию трициклического бициклогексилциклогексана. Отмечалось, что конкурентно протекала реакция гидродеоксигенации циклогексанола с образованием циклогексана.

Продолжением предыдущей работы является статья [81], в которой описана реакция алкилирования-гидродеоксигенации гваякола в водной среде (а не в неполярном растворителе, что более соответствует реальному составу бионефти), хотя авторы использовали смесь двух катализаторов Pd/C и H β вместо одного полифункционального.

Механизм процесса более сложный, чем в случае конверсии фенола (Рисунок 11), основной побочной реакцией остается превращение реагента в моноциклические алканы. При гидрировании гваякола могут образовываться два алкилирующих агента: 2-метоксициклогексанол и 1,2-



Авторы работы [81] указывают на важность выбора металлического и кислотного катализатора. Отмечено, что на палладиевом катализаторе ароматические молекулы гидрируются до оксигенатных соединений, которые затем алкилируют гваякол. В свою очередь на платиновом катализаторе активно протекает разрыв С-О связи [91], в результате чего гваякол и интермедиаты реакции более активно превращались в циклогексан. Из кислотных катализаторов наилучшие результаты были получены при использовании Н β -60 благодаря сочетанию в нём достаточно большого размера пор (0.57 нм) и кислотности (0.134 г/мл).

Яти и др. [82] исследовали тандемную конденсацию-гидродеоксигенацию ванилина с получением алканов. При конверсии 100% выход бескислородных димеров достигал 50%, при этом образовывалось 37.5% олигомеров. Высокая селективность катализатора Ru@Al по целевым алканам объясняется синергическим взаимодействием кислотных центров носителя с металлическими активными центрами: конденсация ванилина протекала на поверхности носителя, после чего происходила гидродеоксигенация полученных продуктов на наночастицах рутения.

Помимо прямого превращения соединений, содержащихся в бионефти, в компоненты топлив, в литературе описаны стратегии по их получению из продуктов частичного гидрирования и

гидродеоксигенации компонентов бионефти. Как правило, такими продуктами являются спирты и карбонильные соединения. Для их превращения также применяют бифункциональные катализаторы, поэтому изучение закономерностей влияния состава и структуры катализатора на пути превращения субстратов может помочь и в разработке бифункциональных катализаторов гидроконверсии соединений-компонентов бионефти.

Большое количество работ посвящено тандемным процессам с участием карбонильных соединений, получаемых при гидрировании содержащихся в бионефти молекул, в частности – цикlopентанона. Скиароли и др. [83] проводили конденсацию-гидрирование цикlopентанона на бифункциональных катализаторах на основе наночастиц меди, нанесённых на смешанный оксид MgAl_2O_4 со слоистой структурой. Основные центры носителя MgAl_2O_4 были активны в альдольной конденсации, а наночастицы меди – в гидрировании $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей. Продуктами реакции были C_{10} и C_{15} спирты и кетоны – прекурсоры для получения топлив. Наибольшую активность катализаторы проявили в диапазоне температур 130-170°C, при этом показано, что состав продуктов реакции зависит от содержания меди в катализаторе. При полной конверсии цикlopентанона наибольшая селективность образования C_{10} алифатического спирта, цикlopентилциклопентанола, составила более 75% на катализаторе $10\text{Cu}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ при 170°C, 1 Мпа H_2 , 4 часа.

Медные катализаторы наиболее активны при 130-170°C, образовывались как C_{10} , так и C_{15} спирты и кетоны – прекурсоры топлив. Основные центры были активны в альдольной конденсации, а медные наночастицы гидрировали $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связи. Показано, что контролируя количество меди, возможно получать бициклические C_{10} алифатические спирты с высокой селективностью 75% при полной конверсии цикlopентанона.

В работе [84] получали на катализаторе Pt@H-BEA из цикlopентанона C_{10} алканы (декалин и бициклопентан). Авторы использовали два типа катализаторов: в первом наночастицы платины были инкапсулированы в поры цеолита BEA, а во втором – находились на поверхности его кристаллов. Продуктами реакции на первом катализаторе были C_{10} алканы (выход 78%), а на втором – цикlopентан (выход ~60%). Предполагается, что в случае первого катализатора вначале происходит конденсация цикlopентанона на кислотных центрах внутри пор цеолита, и лишь потом полученный продукт подвергается гидрированию на иммобилизованных наночастицах платины, в то время как в случае второго катализатора протекает гидрирование молекул цикlopентанона на наночастицах платины их-за их доступности.

Ли и др. [85] описали конденсацию/гидрирование цикlopентанона с получением би- и трициклических алканов на бифункциональном катализаторе Ni/Mg-Al-O/AC на основе наночастиц никеля, нанесенных на кристаллы смешанного оксида магния-алюминия, иммобилизованных в

матрицу активированного угля. Выход целевых алканов при проведении реакции при 260°C, 4.5 Мпа H_2 , 12 ч составил 64.4%, а основной побочной реакцией являлось гидрирование мономеров. Наибольшего выхода целевых алканов удалось достичь при поэтапном повышении температуры: вначале альдольная конденсация проводилась при 170°C в атмосфере водорода, а затем проводилось гидрирование продуктов конденсации при 260°C. Конверсия циклопентанона составила 94.7%, а выход алканов 70.7%, что больше на 10% и 6.3% соответственно, относительно одноэтапного процесса. Таким образом, изменяя только температуру возможно добиться улучшения результатов тандемного процесса. Также отмечено, что проведение реакции в органических растворителях (особенно в н-пентане) способствует сохранению катализатором активности из-за снижения контакта между катализатором и водой.

Дэнг и др. [86] описали пример катализаторов Pd/meso-ZSM-5 и Pd@meso-ZSM-5, проявивших высокую активность в конверсии циклопентанона в C_{10} - C_{15} алканы и отличающихся расположением наночастиц палладия на носителе. Кислотные центры в носителе meso-ZSM-5 катализировали процессы конденсации циклопентанона и дегидратации спиртов, а наночастицы палладия – гидрирования $C=C$ и $C=O$ связей. Наличие мезопор в носителе способствовало образованию продуктов конденсации и их лёгкой диффузии к наночастицам палладия. В то же время, активность катализатора Pd@meso-ZSM-5 была выше благодаря близкому расположению палладия и кислотных центров носителя, из-за чего диффузия образующихся в ходе реакции интермедиатов протекает быстрее (Рисунок 12).

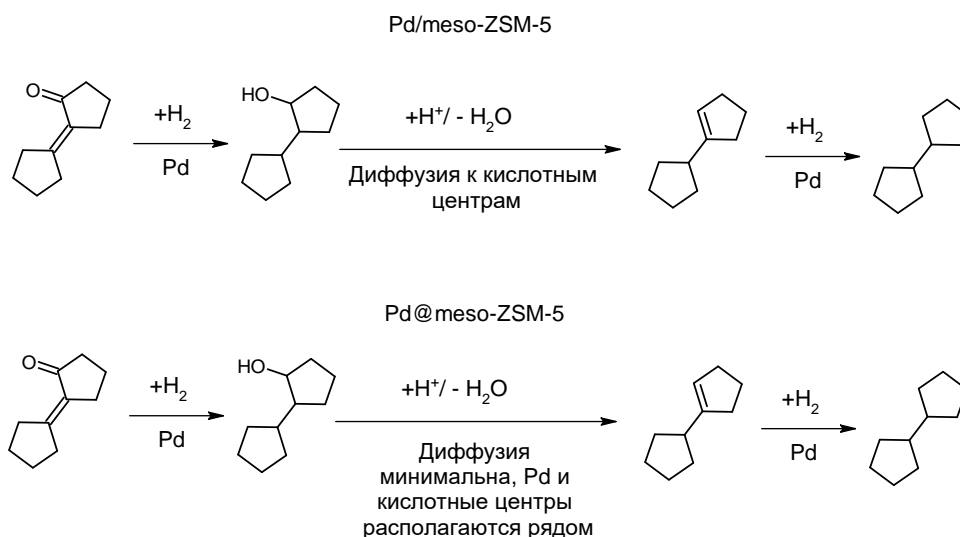


Рисунок 12. Разница в процессе на палладиевых катализаторах [86].

Цзоу и др. [87] синтезировали полициклические алканы из кетонов и/или спиртов биомассы на катализаторах Ni/ZrP и NiCa/ZrP. Исходный катализатор Ni/ZrP обладал высокой кислотностью,

способствующей протеканию кислотно-катализируемой конденсации цикlopентанона. Однако, модификация катализатора кальцием привела к появлению в его структуре гораздо более активных основных центров, генерирующих из кетонов карбанионы. В результате, хотя оба катализатора проявили высокую активность в синтезе полициклоалканов из цикlopентанона, их выход на катализаторе NiCa/ZrP был выше (79.8% против 70.5%).

Не меньшее число работ посвящено tandemным реакциям конденсации-гидродеоксигенации фурана и его производных в компоненты топлив или в их прекурсоры. Данные субстраты отличаются высокой реакционной способностью, из-за чего в ходе реакций с их участием нередко протекают и побочные процессы, например, поликонденсация. Из-за этого tandemное превращение фурана и его производных проводят в более узком диапазоне условий, получая продукты неполного гидрирования или гидродеоксигенации.

Ванг и др. [88] изучали синтез 2,5-бисфуран-2-метилциклопентанона из фурфурола и цикlopентанона в один этап при помощи tandemной реакции алкилирования-гидрирования. В качестве каталитической системы авторы выбрали смесь $\text{CaO} + \text{Pd/C}$: оксид кальция катализировал конденсацию субстратов, а палладий – селективное гидрирование двойных связей ($\text{C}=\text{C}$) в получаемом продукте конденсации. В оптимальных условиях (150°C , 4 МПа H_2 , 10 ч) выход 2,5-бисфуран-2-метилциклопентанона составил 98.5%. Далее авторы провели его гидродеоксигенацию на катализаторе Pd/H-ZSM-5, получив смесь C_{14} алканов с выходом 86.1%.

В работе [89] описано влияние природы кислотных центров и растворителя на протекание tandemного процесса альдольной конденсации-гидрирования между фурфуролом и ацетоном. Сравнивались два катализатора Pt@Na-ZSM-5 и Pt@H-ZSM-5, обладающие разной концентрацией и типами кислотных центров. Катализатор Pt@H-ZSM-5 содержит как кислотные центры Бренстеда, так и кислотные центры Льюиса, причём, как отмечают авторы, в то время как первый тип кислотных центров отвечает за протекание целевых реакций конденсации и раскрытия фуранового кольца, второй тип кислотных центров способствует протеканию побочной реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. В результате основными продуктами реакции на катализаторе Pt@H-ZSM-5 были продукты гидрирования, выход которых достигал 80%. После модификации катализатора натрием удалось полностью нейтрализовать кислотные центры Льюиса, в результате чего удалось достичь высокого выхода (до 70%) продуктов алкилирования-гидрирования. При смене растворителя с циклогексана на этанол также наблюдалась тенденция к снижению интенсивности протекания процесса алкилирования.

Фаба и др. [90] описали получение в tandemном процессе n-алканов из фурфурола и ацетона в присутствии катализатора Pt/MgZr. Оптимальным оказалось проводить процесс в воде, таким

образом алканы не нужно было экстрагировать. Выход н-алканов при выбранных условиях (220°C, 4.5 МПа H₂, 24 ч) составил 50%. Стоит отметить, что активность бифункционального катализатора была выше, чем активность смеси монофункциональных катализаторов, что вероятно указывает на важность взаимодействия различных активных центров в катализаторе.

Некоторые работы фокусируются непосредственно на получении кислородсодержащих соединений как целевых продуктов (гибридные топлива, смазочные материалы и т.д. [97–102]), без проведения их дальнейшей полной гидродеоксигенации.

В работе [103] из смеси 5-ГМФ и производных фурана получали биолубриканты на основе молекул разветвлённого строения (Рисунок 13). Реакции образования С-С связей проводили в присутствии фосфорновольфрамовой кислоты. Указано, что протекали побочные реакции полимеризации и изомеризации с раскрытием цикла, что снижало выходы целевых продуктов до ≈ 90% (0.5 г 5-ГМФ, 60°C, 12 ч, 0.02 г катализатора). Далее описаны два возможных пути получения биолубрикантов: гидрирование на Pd/C (0.5 г субстрата, 200°C, 4 МПа H₂, 3 ч, 0.05 г Pd/C), с получением эпокси эфиров, и гидродеоксигенация на Pd/C–Pt/HZSM-5 (0.2 г субстрата, 260°C, 5 МПа H₂, 10 ч, 0.05 г Pd/C + 0.1 г Pt/HZSM-5) с получением разветвленных алканов. Полученные соединения обладали смазочными свойствами, не уступающими коммерческому Mobil PAO3.6. В случае гидрирования фурановое кольцо становилось насыщенным, при этом кислород из соединения не удалялся. Стоит отметить, что подобные соединения с насыщенным фурановым кольцом в других работах считались возможными оксигенатными топливными добавками [104, 105].

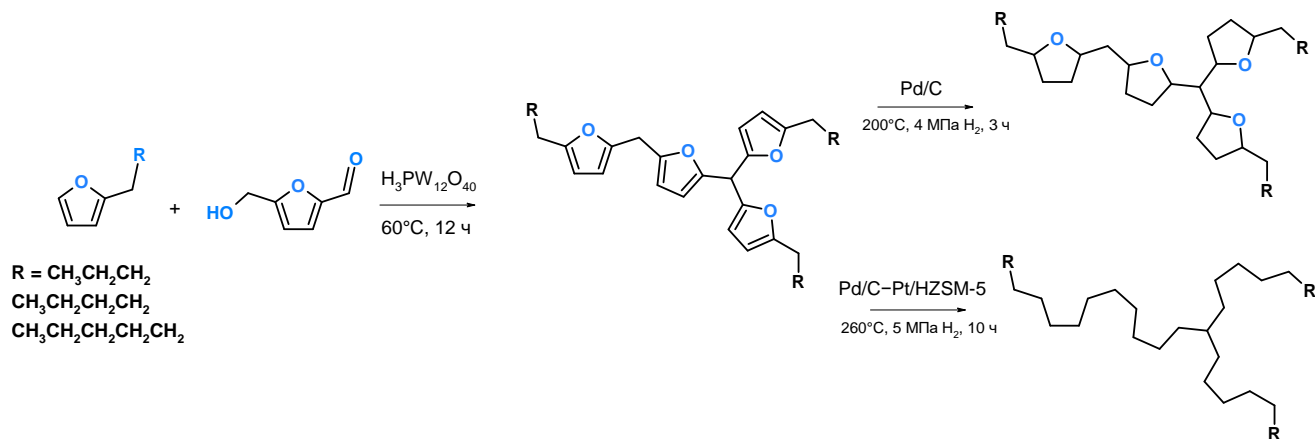


Рисунок 13. Получение биолубрикантов из производных фурана [103].

Ядав и др. [61] синтезировали топливные оксигенаты, содержащие фурановое кольцо, из смеси 5-(ацетоксиметил)фурфурола и бензола или его замещенных аналогов (Рисунок).

Алкилирование проводили в присутствии ZnCl_2 , выход продукта алкилирования составил 59% (2.98 ммоль 5-(ацетоксиметил)фурфурола, 11.94 ммоль бензола, 120°C , 3 ч, 0.25 г ZnCl_2). Продукты алкилирования использовали в двух процессах с превращением альдегидной группы: декарбонилирование без растворителя (0.25 г субстрата, 140°C , 3.5 ч, 0.2 г $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) или гидрирование в метаноле альдегидной группы (0.25 г субстрата, комнатная температура, атмосфера водорода, 2.5 ч, 0.025 г Pd/C , 0.125 г Amberlist-15). Тем не менее, в работе не описаны физико-химические свойства получаемых оксигенатных соединений, что особенно важно для оценки возможности их использования как топлив, учитывая наличие в них кислорода.

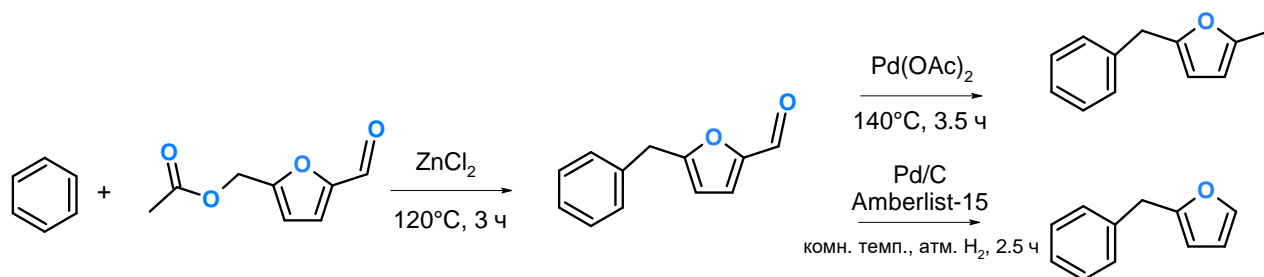


Рисунок 14. Получение оксигенатных топлив из 5-(ацетоксиметил)фурфурола и ароматических соединений [61].

Лю и др. [106] получали смесь алканов или эфиров из 2-метилфурана и различных кетонов/альдегидов в двухэтапном процессе (Рисунок). С выходом 96% смесь карбонильных соединений и 2-МФ подвергали конденсации в присутствии $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ (1 ммоль альдегида, 2 ммоль 2-МФ, 45°C , 5 ч, 0.5 моль% $\text{Hf}(\text{OTf})_4$) с последующей гидродеоксигенацией продуктов на Pd/C (150°C , 4 МПа H_2 , 5 ч, альдегид: Hf : Pd = 200:40:16 ммоль, этилацетат). Эфиры получали схожим способом, однако стадию гидрирования проводили в более мягких условиях (1 ммоль кетона, 2 ммоль 2-МФ, 45°C , 6 ч, 1 моль% $\text{Hf}(\text{OTf})_4$, затем 0.2 моль% Pd/C , 0.5 мл H_2O , 3 МПа H_2 , 80°C , 3 ч, выход эфиров 81%). Таким образом, показаны различные подходы к получению топлив с полным или неполным удалением кислорода из промежуточных соединений.

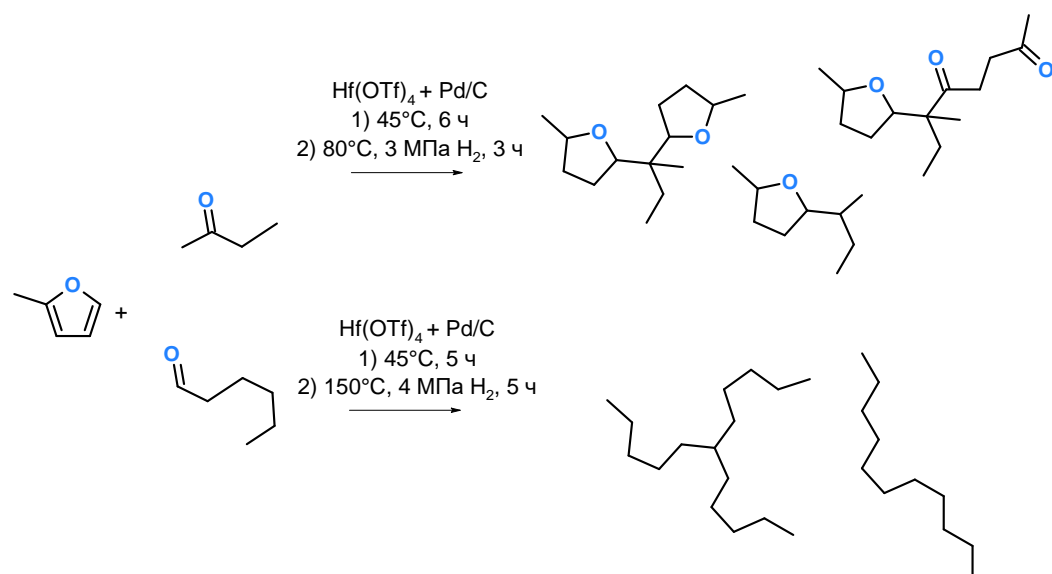


Рисунок 15. Получение эфиров и алканов из соединений биомассы [106].

Некоторые работы посвящены изучению гидродеоксигенации продуктов конденсации с раскрытием фуранового кольца, но с неполным удалением атомов кислорода. Ли и др. [107] получали ценные кислоты из длинноцепочечных оксигенатов на смеси катализаторов Pd/C + W(OTf)₆ (0.5 ммоль субстрата, 5 мл уксусной кислоты, 180°C, 2 МПа H₂, 8 ч, 2 моль% Pd/C, 6 моль% W(OTf)₆, выход 94%). Уксусная кислота и трифлат вольфрама промотировали раскрытие тетрагидрофуранового кольца и последующую деполимеризацию олигомерных интермедиатов. В итоге селективно удалялись все атомы кислорода, кроме входящих в карбоксильную группу (Рисунок).

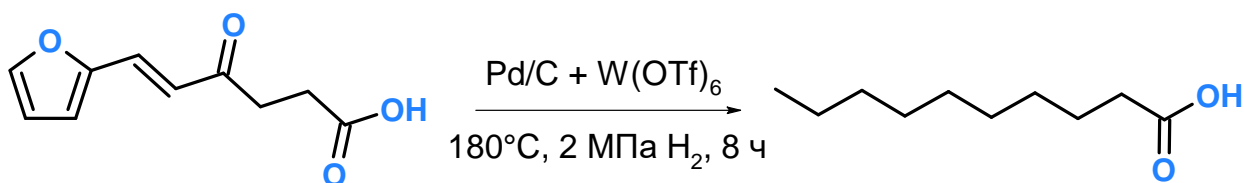


Рисунок 16. Превращение продукта конденсации в каприновую кислоту [107].

В работе [108] получали 1-октанол из фурфурола и ацетона при помощи последовательных реакций альдольной конденсации (5 мл ФАЛЬ, 45 мл ацетон, 120°C, 1 МПа N₂, 8 ч, 1 г катализатора Al₂O₃-ZrO₂), гидрирования (+ 1 г Ni/Al₂O₃-ZrO₂ и 50 мл H₂O, 60°C, 3 МПа H₂, 8 ч) и гидродеоксигенации (+ 1 г КСС-1-APSO₃H и 50 мл H₂O, 200°C, 3 МПа H₂, 24 ч) с добавлением новых катализаторов на каждом этапе. Выход октанола-1 при подобном проведении процесса составил 48.7% при 100% конверсии фурфурола, данный подход (добавление новых порций катализаторов с

различными свойствами на каждом этапе) может рассматриваться как один из вариантов реализации сложного однореакторного процесса.

Таким образом, в литературе описаны примеры тандемных процессов получения алканов из соединений биомассы и продуктов их переработки в различных комбинациях, однако среди них наименее изученными остаются подходы по совместной переработке в тандемных процессах ароматических соединений и производных фурана. Ключевыми факторами, определяющими активность и селективность катализаторов в получении длинноцепочечных соединений, являются свойства носителя (размер пор, концентрация и тип кислотных или основных центров), природа металла, его содержание и расположение в катализаторе, а также наличие специфических взаимодействий между металлом и носителем. В зависимости от специфики процесса и реагентов возможно проведение реакции в различных средах, в том числе и без растворителя.

Также стоит заметить, что помимо проведения полной гидродеоксигенации продуктов конденсации описаны подходы по селективному их гидрированию с образованием оксигенатных продуктов, также используемых в качестве добавок к топливам.

Проведенный анализ современных подходов к получению компонентов топлив и ценных соединений из лигноцеллюлозного сырья с участием реакций образования новых C-C связей позволяет выделить основные факторы, влияющие на эффективность процесса:

- Способ проведения: двухстадийные процессы переработки легче с точки зрения подбора оптимальных условий и контроля за протекающими в ходе них реакциями. Однако, одностадийные процессы перспективнее, поскольку при проведении в оптимальных условиях позволяют с меньшими затратами энергии и времени получать целевые продукты с аналогичными выходами.

- Тип каталитической системы: наиболее эффективны в тандемных процессах – би- и полифункциональные катализаторы, при этом часто используемые механические смеси катализаторов им уступают. Критическую роль играет синергетическое взаимодействие активных центров различной природы, что подтверждается высокими выходами целевых продуктов в соответствующих исследованиях.

- Состав катализатора: носитель должен обладать кислотными свойствами, необходимыми для протекания реакций образования новых C-C связей. Также он должен содержать соединения или наночастицы металла для гидрирования непредельных связей C=O и C=C в выбранных условиях.

- Условия проведения процессов: они играют важную роль в достижении высоких конверсий. При этом температура, время реакции и давление варьируются в достаточно широком диапазоне в различных работах. Однако критическое влияние на протекающие процессы оказывает выбор среды (т.е. растворителя). В некоторых работах реакции проводят в воде, так как она содержится в

биомассе в большой концентрации, и в случае получения алканов их не надо дополнительно экстрагировать. В других работах напротив, большой выход продуктов был получен в реакциях в среде неполярных растворителей или смешанной среде.

Большая часть рассмотренных работ сосредоточена на получении алканов из биосырья, но также перспективным направлением исследований является получение оксигенатных топлив или ценных продуктов нефтехимии, содержащих кислород. Стоит учесть, что при неполной гидродеоксигенации сокращаются затраты ресурсов, а tandemные процессы легче оптимизировать.

Так как из лигноцеллюлозы получают очень широкий спектр соединений, выбор субстратов для изучения особенностей протекания tandemных процессов – не менее масштабная задача, чем разработка катализаторов. В частности, tandemные совместные превращения производных фурана и ароматических субстратов исследованы мало. Также, интересным подходом является переработка сложных смесей, близких по составу к реальной бионефти, что на данный момент изучено в малом количестве работ.

2.3 Пористые ароматические каркасы как носители для катализаторов

Как отмечалось ранее, свойства катализаторов tandemных процессов во многом определяются характеристиками носителя. Также ранее отмечалось, что большим потенциалом для создания каталитических систем обладают органические полимеры, в частности – пористые ароматические каркасы.

Пористые ароматические каркасы (ПАК, PAF) – новый тип органических полимеров с регулируемой структурой, состоящих из бензольных колец, соединенных C–C связями. ПАК обладают высокой химической и термической стабильностью, развитой поверхностью, а их ароматическая природа позволяет проводить направленную функционализацию органическими лигандами для создания кислотных центров или оптимизации закрепления активного металла на носителе [109]. Благодаря уникальному сочетанию свойств, PAF находят применение в различных областях науки, таких как газоразделение и адсорбция, извлечение тяжелых металлов, электрохимические процессы и гетерогенный катализ [110, 111]. Важнейшим преимуществом PAF перед другими классами пористых материалов является возможность точного контроля размеров пор, достигаемого за счет варьирования числа бензольных колец в мономерах и степени их функционализации. Такой подход позволяет целенаправленно регулировать как диффузионные характеристики материала, так и параметры активной фазы катализатора (Рисунок 17) [112].

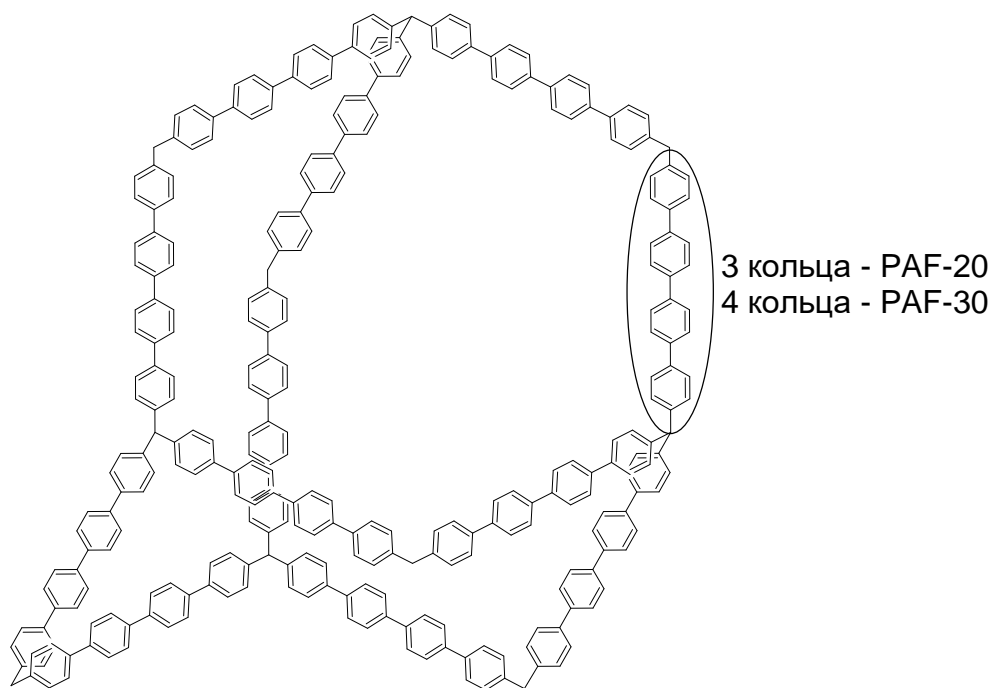


Рисунок 17. Структура пористых ароматических каркасов.

Ароматическая природа PAF обеспечивает широкие возможности их функционализации за счет введения различных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др.). В настоящее время разработаны два основных подхода к получению модифицированных PAF. Первый метод основан на использовании предварительно функционализированных мономеров, содержащих необходимые заместители. Ключевым требованием при этом является химическая инертность этих групп в условиях синтеза каркаса. Данная стратегия успешно применена в исследованиях [113] и [114] для получения PAF с метильными, гидроксиметильными, фталимидметильными и нитрогруппами. Хотя такой подход обеспечивает равномерное распределение функциональных центров в материале, он сопряжен с необходимостью сложного и трудоемкого синтеза мономеров.

Альтернативная стратегия предполагает постсинтетическую модификацию готового каркаса (Рисунок 18), что продемонстрировано в работах [115, 116]. В этом случае распределение функциональных групп неоднородно, что может создавать диффузионные ограничения.

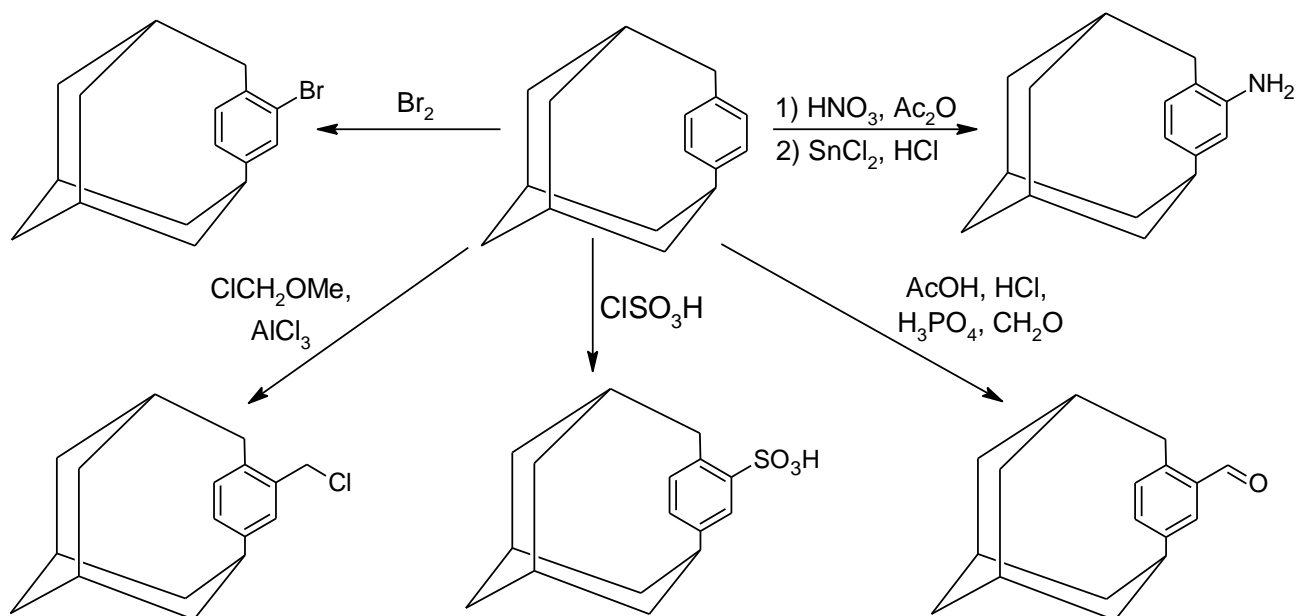


Рисунок 18. Пост-модификация пористых ароматических каркасов.

Сульфирование представляет собой один из ключевых методов функциональной модификации пористых ароматических каркасов. В работе [117] продемонстрирован подход к введению сульфогрупп в структуру PPN-6 посредством обработки хлорсульфоновой кислотой в дихлорметане. Подход к функционализации PAF аминогруппами включает нитрование ароматического каркаса с последующим восстановлением нитрогрупп с использованием хлорида олова (II) [118, 119]. Благодаря возможности целенаправленного введения кислотных или основных групп, функционализированные PAF потенциально могут использоваться в катализе реакций образования C-C связей.

Применение пористых ароматических каркасов без модификаций в качестве носителей катализаторов позволяет получать высокодисперсные системы благодаря их развитой пористой структуре [120, 121]. Однако, в случае слабого взаимодействия металла с каркасом, необходимо дополнительно модифицировать PAF для стабилизации активной фазы. Также модификация необходима для введения в структуру катализатора новых функциональных групп, обеспечивающих протекание тандемных процессов.

Исследование [122] продемонстрировало возможность применения платиновых катализаторов, нанесенных как на немодифицированные, так и на сульфированные пористые ароматические каркасы (Рисунок 19), в процессах гидродеоксигенации кислородсодержащих ароматических соединений. Эксперименты по гидродеоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина в изопропанолe (250°C , 3 МПа H_2 , 2 ч) выявили существенное влияние кислотных

центров на каталитическую активность и состав продуктов реакции. Введение сульфогрупп привело к значительному росту выхода деоксигенированных продуктов: для циклогексана выход увеличился с 27% до 64% (гваякол), с 1% до 66% (вератрол) и с 15% до 95% (пирокатехин).

Таким образом, введение сульфогрупп способствовало повышению активности катализаторов на основе пористых ароматических носителей в реакции гидродеоксигенации компонентов биотоплива за счет протонирования атомов кислорода в молекулах субстратов [123, 124].

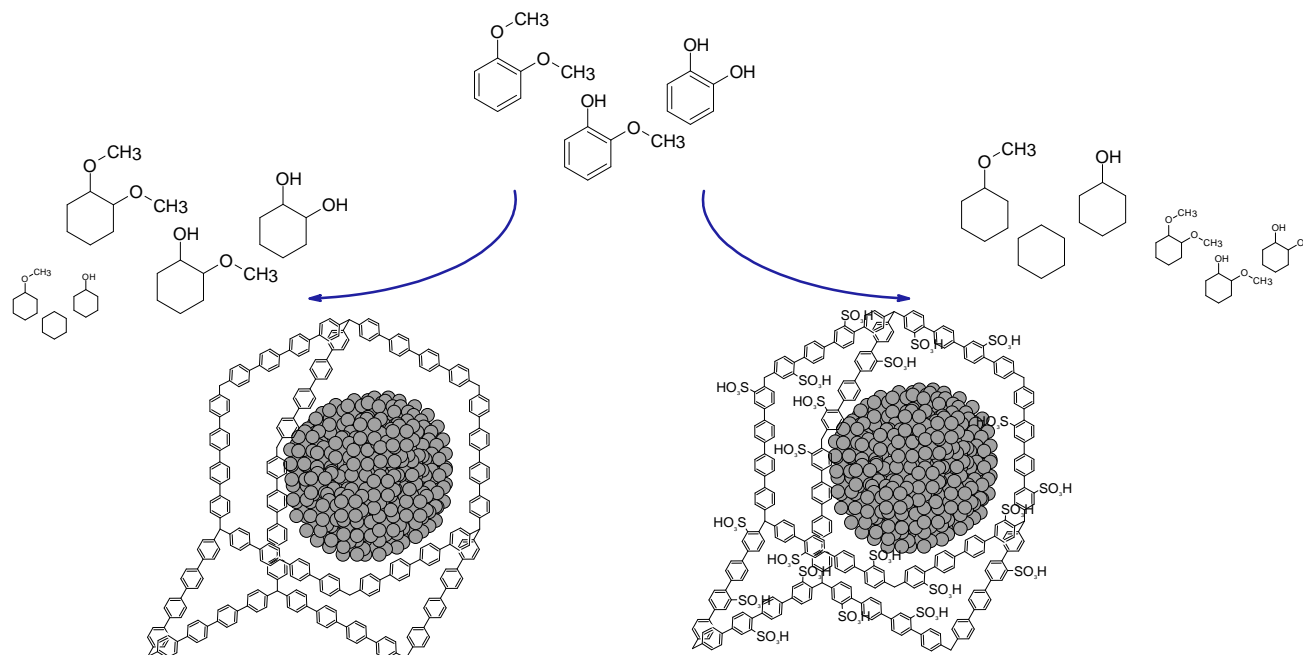


Рисунок 19. Гидродеоксигенация компонентов лигнинной бионефти на платиновых катализаторах [122].

Применение пористых ароматических каркасов для разработки бифункциональных каталитических систем представляет особый интерес для реализации последовательных и tandemных химических превращений. Такие процессы требуют катализаторов, сочетающих высокую активность, селективность и стабильность при строго контролируемом балансе различных активных центров. В работе [115] продемонстрирована эффективность функционализированных PAF, содержащих одновременно кислотные и основные группы, для проведения tandemных реакций деацетализации с последующей конденсацией по механизмам Анри и Кнёвенагеля. Аналогично в работе [125] были получены гетерогенизированные бифункциональные катализаторы, сочетающие родиевый комплекс с пирролидином на пористых полимерных ароматических каркасах на основе

тетрафениладамантановых и тетрафенилметановых субъединиц для каскадной конденсации Кнёвенагеля и гидрирования образующегося олефина.

Авторами [119] описана постфункционализация твердых материалов типа PPAF органическими кислотными и основными группами и их применение в катализе. Этот бифункциональный материал демонстрирует, что органические функциональные группы, которые не могут сосуществовать в растворе, могут эффективно использоваться в каталитических реакциях путем их иммобилизации на полимерном ароматическом каркасе (Рисунок 20).

Альтернативным подходом является использование смеси двух монофункциональных катализаторов [118]. Проведена функционализация PPAF кислотными или основными группами путем постфункционализации. Комбинация PPAF-SO₃H+PPAF-NH₂ эффективно катализирует превращение бензальдегиддиметилацетата в бензилиденмалонитрил. Для тех реакций, в которых не требуется близкое расположение активных центров, эти смеси катализаторов обладают преимуществами по сравнению с бифункциональными системами, такими как более простое приготовление и более широкие возможности использования каталитических систем с различным соотношением кислоты и основания и/или различной силой.

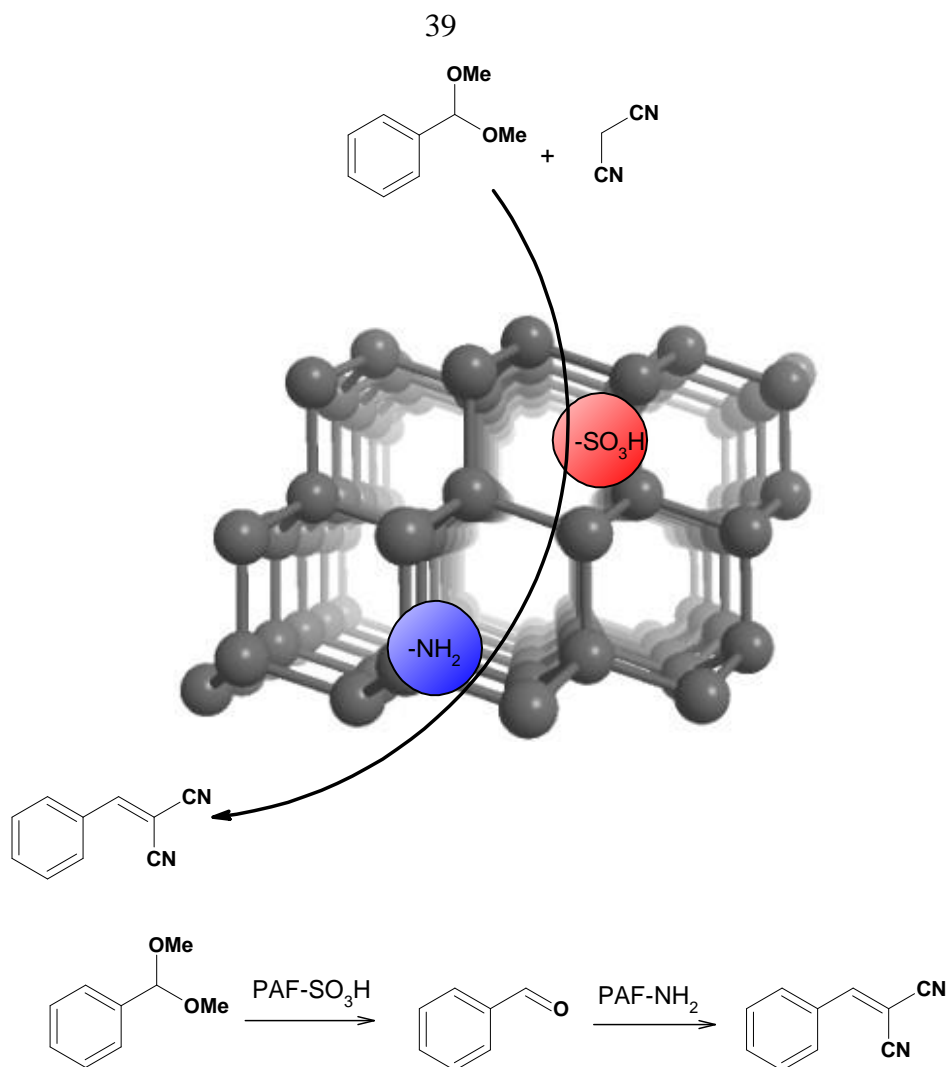


Рисунок 20. Каскадный процесс в присутствии катализатора PPAF-SO₃H-NH₂ [119].

Современные исследования подтверждают значительный потенциал пористых ароматических каркасов (PAF) для разработки как традиционных, так и бифункциональных каталитических систем. Эффективность таких материалов в значительной степени определяется тремя взаимосвязанными факторами: методикой синтеза и структурными особенностями исходных мономеров, стратегией функционализации, а также методом иммобилизации наночастиц металлов. При создании бифункциональных катализаторов на основе пористых органических полимеров интерес представляет не только введение функциональных групп различных типов в структуру каркаса, но и иммобилизация наночастиц металла в качестве активных центров.

3. Экспериментальная часть²

3.1 Реактивы, использованные в работе

Для синтеза и модификации пористых ароматических каркасов использовался PAF-30, полученный в лаборатории по методике [126], и следующие реактивы: хлорид олова (II) (Реахим, ч), гидроксид натрия (Реахим, ч), хлорсульфоновая кислота (Aldrich 97%), трифторуксусная кислота (Компонент-реактив, ч), азотная кислота (Реахим, ч).

Для синтеза катализаторов использовали: 1,5-циклооктадиен (Aldrich, 99%), хлорид тетрааминплатины (II) гидрат (Aldrich, 98%), боргидрид натрия (Aldrich 98%), гидрат хлорида рутения (III) (Aldrich, 38 – 42% Ru), ацетат палладия (II) (Aldrich, 99.9%), гидроксид аммония (Sigma-Tech, ч.д.а.).

² При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The hydrogenation of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural over platinum and palladium catalysts based on porous aromatic frameworks // *Applied Catalysis A: General*. – 2025. – Vol. 689. – P. 120025. – DOI 10.1016/j.apcata.2024.120025. – EDN UACZNU. **JIF 5.5**, 1.73 п.л., доля вклада 80%.
2. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-acid bifunctional catalysts based on porous aromatic frameworks for tandem alkylation-hydrogenation of phenolics with furanics // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2025. – Vol. 390. – P. 113594. – DOI 10.1016/j.micromeso.2025.113594. – EDN KUGREY. **JIF 5.2**, 2.89 п.л., доля вклада 80%.
3. Kulikov L.A., Makeeva D.A., **Dubiniak A.M.**, Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Egazar'yants S.V., Bikbaeva A.F., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of Furfural over Ruthenium Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 64, №4. – P. 471–479. – DOI 10.1134/s0965544124020191. – EDN WOAYMT. **JIF 1.4**, 1.04 п.л., доля вклада 60%.
[Куликов Л.А., Макеева Д.А., Дубиняк А.М., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Бикбаева А.Ф., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование фурфурола на рутениевых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9, № 1. – С. 46-55. – DOI 10.56304/S2414215824010040. – EDN НННJZС. ИФ РИНЦ 0.20, 1.16 п.л., доля вклада 60%]
4. Kulikov L.A., **Dubiniak A.M.**, Makeeva D.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Materials Today Sustainability*. – 2024. – Vol. 25. – P. 100637. – DOI 10.1016/j.mtsust.2023.100637. – EDN GYUDUL. **JIF 7.8**, 1.62 п.л., доля вклада 25%.

В качестве субстратов каталитических реакций использовали: левоулиновая кислота (Aldrich 98%), фурфурол (ABCR, 98%), 5-гидроксиметилфурфурол (Macklin, 97%), 5-метилфурфурол (Aldrich, 99%), метиловый эфир левоулиновой кислоты (Aldrich 98%), этиловый эфир левоулиновой кислоты (Aldrich 98%), н-бутиловый эфир левоулиновой кислоты (Aldrich 98%), фурфуриловый спирт (Компонент-реактив, ч), гваякол (ABCR, 98%), фенол (Реахим, ч), м-крезол (Aldrich, 99%).

В качестве растворителей использовали: этанол (Медхимпром, 95%), дихлорметан (Компонент-реактив, ч), тетрагидрофуран (Компонент-реактив, ч), изопропанол (Компонент-реактив, хч), хлороформ (Компонент-реактив, хч), диоксан (Реахим, ч).

3.2 Синтез материалов и катализаторов

Синтез материала PAF-30-NH₂ [118]

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, помещенную в баню со льдом и снабженную якорем магнитной мешалки, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 50 мл трифторуксусной кислоты и охлаждали до 0°C. Затем добавляли PAF-30 (1 г) и перемешивали 10 минут, после чего по каплям приливали 300 мкл дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь продолжали перемешивать при комнатной температуре в течение 8 часов. Полученную суспензию выливали в воду со льдом, промывали водой, этанолом и ТГФ, после чего сушили на роторном испарителе в течение 6 часов. Полученный продукт представлял собой порошок желтого цвета (950 мг). Далее в круглодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной мешалкой и обратным холодильником, диспергировали 0.95 г PAF-30-NO₂ в 200 мл ТГФ, затем добавляли хлорид олова (II) (15 г). Реакционную смесь перемешивали при кипении в течение 8 часов. Затем смесь охлаждали и добавляли 50 мл 10% раствора NaOH, образовавшийся осадок фильтровали и промывали 10% раствором щелочи до полного очищения от остатков олова. Затем осадок промывали водой и ТГФ и сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез материалов PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 [127]

В одnogорлой колбе емкостью 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, 0.95 г PAF-30 диспергировали в 85 мл хлороформа. Смесь охлаждали в бане со льдом до 0°C, после чего к ней по каплям добавляли 190 мкл или 317 мкл хлорсульфоновой кислоты в случае PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 соответственно. Далее баню убирали, смесь продолжали перемешивать при комнатной

температуре в течение 24 часов. Полученный осадок выливали в лед, затем фильтровали и промывали хлороформом, водой и ТГФ. Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализаторов Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂(COD) [128]

В одногорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, в 16 мл этанола растворяли 22 мг хлорида рутения (III) и добавляли 2 мл 1,5-циклооктадиена. После этого вносили 200 мг пористого ароматического каркаса, постепенно повышали температуру до 60°C и перемешивали в течение суток. Полученную суспензию охлаждали сначала до комнатной температуры, затем в бане со льдом и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (1:1), после чего вели перемешивание еще сутки. Полученный осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализатора Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) [128]

В одногорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки в 16 мл этанола растворяли 11 мг хлорида рутения (III) и добавляли 5 мл аммиака, затем вносили 100 мг PAF-30-SO₃H и перемешивали при 50°C в течение суток. Полученную суспензию охлаждали сначала до комнатной температуры, затем в бане со льдом и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (1:1), после чего перемешивали еще сутки. Осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл), уксусной кислотой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализатора Ru-PAF-30-NH₂ [128]

В одногорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, в 10 мл этанола растворяли 11 мг хлорида рутения (III), затем добавляли 100 мг PAF-30-NH₂, постепенно повышали температуру до 60°C и перемешивали в течении суток. Полученную суспензию охлаждали сначала до комнатной температуры, затем в бане со льдом и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (1:1), после чего перемешивали еще сутки. Осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализаторов Pt-PAF-30 и Pt-PAF-30-NH₂ [129]

В одногорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, в 15 мл смеси этанол:вода (1:1) растворяли 19 мг $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, затем добавляли 200 мг соответствующего носителя (PAF-30 или PAF-30-NH₂), постепенно повышали температуру до 60°C и перемешивали в течении суток, после чего смесь охлаждали до комнатной температуры, затем до 0°C в ледяной бане и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (10 мл, 1:1), после чего вели перемешивание еще сутки. Осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализаторов Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-NH₂ [130]

В одногорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, в 15 мл дихлорметана растворяли 22.3 мг ацетата палладия (II) затем добавляли 200 мг соответствующего носителя (PAF-30 или PAF-30-NH₂) и перемешивали в течении суток при комнатной температуре. после чего смесь охлаждали до комнатной температуры и упаривали растворитель. Полученный остаток обратно суспендировали в 4 мл этанола и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (1:1), после чего вели перемешивание еще сутки. Осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализаторов Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5 [131]

В одногорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, в 15 мл смеси этанол:вода (1:1) растворяли 3.8 мг $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, затем добавляли 200 мг соответствующего носителя (PAF-30-SO₃H-3 или PAF-30-SO₃H-5), постепенно повышали температуру до 60°C и перемешивали в течении суток, после чего смесь охлаждали до комнатной температуры, затем до 0°C в ледяной бане и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (10 мл, 1:1), после чего вели перемешивание еще сутки. Осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализатора Ru-PAF-30-SO₃H-3 [131]

В одnogорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, в 20 мл этанола растворяли 4.4 мг хлорида рутения (III) и добавляли 2 мл 1,5-циклооктадиена. После этого вносили 200 мг PAF-30-SO₃H-3, постепенно повышали температуру до 60°C и перемешивали в течение суток. Полученную суспензию охлаждали сначала до комнатной температуры, затем в бане со льдом и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (1:1), после чего вели перемешивание еще сутки. Полученный осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

Синтез катализатора Pd-PAF-30-SO₃H-3 [131]

В одnogорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, в 15 мл этанола растворяли 4.46 мг ацетата палладия (II) затем добавляли 200 мг PAF-30-SO₃H-3, постепенно повышали температуру до 60°C и перемешивали в течении суток, после чего смесь охлаждали до комнатной температуры, затем до 0°C в ледяной бане и медленно прикапывали 10 мл раствора NaBH₄ (100 мг) в охлажденной смеси этанол-вода (10 мл, 1:1), после чего вели перемешивание еще сутки. Осадок фильтровали, промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Затем сушили на роторном испарителе в течение 6 часов.

3.3 Проведение каталитических испытаний

Реакции проводили при 1100 об/мин. в стальном термостатируемом автоклаве объёмом 50 мл, снабженном пробиркой—вкладышем и якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали требуемые количества катализатора, субстрата и растворителя, автоклав герметизировали, наполняли водородом до необходимого давления. В экспериментах, проводимых при температуре ниже 100°C, температура контролировалась водным термостатом, в экспериментах при температурах выше 100°C – в печах с контролерами. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии с использованием диоксана в качестве стандарта.

Перед повторным использованием катализатора его отделяли центрифугированием от реакционной смеси и промывали ацетоном, после чего вновь центрифугировали. Данную процедуру

повторяли дважды, выделенный катализатор сушили и повторно использовали в реакции с тем же количеством субстрата.

Эксперименты по отделению катализатора от реакционной смеси проводились по описанной в литературе методике [132].

Конверсию в реакциях гидрирования рассчитывали по изменению относительных площадей (S) пиков субстрата и продуктов на хроматограммах по формуле:

$$\text{Конверсия, \%} = \frac{\sum S_{\text{продукты}}}{S_{\text{субстрат}} + \sum S_{\text{продукты}}} \times 100\% \quad (1)$$

Селективность и выход каждого продукта (i) для реакций гидрирования рассчитывали по формулам:

$$\text{Селективность}_i, \% = \frac{S_i}{\sum S_{\text{продукты}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Выход}_i, \% = \frac{\text{Конверсия, \%} \times \text{Селективность}_i, \%}{100\%} \quad (3)$$

Частоту оборотов (TOF) рассчитывали, как количество прореагировавшего субстрата (в молях) на моль металла в единицу времени с учетом дисперсности катализатора D_M по формуле:

$$TOF = \frac{\text{Конв.} \cdot v_{(\text{Субстрат})}}{t \cdot v_{(\text{Катализатор})} \cdot D_M}, \quad (4)$$

Для реакций алкилирования-гидрирования частоту оборотов (TOFs) рассчитывали, как количество целевых продуктов (в молях) на моль металла или кислотного центра в единицу времени с учетом дисперсности катализатора D_M по формуле:

$$TOF_{H^+} = \frac{\text{Выход}_{\text{АЛК}} \cdot v_{(\text{Субстраты})}}{t \cdot m_{(\text{Катализатор})} \cdot C_{H^+}}, \quad (5)$$

$$TOF_{Me} = \frac{\text{Выход}_{\text{АЛК-ГИД}} \cdot v_{(\text{Субстраты})}}{t \cdot v_{(\text{Металл})} \cdot D_M}, \quad (6)$$

Значения дисперсии были посчитаны как $D_M = 1.112/d$ для платины, $D_M = 0.885/d$ для палладия и $D_M = 0.981/d$ для рутения, где d это средний размер частиц, определенный методом ПЭМ в нм [126, 133].

С учетом молярных факторов отклика (RF) и относительных площадей (S) пиков стандарта, субстратов и продуктов на хроматограммах конверсию рассчитывали по формулам:

$$N_i = S_i \cdot RF_i \cdot \frac{N_{\text{стандарт}}}{S_{\text{стандарт}} \cdot RF_{\text{стандарт}}} \quad (7)$$

$$\text{Конверсия, \%} = \frac{\sum N_{\text{продукты}}}{N_{\text{субстраты}} + \sum N_{\text{продукты}}} \times 100\% \quad (8)$$

Селективность и выход каждого продукта (i) в реакциях рассчитывали по формулам:

$$\text{Селективность}_i, \% = \frac{N_i}{\sum N_{\text{Продукты}}} \times 100\% \quad (9)$$

$$\text{Выход}_i, \% = \frac{\text{Конверсия, \%} \times \text{Селективность}_i, \%}{100\%} \quad (10)$$

3.4 Аналитическое оборудование

Анализ методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями выполнен на приборе Nicolet IR200 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45°, для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм в области 4000–400 см⁻¹. Спектры были получены усреднением 100 сканирований.

Характеристики пористости образцов определены на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировались при 120°C в течение 12 часов при давлении 3×10^{-3} атм. Изотермы адсорбции и десорбции азота регистрировались при температуре 77 К. Расчет пористости структур проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность рассчитана по модели BET (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05–0.2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЈН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.96$.

Содержание металла в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU) в ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было выполнено на приборе Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения от 50 до 1 500 000 и разрешением изображения 0.19 нм при напряжении 200 кВ. Обработку микрографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ. Анализ был выполнен в центр коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

Исследование катализаторов методом РФЭС было выполнено на спектрометре OMICRON ESCA+ (OMICRON, Германия). Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживалось ниже 8×10^{-10} мбар; источником излучения служил Al анод (AlK α 1486.6 эВ). Калибровка фотоэлектронных пиков проводилась по линии C1s с энергией связи 284.5 эВ. Деконволюцию

спектров высокого разрешения металлов проводили с использованием программного обеспечения CasaXPS v. 2.3.19PR1.0.

Кислотность катализаторов определяли методом температурно-программируемой десорбции аммиака (NH_3 -ТПД) на хемосорбционном анализаторе USGA-101 (UNISIT, Россия). 0.05 г образца помещали в трубчатый кварцевый реактор. Автоматическая предобработка состояла из ряда последовательных операций: прокаливание образца в гелии при 350°C ; насыщение образца аммиаком при 50°C в течение 20 мин; удаление всего физически адсорбированного аммиака. Затем образец анализировали в токе гелия с программируемым нагревом со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Десорбированный аммиак определяли с помощью катарометра.

Теоретические расчёты методом DFT были выполнены в программе ORCA 5.0 [134, 135].

Количественный анализ реакционной смеси проводили на хроматографе Agilent 6890 G1530A (Hewlett Packard, Санта-Клара, Калифорния, США), оснащённом пламенно-ионизационным детектором и колонкой DB-WAX ($30\text{ м} \times 0.32\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$, полярная фаза). Гелий был использован в качестве газа-носителя; анализ проводили в режиме постоянного потока ($1.5\text{ мл}/\text{мин}$). Хроматограммы записывали и анализировали на компьютере с использованием программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.06.01 (403). В качестве стандарта для расчёта углеродного баланса между реагентами и продуктами использовали диоксан, коэффициенты отклика продуктов реакции рассчитывали по методикам, описанным в литературе [136, 137].

Качественный анализ продуктов реакции проводили методом газовой хромато-масс-спектрологии (Таблица 3) на приборе Leco Pegasus® GC-HRT 4D с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7890, оснащённого второй печью и неподвижным четырехструйным двухступенчатым модулятором. Комбинация колонок для ГХ состояла из MC Rxi-17Sil (30 м ; внутренний диаметр 0.25 мм ; диаметр 0.25 мкм) и MC Rxi-5Sil во второй печи (1.65 м ; внутренний диаметр 0.1 мм ; диаметр 0.1 мкм). Вторую колонку подключали через дезактивированный капилляр без покрытия как к TOFMS (2.95 м ; внутренний диаметр 0.18 мм), так и к ПИД (1.4 м ; внутренний диаметр 0.25 мм). Система использовалась в режиме 1D GC для настройки GCxGC с параллельным обнаружением с помощью TOFMS и FID. Хроматографические и масс-спектрометрические условия приведены в таблице 10. Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF™ версии 5.32 (Leco Corporation). Структура компонентов определена путем анализа масс-спектров с использованием библиотеки NIST v.2.3 от 4 мая 2017 г. Анализ проводился с использованием оборудования, приобретенного при поддержке Программы развития Московского университета.

Таблица 3. Условия ГХ, ПИД и TOFMS.

| | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| Ввод пробы | 0.2 мкл; сплит 1:500 при 300°C |
| Газ-носитель | 1 мл/мин He; постоянный поток |
| Программа печи | 40°C (2 мин) – 200°C (5 мин); 3°C/мин |
| Программа второй печи | 20°C относительно температуры печи ГХ |
| Смещение температуры | 15°C относительно второй печи |
| Температура ПИД | 340°C |
| H ₂ поток ПИД | 40 мл/мин |
| Поток воздуха ПИД | 350 мл/мин |
| Поток в колонке ПИД | 25 мл/мин |
| TOFMS | |
| Температура источника | 250°C |
| Температура линии передачи | 280°C |
| Ионизация | 70 эВ |
| Частота | 100 Гц |

4. Обсуждение результатов³

4.1 Синтез пористых ароматических каркасов

Пористый ароматический каркас PAF-30 был синтезирован из тетракис-(4-бромфенил)метана и 4,4'-бифенилдиборной кислоты по реакции кросс-сочетания Сузуки [138]. Модификацию материала аминогруппами проводили путем нитрования материала смесью азотной и трифторуксусной кислот с последующим восстановлением хлорида олова (II) в ТГФ [118], а сульфогруппами – обработкой PAF-30 хлорсульфоновой кислотой в хлороформе [127] (Рисунок 21).

³ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The hydrogenation of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural over platinum and palladium catalysts based on porous aromatic frameworks // *Applied Catalysis A: General*. – 2025. – Vol. 689. – P. 120025. – DOI 10.1016/j.apcata.2024.120025. – EDN UACZNU. **JIF 5.5**, 1.73 п.л., доля вклада 80%.
2. **Dubiniak A.M.**, Kulikov L.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-acid bifunctional catalysts based on porous aromatic frameworks for tandem alkylation-hydrogenation of phenolics with furanics // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2025. – Vol. 390. – P. 113594. – DOI 10.1016/j.micromeso.2025.113594. – EDN KUGREY. **JIF 5.2**, 2.89 п.л., доля вклада 80%.
3. Kulikov L.A., Makeeva D.A., **Dubiniak A.M.**, Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Egazar'yants S.V., Bikbaeva A.F., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of Furfural over Ruthenium Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 64, №4. – P. 471–479. – DOI 10.1134/s0965544124020191. – EDN WOAYMT. **JIF 1.4**, 1.04 п.л., доля вклада 60%.
[Куликов Л.А., Макеева Д.А., Дубиняк А.М., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Бикбаева А.Ф., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование фурфурола на рутениевых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9, № 1. – С. 46-55. – DOI 10.56304/S2414215824010040. – EDN НННJZС. ИФ РИНЦ 0.20, 1.16 п.л., доля вклада 60%]
4. Kulikov L.A., **Dubiniak A.M.**, Makeeva D.A., Egazar'yants S.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Materials Today Sustainability*. – 2024. – Vol. 25. – P. 100637. – DOI 10.1016/j.mtsust.2023.100637. – EDN GYUDUL. **JIF 7.8**, 1.62 п.л., доля вклада 25%.

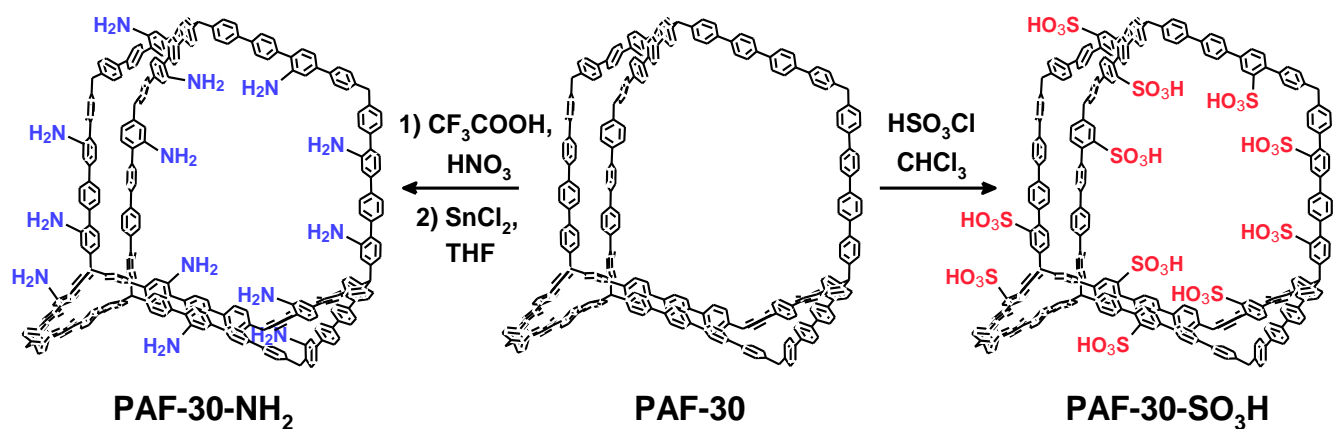


Рисунок 21. Схема синтеза и модификации пористых ароматических каркасов.

Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для материалов PAF-30 и PAF-30-NH₂ представлены в таблице 4 и на рисунке 22. На изотермах адсорбции наблюдается резкий рост кривой при низких относительных давлениях ($P/P_0 = 0-0.05$), указывающий на заполнение микропор. Наличие мезопор в материалах подтверждается подъемом кривой адсорбции в диапазоне $P/P_0 = 0.2-0.9$ и петлём гистерезиса между кривыми адсорбции и десорбции. Внедрение аминогрупп в структуру каркаса приводит к снижению удельной площади поверхности и объема пор. По результатам элементного анализа содержание азота равно 6.2%, что выше теоретического значения – 5.0%.

Таблица 4. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа.

| Материал | Свет, м ² /г | V _{пор} , см ³ /г | ω _N , % |
|------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| PAF-30 | 483 | 0.37 | - |
| PAF-30-NH ₂ | 346 | 0.35 | 6.2 |

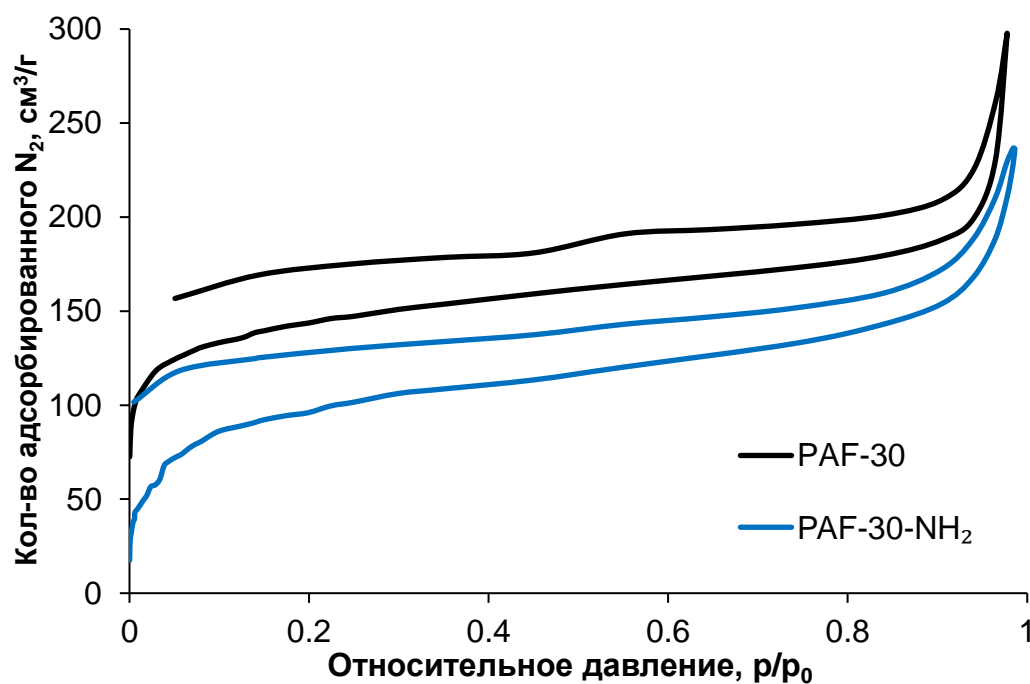


Рисунок 22. Изотермы адсорбции-десорбции азота для материалов PAF-30 и PAF-30-NH₂.

Материалы PAF-30 и PAF-30-NH₂ были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (Рисунок 23). Полосы поглощения, характерные для связи C-Br (1076 cm^{-1}) отсутствуют на спектрах обоих каркасов, что указывает на полноту протекания реакции кросс-сочетания. Полоса поглощения с максимумом на 1600 cm^{-1} , относящаяся к деформационным колебания аминогруппы, появляется в спектре материала PAF-30-NH₂, также стоит отметить, что полосы поглощения с максимумами 1390 и 1510 cm^{-1} , относящиеся к симметричным и ассиметричным колебания нитрогруппы, не наблюдаются на спектре, следовательно, восстановление прошло полностью.

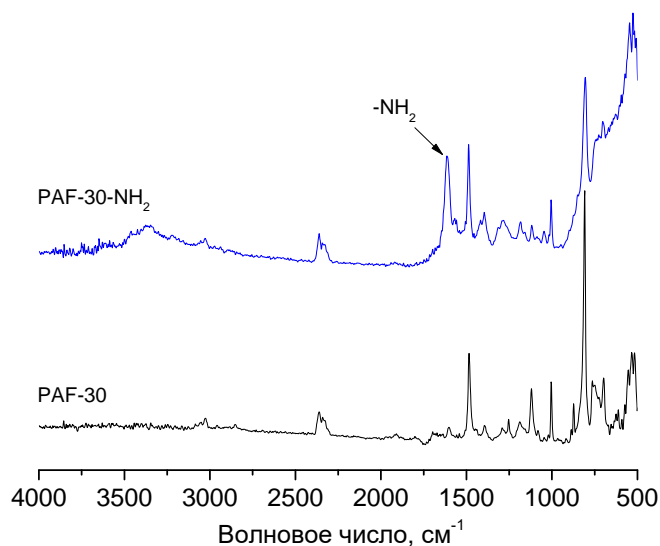


Рисунок 23. ИК-спектры пористых ароматических каркасов PAF-30 и PAF-30-NH₂.

Результаты исследования пористой структуры материалов, модифицированных сульфогруппами, представлены на рисунке 24 и в таблице 5. Аналогично вышеописанным материалам, в каркасах PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 присутствуют микропоры, что подтверждается подъемом изотермы при низких относительных давлениях $P/P_0 = 0-0.05$, и мезопоры, что подтверждается петлей гистерезиса и подъемом кривой адсорбции в диапазоне давлений $P/P_0 = 0.2-0.9$. Элементный анализ показывает, что содержание серы выше теоретического (5.0%) в случае материала PAF-30-SO₃H-5 – 6.3%.

Таблица 5. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа.

| Материал | S _в ет, м ² /г | V _{пор} , см ³ /г | ω _S , % |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| PAF-30-SO ₃ H-3 | 261 | 0.26 | 3.0 |
| PAF-30-SO ₃ H-5 | 281 | 0.16 | 6.3 |

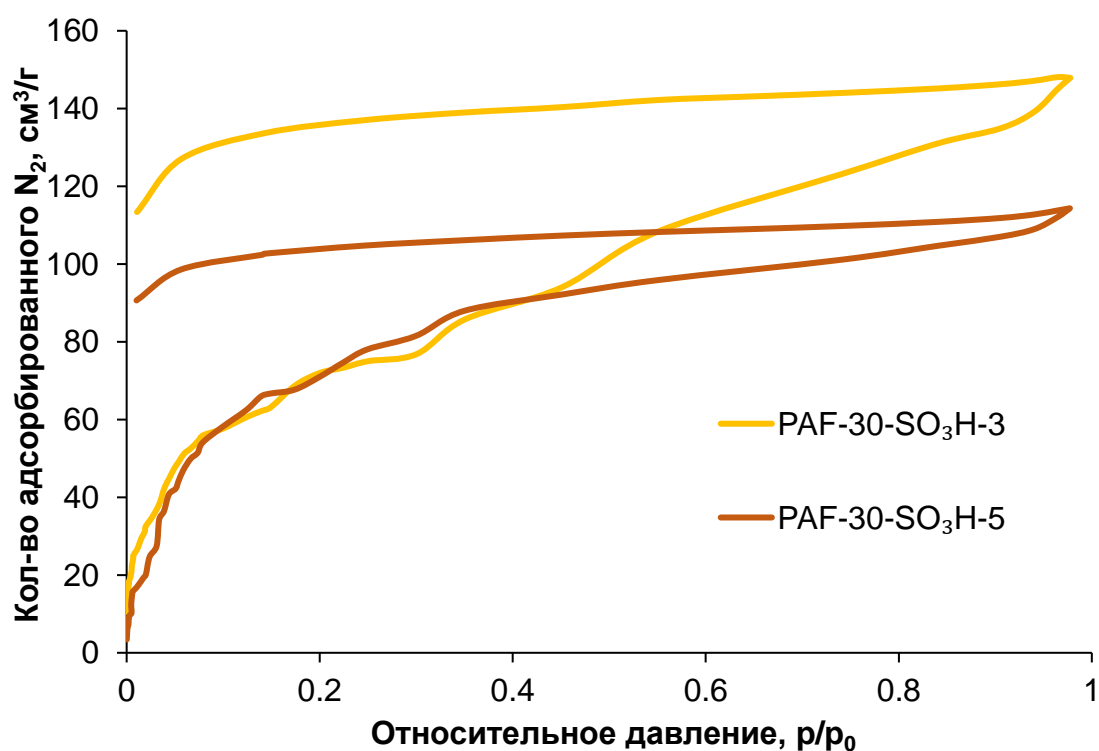


Рисунок 24. Изотермы адсорбции-десорбции азота для материалов PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5.

Материалы PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 были охарактеризованы при помощи ИК-спектроскопии (Рисунок 25). На обоих спектрах присутствуют полосы поглощения, относящиеся к

сульфогруппам с максимумами 1031 см^{-1} (валентные колебания S-O), 1190 и 1240 см^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания соответственно), что указывает на успешную функционализацию каркасов.

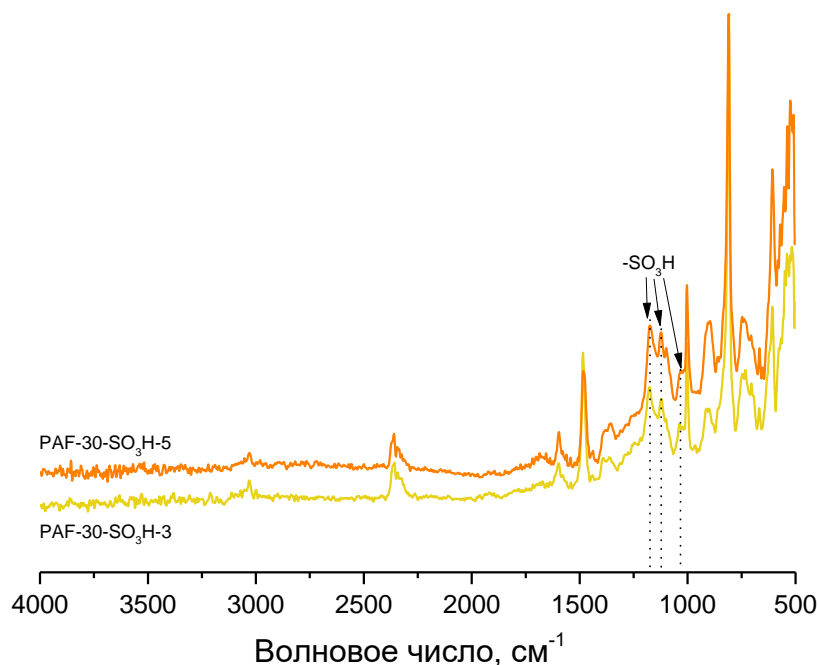


Рисунок 25. ИК-спектры пористых ароматических каркасов PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5.

4.2 Синтез катализаторов на основе пористых ароматических каркасов

Ранее было показано [120, 133, 139, 140], что в случае немодифицированных пористых ароматических каркасов нанесение на носитель наночастиц металлов из их солей может быть неэффективным и приводить к образованию агломератов наночастиц металлов. Для предотвращения описанного эффекта и нанесения металла преимущественно в поры каркаса можно модифицировать структуру PAF различными функциональными группами, а также использовать добавки, образующие металлокомплексы, обладающие сродством к носителю.

В настоящей работе рутениевые катализаторы были синтезированы методом пропитки носителя раствором RuCl_3 в этаноле с последующим восстановлением металла NaBH_4 в водно-этанольном растворе (Рисунок 26). Катализаторы Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-NH₂(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) синтезированы с использованием 1,5-циклооктадиена, который способен образовывать олеофильные комплексы с RuCl_3 , таким образом облегчая диффузию металла в поры носителя. Тот же подход был применен при синтезе Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃), но вместо COD использовался аммиак. Комплексы рутения с аммиаком относительно малы по размеру и легко

диффундируют в поры модифицированного каркаса. Учитывая, что материал, модифицированный сульфогруппами, более полярен и гидрофилен, чем немодифицированный, вместо неполярного 1,5-циклооктадиена был использован аммиак.

Ранее [130, 141] было показано, что функциональные группы, введенные в структуру каркаса, могут способствовать иммобилизации наночастиц металлов преимущественно в поры, препятствуя вымыванию металла из объема носителя. На основе этих данных был синтезирован катализатор Ru-PAF-30-NH₂ без использования 1,5-циклооктадиена/аммиака на стадии пропитки.

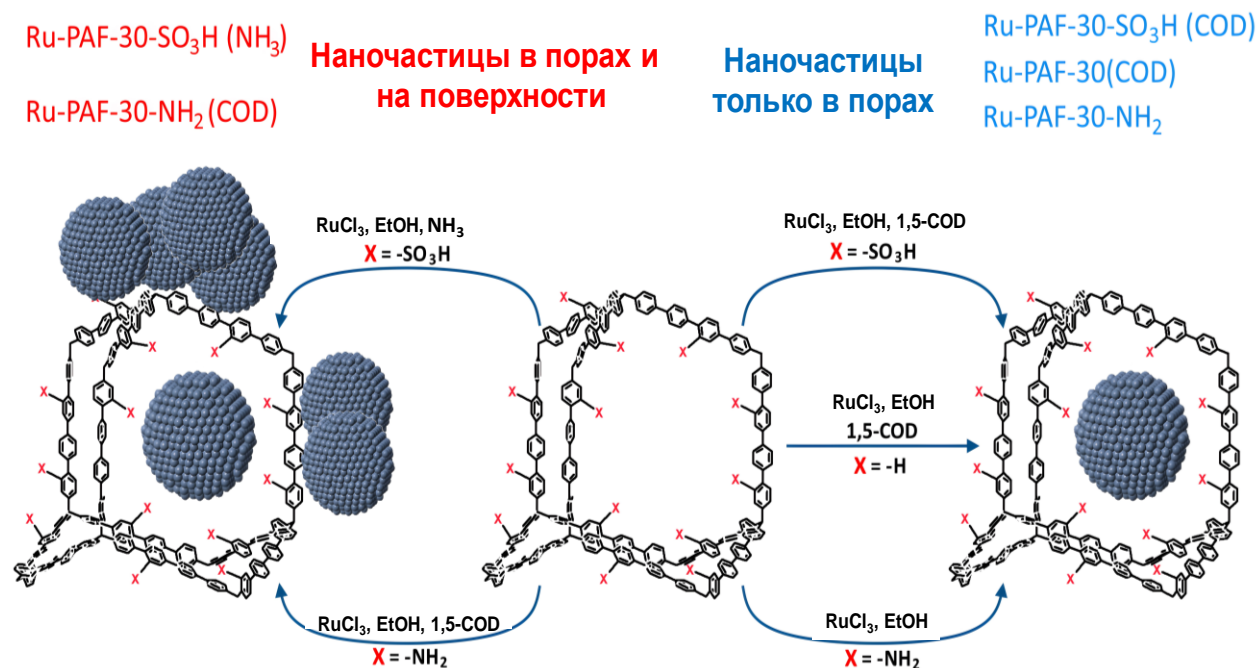


Рисунок 26. Схема инкапсулирования наночастиц рутения в структуру пористых ароматических каркасов.

По данным ПЭМ, катализаторы Ru-PAF-30(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) (Рисунок 27(А, Б, В, Г)) характеризуются равномерным распределением наночастиц металла в объеме носителя. Распределение частиц по размерам близко к нормальному с максимумом ~1.7 нм для обоих катализаторов, агломератов наночастиц не обнаружено. В то же время на поверхности материала Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) наблюдалось присутствие агломератов размером до 11 нм (Рисунок 27(Д, Е)). Средний размер частиц для этой каталитической системы составил 4.8 нм.

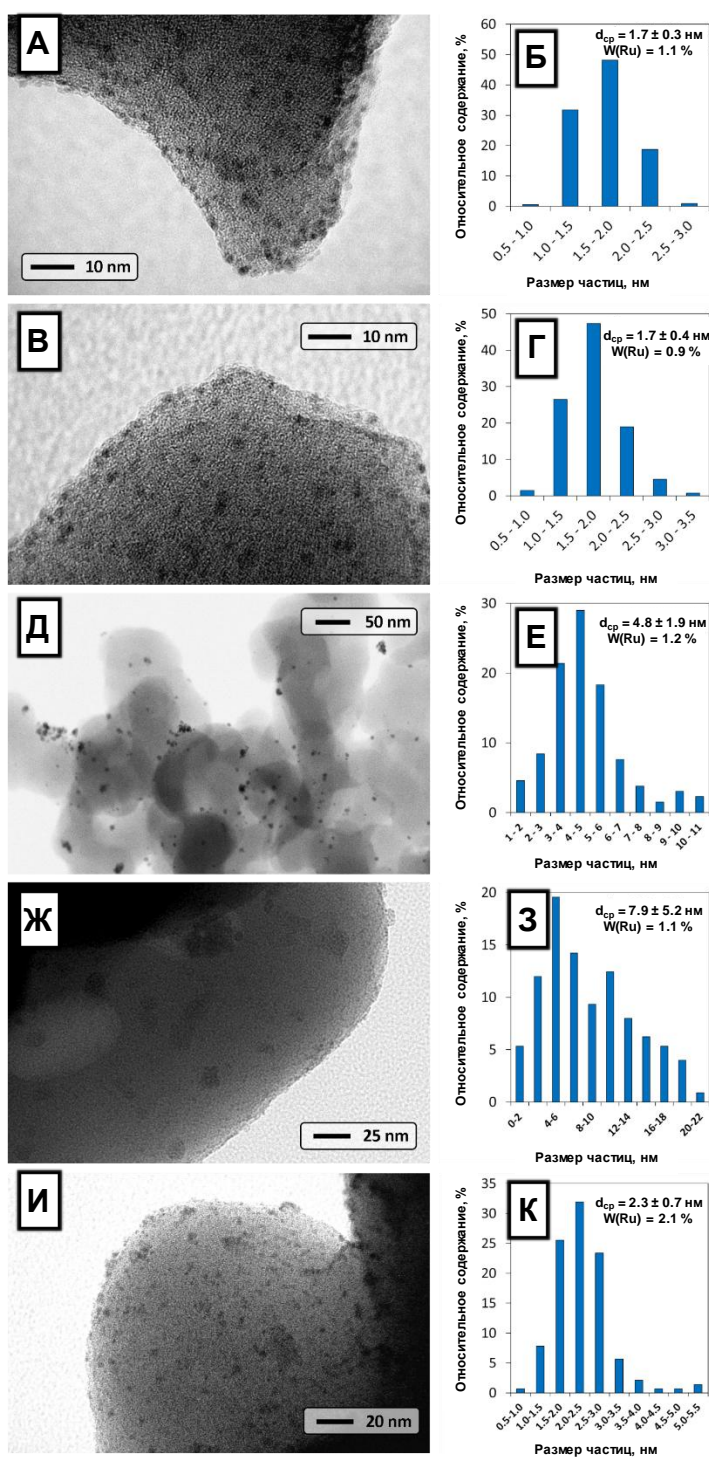


Рисунок 27. ПЭМ микрографии и распределение частиц по размерам для:
 (А, Б) Ru-PAF-30(COD); (В, Г) Ru-PAF-30-SO₃H(COD); (Д, Е) Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃);
 (Ж, З) Ru-PAF-30-NH₂(COD); (И, К) Ru-PAF-30-NH₂.

Агломерация наночастиц наблюдалась также в случае Ru-PAF-30-NH₂(COD) (Рисунок 27(Ж, З)), средний размер частиц для этого катализатора наибольший среди исследованных систем (7.9

нм). На ПЭМ-микрографиях Ru-PAF-30-NH₂ не наблюдалось образования агломератов, а распределение наночастиц по размерам для этой каталитической системы было близким к нормальному с максимумом 2.3 нм (Рисунок 27(И, К)).

Состав каждого катализатора был определён методами CHNS и ИСП-АЭС, а состав их поверхности был исследован при помощи РФЭС (Таблицы 6 и 7). По данным РФЭС не обнаружены бор и бром, что подтверждает полное завершение реакции кросс-сочетания. Однако, по-видимому, использованный в этой реакции PPh₃ частично сохраняется в материале, о чем свидетельствует наличие фосфора. Присутствие небольших количеств олова, остающегося после стадии восстановления нитрогрупп хлоридом олова (II), наблюдается для катализаторов Ru-PAF-30-NH₂(COD) и Ru-PAF-30-NH₂. Для Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) обнаружен азот, из-за использованного на стадии пропитки аммиака.

Содержание рутения на поверхности составило около 3 ат.% для катализаторов Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂. Для Ru-PAF-30-NH₂(COD) содержание рутения составило 3.3 ат.%, а в случае Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) – 4.4 ат.%. Следует отметить, что разница в поверхностной концентрации рутения между Ru-PAF-30-NH₂ и Ru-PAF-30-NH₂(COD) не столь значительна, как в случае Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃). Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что для Ru-PAF-30-NH₂ содержание рутения почти в два раза выше, чем для всех остальных синтезированных систем (2 и ~1 масс.% соответственно), что может быть связано с более эффективной диффузией и иммобилизацией ионов рутения в пористую структуру носителя за счет их комплексообразования с -NH₂-группами [142–144].

Таблица 6. Содержание элементов на поверхности катализаторов, определенное при помощи РФЭС, ат.%.

| Катализатор | C | O | N | S | P | Sn | Ru |
|--|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| <i>Ru-PAF-30(COD)</i> | 85.6 | 11.1 | - | - | 0.4 | - | 2.9 |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H(COD)</i> | 77.9 | 16.6 | - | 2.0 | 0.4 | - | 3.1 |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃)</i> | 74.6 | 18.3 | 0.7 | 1.8 | 0.2 | - | 4.4 |
| <i>Ru-PAF-30-NH₂(COD)</i> | 73.3 | 17.2 | 5.6 | - | 0.3 | 0.3 | 3.3 |
| <i>Ru-PAF-30-NH₂</i> | 79.6 | 12.0 | 4.9 | - | 0.3 | 0.3 | 2.9 |

Таблица 7. Содержание азота, серы и рутения, определенное элементным анализом, масс. %.

| Катализатор | N | S | Ru |
|--|-----|-----|-----|
| <i>Ru-PAF-30(COD)</i> | - | - | 1.1 |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H(COD)</i> | - | 4.8 | 0.9 |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃)</i> | - | 4.8 | 1.2 |
| <i>Ru-PAF-30-NH₂(COD)</i> | 6.5 | - | 1.1 |
| <i>Ru-PAF-30-NH₂</i> | 6.5 | - | 2.1 |

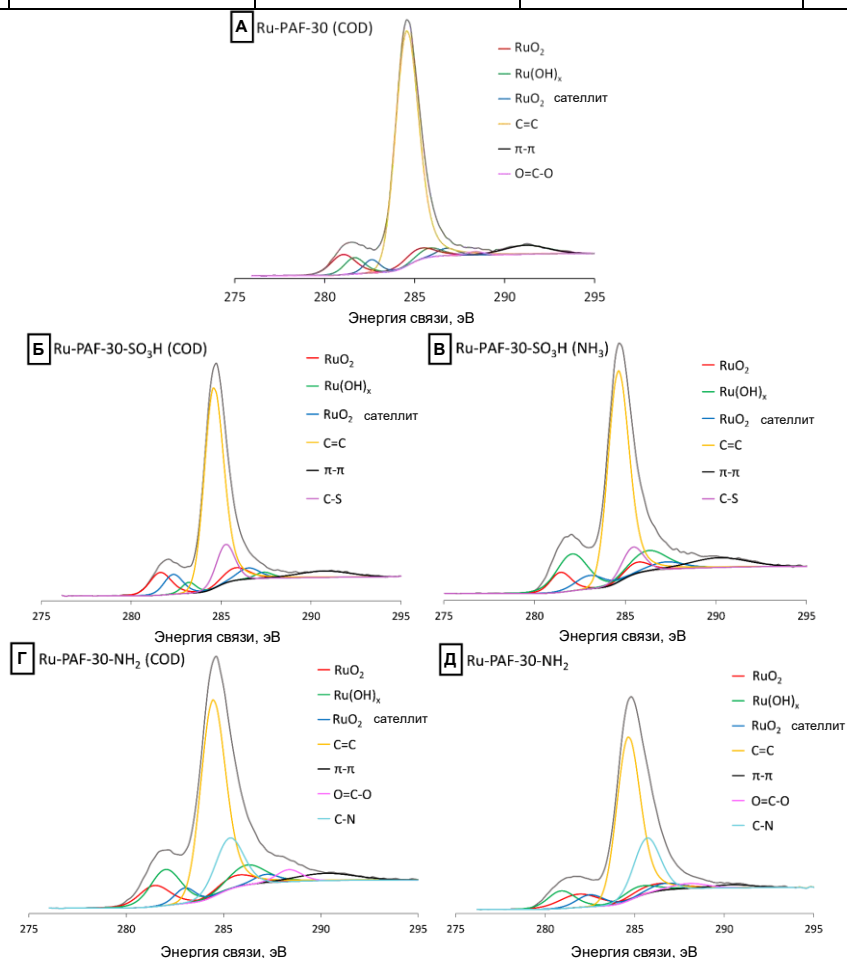
Для каждого исследованного в данной работе катализатора была проведена деконволюция пика Ru 3d (Таблица 8, Рисунок 28). В каждом спектре присутствует два набора пиков, относящихся к RuO₂ и Ru(OH)_x, также присутствует сателлит RuO₂ [145]. Поскольку значения энергии связи фазы Ru(OH)_x, варьируются от 281.6 до 282.3 эВ, предположительно, она может относиться как к гидратированному оксиду RuO₂, так и к гидроксиду Ru(III) [146]. На спектрах синтезированных катализаторов отсутствовали сигналы, соответствующие Ru⁰, что согласуется с представленными в литературе данными для наночастиц рутения малого размера (<5 нм) [147].

Для Ru-PAF-30-NH₂(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃), характеризующихся наличием агломератов наночастиц, энергии связи, полученные для каждого состояния металла, были практически идентичны, при этом преобладает фаза Ru(OH)_x (Ru(OH)_x/RuO₂ ~ 1.5). Для катализаторов Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂ преобладает фаза RuO₂ (Ru(OH)_x/RuO₂ ~ 0.5), а энергии связи для данного состояния металла существенно различались.

Энергии связи RuO₂ 3d_{5/2} увеличиваются в ряду Ru-PAF-30-NH₂, Ru-PAF-30(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) с 280.7 до 281.0 и до 281.6 эВ соответственно. Учитывая, что средний размер частиц в этих катализаторах практически одинаков (~2 нм), полученные результаты могут свидетельствовать о наличии взаимодействия наночастиц с функциональными группами в структуре носителя. Отрицательный сдвиг энергии связи RuO₂ 3d_{5/2} Ru-PAF-30-NH₂ на 0.3 эВ по сравнению с Ru-PAF-30(COD) предполагает электронодонорный эффект аминогрупп носителя относительно поверхности рутения, тогда как в случае Ru-PAF-30-SO₃H(COD) наблюдается противоположная тенденция (положительный сдвиг 0.6 эВ) и предполагает перенос электронов с наночастиц рутения [148]. Следует отметить, что в случае Ru-PAF-30-SO₃H(COD), Ru-PAF-30-NH₂(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) значения энергий связи RuO₂ 3d_{5/2} близки (281.6 эВ, 281.4 эВ и 281.4 эВ соответственно), однако можно предположить, что для первого материала из перечисленных сдвиг сигнала обусловлен взаимодействиями с сульфогруппами, так как сигнал для Ru(OH)_x также сместился.

Таблица 8. Параметры РФЭ-спектров для рутениевых катализаторов.

| Катализатор | Параметр | RuO ₂ | | Ru(OH) _x | | RuO ₂ _sat | |
|--|----------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| | | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} |
| <i>Ru-PAF-30(COD)</i> | Е _{св} , эВ | 281.0 | 285.2 | 281.6 | 285.8 | 282.6 | 286.8 |
| | Содержание, % | 48 | | 32 | | 20 | |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H(COD)</i> | Е _{св} , эВ | 281.6 | 285.8 | 282.3 | 286.5 | 283.2 | 287.4 |
| | Содержание, % | 48 | | 36 | | 16 | |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃)</i> | Е _{св} , эВ | 281.4 | 285.6 | 282.0 | 286.2 | 283.0 | 287.2 |
| | Содержание, % | 21 | | 59 | | 20 | |
| <i>Ru-PAF-30-NH₂(COD)</i> | Е _{св} , эВ | 281.4 | 285.6 | 282.0 | 286.2 | 283.0 | 287.2 |
| | Содержание, % | 32 | | 53 | | 16 | |
| <i>Ru-PAF-30-NH₂</i> | Е _{св} , эВ | 280.7 | 284.9 | 282.0 | 286.2 | 282.3 | 286.5 |
| | Содержание, % | 37 | | 39 | | 24 | |

Рисунок 28. РФЭ-спектры высокого разрешения для: (А) Ru-PAF-30(COD); (Б) Ru-PAF-30-SO₃H(COD); (В) Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃); (Г) Ru-PAF-30-NH₂(COD); (Д) Ru-PAF-30-NH₂.

Катализаторы Pt-PAF-30, Pt-PAF-30-NH₂, Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-NH₂ были синтезированы путем иммобилизации наночастиц металлов на поверхности соответствующих пористых ароматических каркасов PAF-30 и PAF-30-NH₂. PAF пропитывали раствором соответствующих солей [Pt(NH₃)₄]Cl₂ и Pd(OAc)₂ с дальнейшим восстановлением металлов боргидридом натрия (Рисунок 29). Следует отметить, что использование комплексов платины в пропитке пористого ароматического каркаса PAF-30-NH₂ может привести к инкапсуляции металла преимущественно в порах каркаса за счет взаимодействия металлокомплекса и функциональных групп носителя [149].

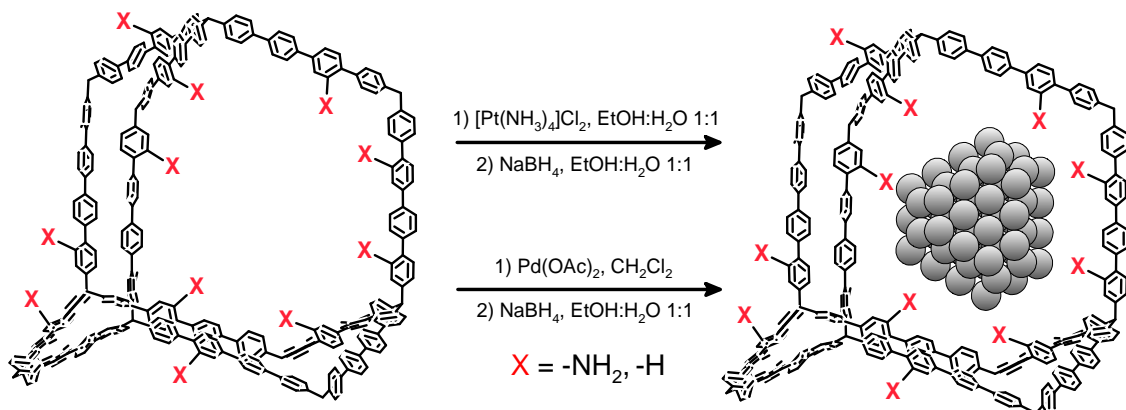


Рисунок 29. Схема синтеза платиновых и палладиевых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.

По микрографиям катализатора Pt-PAF-30 (Рисунок 30(А)) видно, что наночастицы металла равномерно распределены по поверхности носителя. Распределение наночастиц по размерам близко к нормальному (Рисунок 30(Б)) со средним размером частиц 4.9 нм. На микрографиях наблюдалось присутствие агломератов наночастиц платины на поверхности материала, однако их относительное содержание в общем количестве частиц ниже, чем у других исследованных катализаторов. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ характеризуется гамма-распределением частиц по размерам (Рисунок 30(В, Г)), со средним размером наночастиц 4.6 нм. Следует отметить, что на поверхности материала наблюдается присутствие агломератов наночастиц. Содержание металлов в обоих платиновых катализаторах близко к теоретическому (5.4 масс.% для обоих катализаторов).

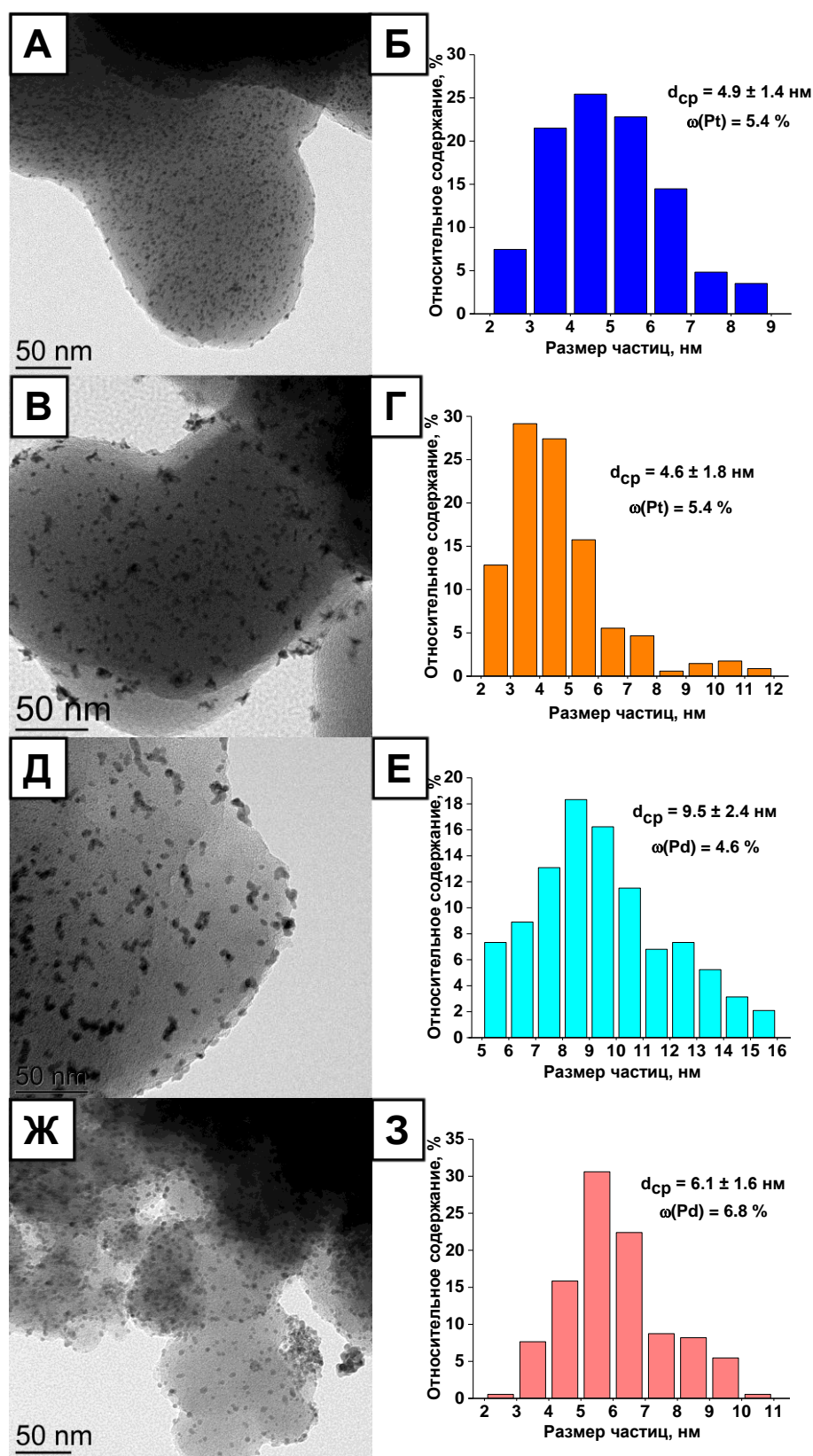


Рисунок 30. ПЭМ микрографии, распределение частиц по размерам и содержание металла для: (А, Б) Pt-PAF-30; (В, Г) Pt-PAF-30-NH₂; (Д, Е) Pd-PAF-30; (Ж, 3) Pd-PAF-30-NH₂.

Катализатор Pd-PAF-30 характеризуется средним размером наночастиц палладия 9.5 нм, распределение частиц по размерам близко к бимодальному (Рисунок 30(Д, Е)). Стоит отметить, что на поверхности пористого каркаса присутствуют крупные частицы металла размером до 16 нм. Содержание металла несколько ниже теоретического и составляет 4.6 масс.%.

Для Pd-PAF-30-NH₂ наблюдается распределение частиц по размерам, которое можно отнести либо к гамма-распределению, либо к распределению Вейбулла, средний размер частиц составляет 6.1 нм, содержание палладия составляет 6.8 масс.% (Рисунок 30(Ж, З)). По микрографиям видно, что металл инкапсулирован в порах носителя, однако некоторые наночастицы расположены на поверхности материала и имеют размер до 10 нм.

РФЭ-спектр материала Pt-PAF-30 (Таблица 9, Рисунок 31) содержит два набора пиков, принадлежащих Pt⁰ (энергии связи 71.0 эВ и 74.4 эВ) и Pt²⁺ (энергии связи 72.0 эВ и 75.4 эВ). Следует отметить, что энергии связи платины ниже, чем для металла, нанесенного на активированный уголь и другие распространенные неорганические и полимерные материалы, описанные в литературе (71.2–71.7 эВ для Pt⁰) [150–153]. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ характеризуется сдвигом пиков в сторону более низких энергий связи по сравнению с Pt-PAF-30, что можно объяснить влиянием электронодонорных аминогрупп [128, 154] и наличием агломератов на поверхности носителя [34].

Палладиевый катализатор на основе каркаса PAF-30 также характеризуется двумя наборами пиков: Pd⁰ (энергии связи 336.0 и 341.3 эВ) и Pd²⁺ (энергии связи 337.4 и 342.7 эВ). Эти значения соответствуют палладиевым катализаторам, описанным в литературе [155, 156]. Pd-PAF-30-NH₂ характеризуется сдвигом пиков в сторону более низких энергий связи по сравнению с Pd-PAF-30.

Таблица 9. Параметры РФЭ-спектров для платиновых и палладиевых катализаторов.

| Катализатор | Параметр | Pt ⁰ | | Pt ²⁺ | | Pd ⁰ | | Pd ²⁺ | |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 4f _{7/2} | 4f _{5/2} | 4f _{7/2} | 4f _{5/2} | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} |
| <i>Pt-PAF-30</i> | Е _{св} , эВ | 71.0 | 74.4 | 72.0 | 75.4 | - | | - | |
| | Содержание, % | 35 | | 65 | | | | | |
| <i>Pt-PAF-30-NH₂</i> | Е _{св} , эВ | 70.9 | 74.3 | 71.8 | 75.2 | - | | - | |
| | Содержание, % | 46 | | 54 | | | | | |
| <i>Pd-PAF-30</i> | Е _{св} , эВ | - | | - | | 336.0 | 341.3 | 337.4 | 342.7 |
| | Содержание, % | | | | | 41 | | 59 | |
| <i>Pd-PAF-30-NH₂</i> | Е _{св} , эВ | - | | - | | 335.7 | 341.0 | 337.1 | 342.4 |
| | Содержание, % | | | | | 39 | | 61 | |

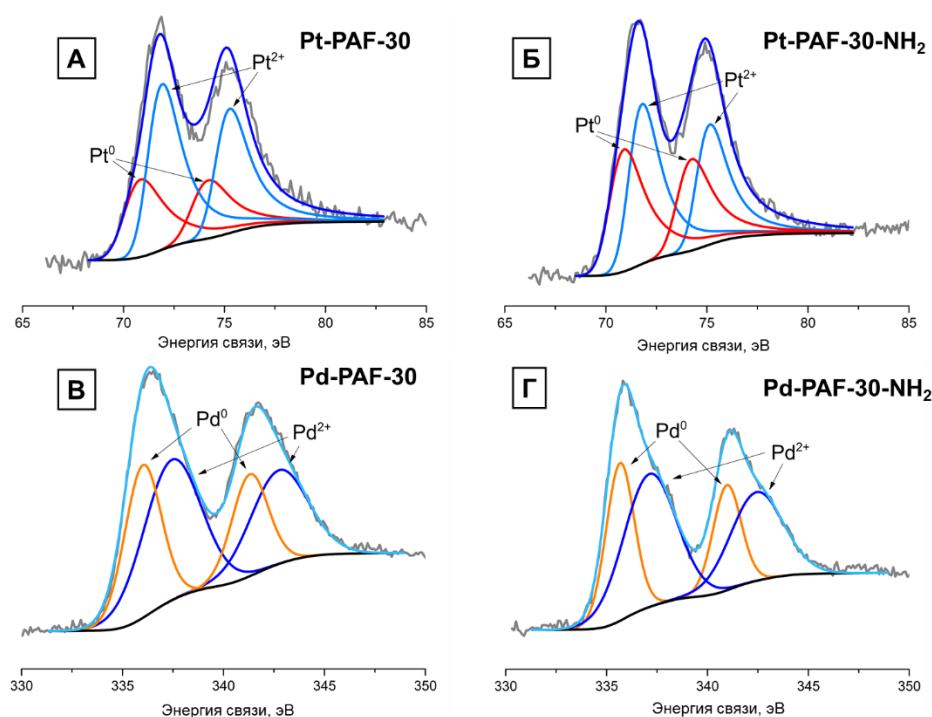


Рисунок 31. РФЭ-спектры высокого разрешения для: (А) Pt-PAF-30; (Б) Pt-PAF-30-NH₂; (В) Pd-PAF-30; (Г) Pd-PAF-30-NH₂.

Элементный состав поверхности каждого катализатора, определенный методом РФЭС, представлен в таблице 10. Концентрация Pt на поверхности для Pt-PAF-30 ниже, чем для Pt-PAF-30-NH₂, что в дополнение к данным ПЭМ доказывает наличие на поверхности материала PAF-30-NH₂ большего количества агломератов наночастиц платины. Противоположная тенденция наблюдается для палладиевых катализаторов. Содержание металла на поверхности у Pd-PAF-30-NH₂ ниже, чем у катализатора на основе немодифицированного каркаса. Присутствие небольших количеств олова, остающегося после стадии восстановления нитрогрупп хлоридом олова (II), наблюдается для катализаторов Pt-PAF-30-NH₂ и Pd-PAF-30-NH₂.

Таблица 10. Содержание элементов на поверхности катализаторов, определенное при помощи РФЭС, ат. %.

| Катализатор | C | O | N | Sn | Pt | Pd |
|---------------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| <i>Pt-PAF-30</i> | 97.38 | 2.19 | - | - | 0.43 | - |
| <i>Pt-PAF-30-NH₂</i> | 90.62 | 5.15 | 3.03 | 0.51 | 0.69 | - |
| <i>Pd-PAF-30</i> | 90.47 | 7.76 | - | - | - | 1.77 |
| <i>Pd-PAF-30-NH₂</i> | 87.52 | 7.09 | 3.79 | 0.57 | - | 1.02 |

Бифункциональные катализаторы алкилирования-гидрирования были синтезированы путем пропитки пористых ароматических каркасов PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5 с кислотными функциональными группами растворами соответствующих солей ([Pt(NH₃)₄]Cl₂, Pd(OAc)₂ и RuCl₃) с последующим восстановлением боргидридом натрия (Рисунок 32).

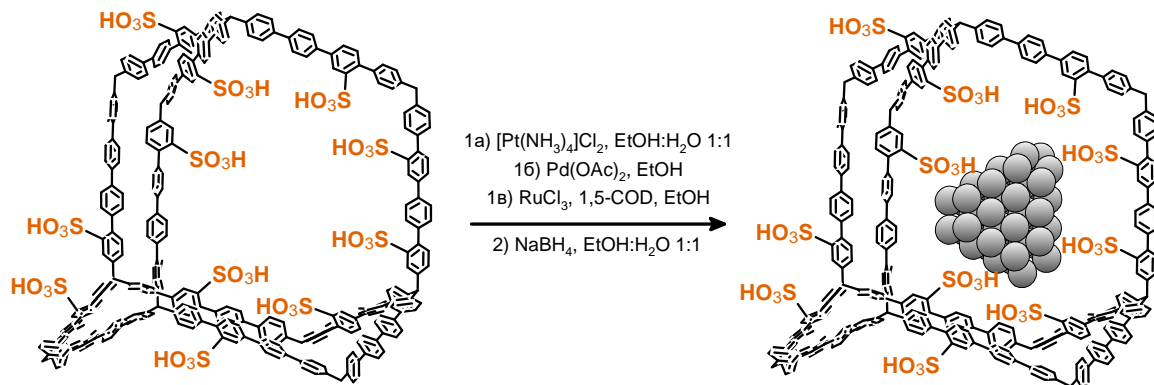


Рисунок 32. Схема синтеза катализаторов алкилирования-гидрирования на основе пористых ароматических каркасов.

Катализаторы были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 33). Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H-5 демонстрирует нормальное распределение наночастиц со средним размером 3.6 ± 0.9 нм (Рисунок 33(А, Б)). Несмотря на наличие агломератов на поверхности материала, основная часть металла равномерно распределена в порах PAF-30-SO₃H-5. Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H-3 имеет аналогичное распределение наночастиц, но с незначительным увеличением среднего диаметра до 3.8 ± 1.2 нм (Рисунок 33(В, Г)). Содержание платины в обоих катализаторах составляет 0.8 масс.%, что близко к теоретическому значению.

Катализатор Pd-PAF-30-SO₃H-3 характеризуется наночастицами металла с наибольшим среди всех изученных материалов средним размером (13.0 ± 3.8 нм) и широким распределением размеров частиц от 5 до 23 нм (Рисунок 33(Д, Е)). Согласно данным элементного анализа, содержание палладия составляет 1.1 масс.%.

Для катализатора Ru-PAF-30-SO₃H-3 содержание рутения по данным элементного анализа составляет всего 0.3 масс.%. Вид распределения наночастиц по размеру можно описать как логнормальный. Средний размер наночастиц составил 2.7 ± 0.8 нм. По микрографиям ПЭМ видно, что наночастицы металла в основном расположены на поверхности носителя, а не в порах PAF-30-SO₃H-3 (Рисунок 33(Ж, З)).

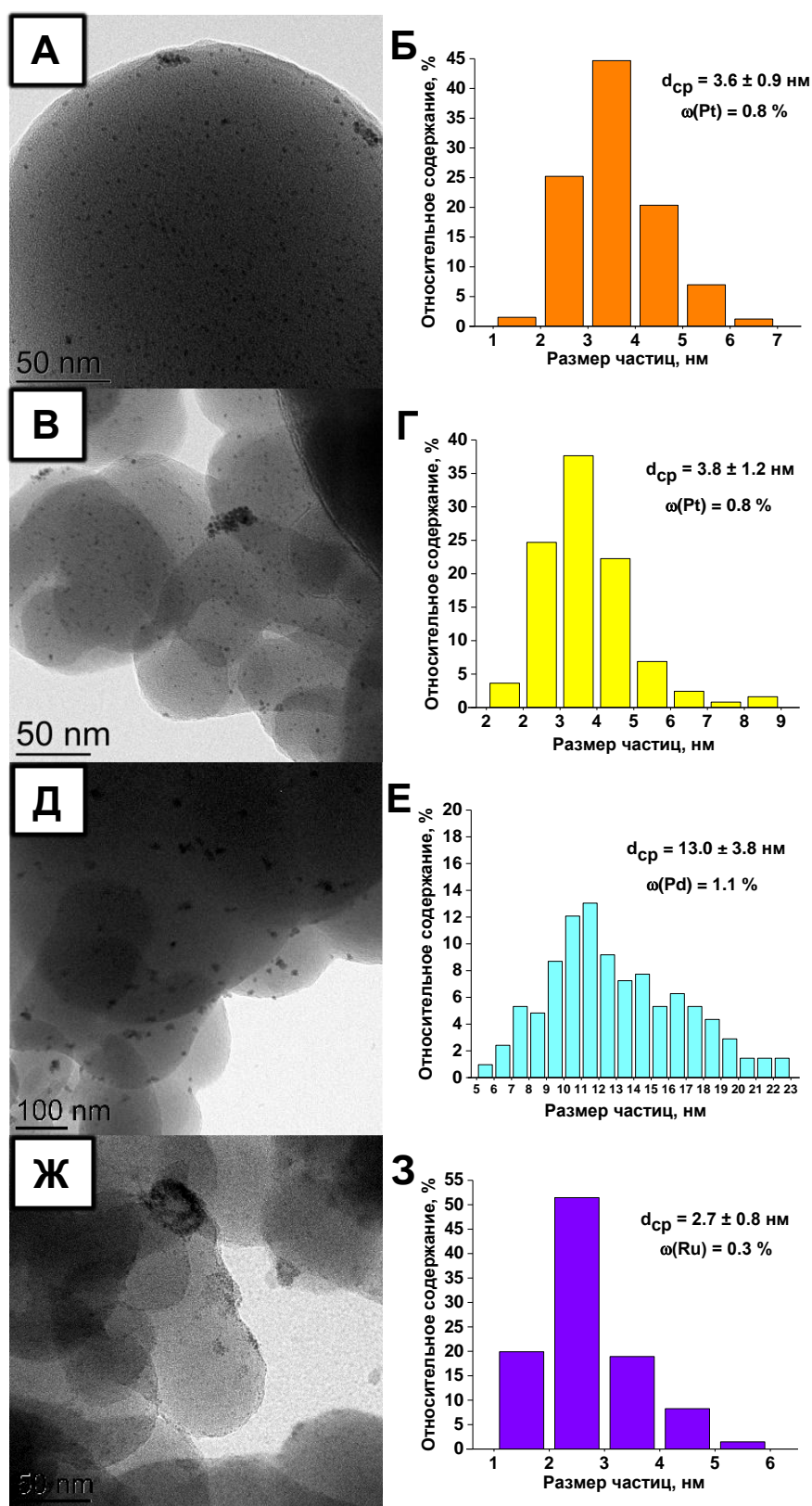


Рисунок 33. ПЭМ микрографии, распределение частиц по размерам и содержание металла для: (А, Б) Pt-PAF-30-SO₃H-5; (В, Г) Pt-PAF-30-SO₃H-3; (Д, Е) Pd-PAF-30-SO₃H-3; (Ж, З) Ru-PAF-30-SO₃H-

Для определения электронной структуры наночастиц металлов катализаторы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (Рисунок 34, Таблица 11, Таблица 12).

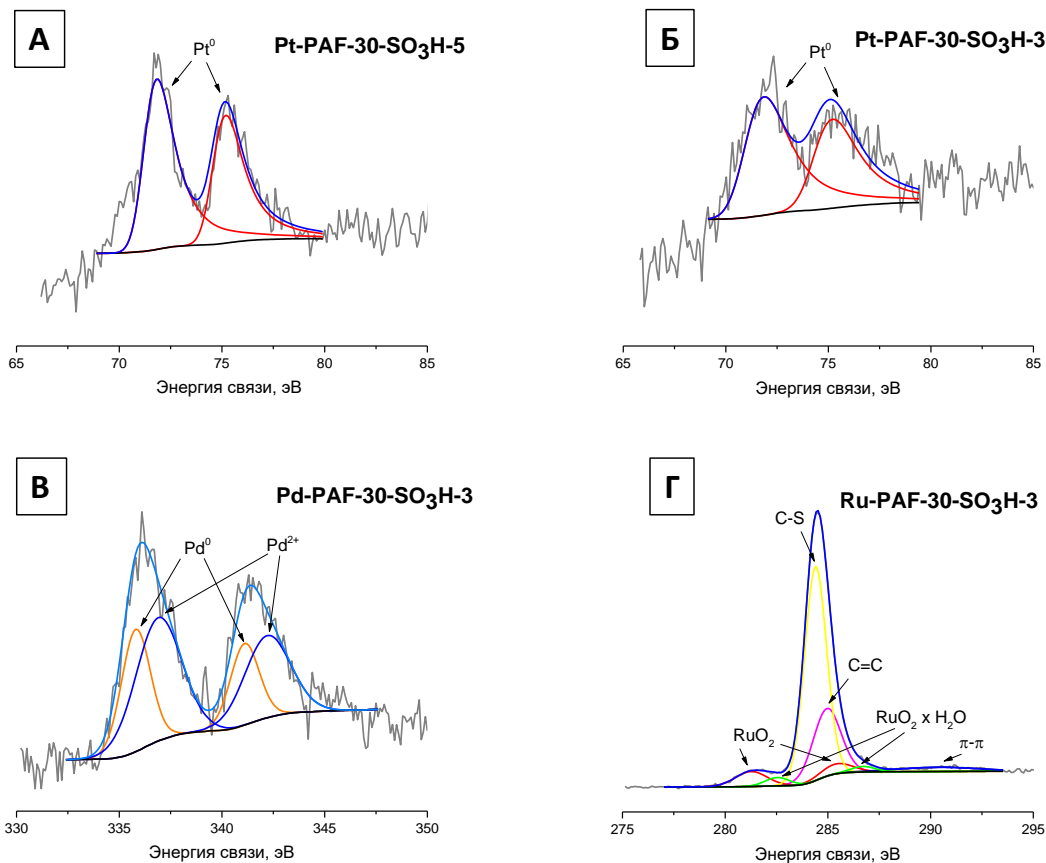
Оба платиновых катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5 характеризуются наличием только металлической фазы Pt⁰ (два пика с энергиями связи (E_{св}) 71.9 эВ для Pt⁰ 4f_{7/2} и 75.2 эВ для Pt⁰ 4f_{5/2}). Эти значения превышают таковые для платины без носителя (E_{св} для Pt⁰ 4f_{7/2} составляет 71.1 эВ согласно литературным данным [151]), что может быть объяснено электроноакцепторным эффектом сульфогрупп. Примечательно, что количество -SO₃H групп не оказывает существенного влияния на электронную плотность на поверхности платины.

В катализаторе Pd-PAF-30-SO₃H-3 обнаружена пара пиков, соответствующая металлической фазе Pd⁰ (E_{св} 335.8 и 341.1 эВ для Pd⁰ 3d_{5/2} и Pd⁰ 3d_{3/2} соответственно), а также пара пиков, характерная для окисленной фазы Pd²⁺ (E_{св} 337.0 и 342.3 эВ для Pd²⁺ 3d_{5/2} и Pd²⁺ 3d_{3/2} соответственно). Наблюдаемые значения энергий связи для палладия близки к значениям, полученным для палладиевых катализаторов на основе ковалентных органических каркасов (E_{св} для Pd⁰ 3d_{5/2} 335.9 эВ) – материалов, схожих по составу и строению с PAF [155]. Можно предположить, что влияние кислотных функциональных групп на поверхность палладия незначительно.

Рутений в катализаторе Ru-PAF-30-SO₃H-3 находится в окисленном состоянии в виде RuO₂ (пики с E_{св} 281.3 эВ для RuO₂ 3d_{5/2} и 285.4 эВ для RuO₂ 3d_{3/2}) и RuO₂·x H₂O (E_{св} 282.5 эВ для RuO₂·x H₂O 3d_{5/2} и 286.7 эВ для RuO₂·x H₂O 3d_{3/2} соответственно), что типично для рутениевых катализаторов [147]. Значения E_{св} для рутения близки к литературным данным для оксида рутения [146], что позволяет сделать вывод о слабом взаимодействии -SO₃H групп с поверхностью металла в случае рутениевого катализатора. Эти данные согласуются с результатами ПЭМ: по микрографиям видно, что рутений преимущественно локализован на поверхности носителя.

Таблица 11. Параметры РФЭ-спектров для бифункциональных катализаторов.

| Катализатор | Парам. | Pt ⁰ | | Pd ⁰ | | Pd ²⁺ | |
|------------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------|
| | | 4f _{7/2} | 4f _{5/2} | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | E _{CB} , эВ | 71.9 | 75.2 | - | | - | |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | E _{CB} , эВ | 71.9 | 75.2 | - | | - | |
| <i>Pd-PAF-30-SO₃H-3</i> | E _{CB} , эВ | - | | 335.8 | 341.1 | 337.0 | 342.3 |
| | Содерж., % | | | 39 | | 61 | |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H-3</i> | E _{CB} , эВ | - | | RuO ₂ | | RuO ₂ x H ₂ O | |
| | | | | 3d _{5/2} | 3d _{5/2} | 3d _{5/2} | 3d _{3/2} |
| | | | | 281.3 | 285.4 | 282.5 | 286.7 |
| | Содерж., % | | | 70 | | 30 | |

Рисунок 34. РФЭ-спектры высокого разрешения для: (А) Pt-PAF-30-SO₃H-5; (Б) Pt-PAF-30-SO₃H-3; (В) Pd-PAF-30-SO₃H-3; (Г) Ru-PAF-30-SO₃H-3.

Элементный состав поверхности каждого катализатора, определенный методом РФЭС, представлен в таблице 12. Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H-5 обладает более высоким содержанием платины на поверхности по сравнению с Pt-PAF-30-SO₃H-3 (0.23 ат.% против 0.15 ат.% или 3.3 масс.% против 2.3 масс.%), что коррелирует с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота: материал PAF-30-SO₃H-5 характеризуется меньшим объемом пор по сравнению с PAF-30-SO₃H-3.

Катализатор Pd-PAF-30-SO₃H-3 содержит 0.09 ат.% или 0.77 масс.% металла на поверхности, тогда как Ru-PAF-30-SO₃H-3 – 1.08 ат.% или 8.12 масс.%, что согласуется с результатами ПЭМ: рутений локализован преимущественно на поверхности носителя, в то время как палладий распределен как на поверхности, так и в порах PAF.

Кислотность катализаторов исследовали методом температурно-программируемой десорбции аммиака (NH₃-ТПД, Рисунок 35, Таблица 13). Для платиновых катализаторов значения кислотности демонстрируют четкую корреляцию с содержанием серы в носителях. При этом наблюдаемые различия в кислотности между катализатором Pt-PAF-30-SO₃H-3 и катализаторами Pd-PAF-30-SO₃H-3 и Ru-PAF-30-SO₃H-3 могут быть обусловлены следующими факторами: характером взаимодействия металл-носитель [157], особенностями синтеза материалов (в частности, использование 1,5-циклооктадиена при синтезе рутениевого катализатора [158]), а также специфическими структурными особенностями материалов, формирующимися в процессе функционализации и нанесения металла [159].

Таблица 12. Содержание элементов на поверхности катализаторов, определенное при помощи РФЭС, ат.%.

| Катализатор | C | O | S | Pt | Pd | Ru |
|------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | 86.04 | 9.07 | 4.67 | 0.23 | - | - |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | 91.30 | 6.55 | 2.00 | 0.15 | - | - |
| <i>Pd-PAF-30-SO₃H-3</i> | 93.93 | 4.66 | 1.32 | - | 0.09 | |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H-3</i> | 90.89 | 7.05 | 0.99 | - | - | 1.08 |

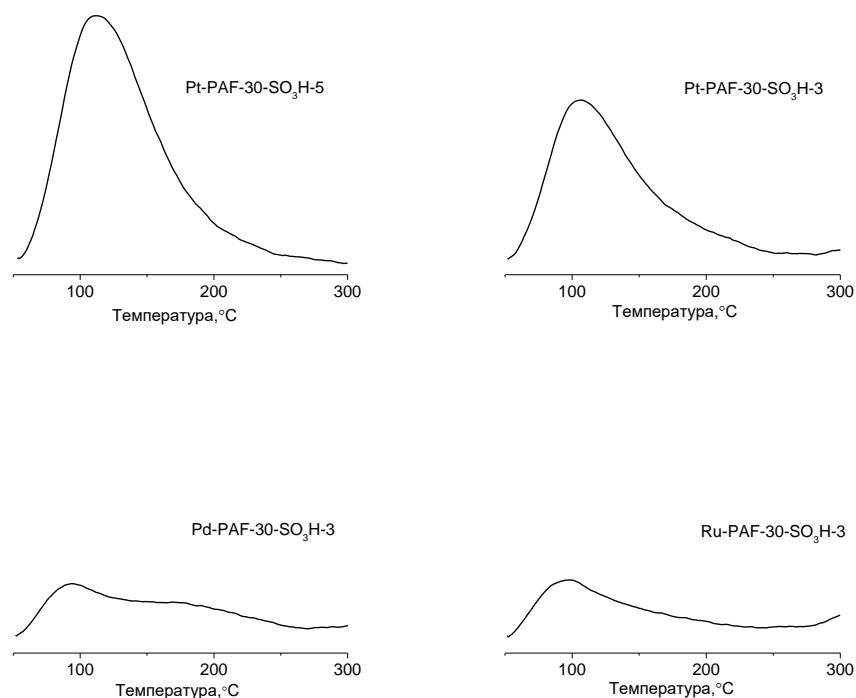


Рисунок 35. Кривые десорбции аммиака.

Таблица 13. Кислотность катализаторов, определенная методом NH_3 -ТПД.

| Катализатор | Кислотность, мкмоль/г |
|------------------------------------|--------------------------|
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | 560 |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | 377 |
| <i>Pd-PAF-30-SO₃H-3</i> | 164 |
| <i>Ru-PAF-30-SO₃H-3</i> | 127 |

4.3 Гидрирование левулиновой кислоты на рутениевых катализаторах

Первым из процессов, протекание которых изучено в настоящей работе в присутствии синтезированных катализаторов, является гидрирование левулиновой кислоты (ЛК). В качестве катализаторов применяли Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD), Ru-PAF-30-NH₂(COD), Ru-PAF-30-NH₂ и Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) а цель исследования состояла в определении основных закономерностей между строением катализаторов и условий протекания гидрирования левулиновой кислоты и составом продуктов данной реакции.

Влияние условий реакции исследовали в экспериментах с катализаторами Ru-PAF-30(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD). Основным продуктом каждой описанной ниже реакции был γ -валеролактон (ГВЛ) – наиболее термодинамически выгодный продукт гидрирования ЛК в воде. В продуктах реакции не наблюдалось присутствия 4-гидроксипентановой кислоты (интермедиата гидрирования ЛК), метилтетрагидрофурана и пентановой кислоты (продуктов дальнейшего гидрирования ГВЛ).

Установлено, что конверсия ЛК увеличивается с ростом давления водорода для обоих катализаторов (Рисунок 36). Линейная зависимость выхода ГВЛ от давления водорода, скорее всего, обусловлена линейным увеличением растворимости водорода в воде [160]. Предположительно, скорость реакции может быть ограничена процессом восстановления поверхности наночастиц рутения, поскольку при хранении они подвергаются окислению [161].

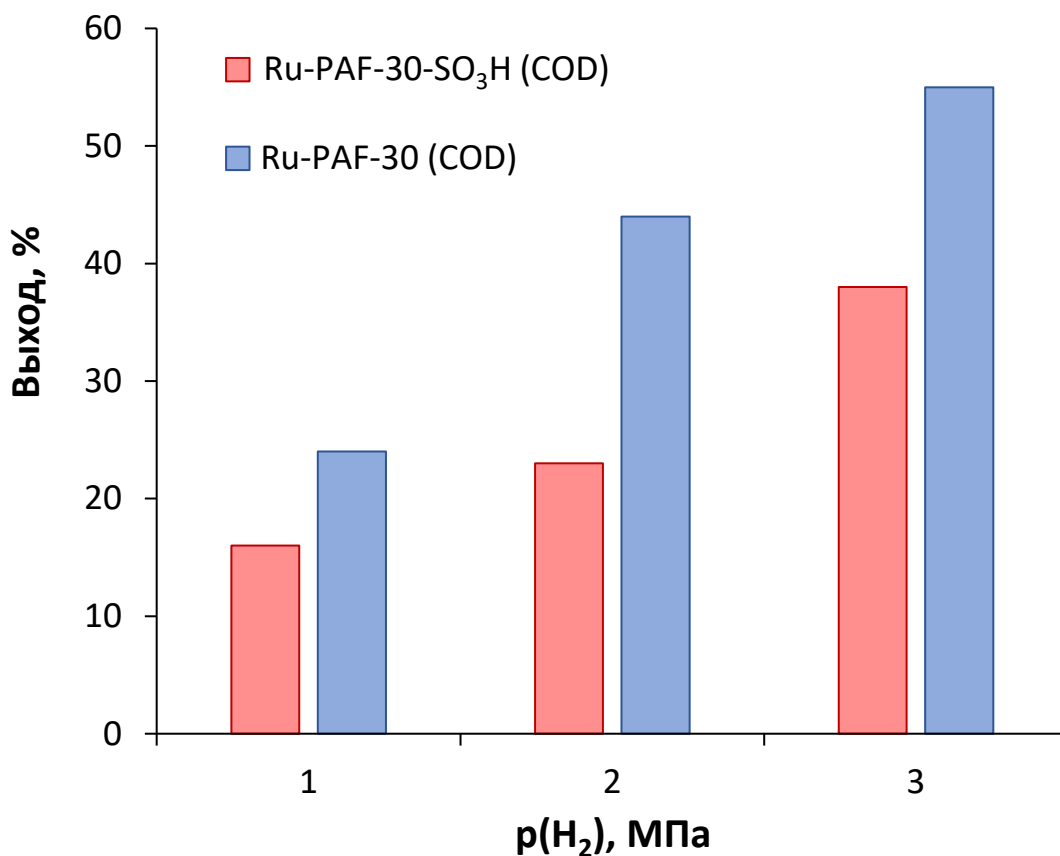


Рисунок 36. Гидрирование левулиновой кислоты на катализаторах Ru-PAF-30(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) при разных давлениях H₂. Условия реакции: левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), H₂O (1.3 мл), катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль), 80°C, 30 минут, 1–3 МПа H₂.

Конверсия леволиновой кислоты снижалась с увеличением ее концентрации (Рисунок 37). Зависимость выхода ГВЛ от концентрации ЛК линейна как для катализатора Ru-PAF-30(COD), так и для Ru-PAF-30-SO₃H(COD), однако в случае Ru-PAF-30(COD) эта зависимость гораздо более выражена. Оба катализатора проявили наибольшую активность при концентрации леволиновой кислоты 0.45 М: в этом случае удельная активность Ru-PAF-30(COD) составила $900 \text{ моль(ЛК)} \times \text{моль}^{-1}(\text{Ru}) \times \text{ч}^{-1}$, Ru-PAF-30-SO₃H(COD) – $576 \text{ моль(ЛК)} \times \text{моль}^{-1}(\text{Ru}) \times \text{ч}^{-1}$. Кроме того, при гидрировании ЛК в её растворе с концентрацией 0.45 М, выход ГВЛ увеличивался в два раза при увеличении соотношения субстрат/рутений в два раза. Это может означать, что скорость растворения водорода в воде и его диффузии к поверхности рутения превышает скорость его расходования за счет гидрирования ЛК и дефицита водорода в реакционной среде нет.

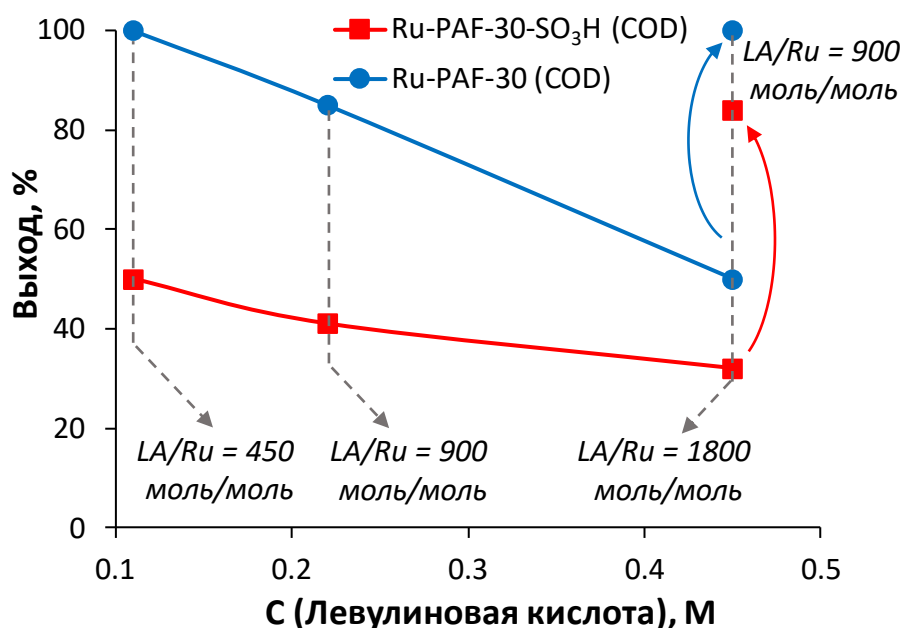


Рисунок 37. Гидрирование леволиновой кислоты на катализаторах Ru-PAF-30(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) при разных соотношениях ЛК/Ru. Условия реакции: катализатор (3 мг), 1 МПа H₂, 80°C, 1 час, леволиновая кислота (14–57 мкл), H₂O (1.3 мл или 0.65 мл).

Кинетика гидрирования леволиновой кислоты была изучена в интервале температур 70–90°C. Скорость реакции гидрирования ЛК увеличивалась с повышением температуры от 70°C до 90°C для катализатора Ru-PAF-30(COD) (Рисунок 38). При этом скорость реакции возрастала в среднем в два раза при повышении температуры на 10°C, а порядок реакции по леволиновой кислоте во всех случаях был близок к нулю. Наблюдаемая слабая зависимость скорости реакции от концентрации леволиновой кислоты показывает, что в случае катализатора Ru-PAF-30(COD) процесс

лимитируется гидрированием левулиновой кислоты [162], тогда как диффузионные ограничения для молекул субстрата минимальны. Высокие значения удельной площади поверхности и объема пор PAF-30 способствуют высокой эффективности массопереноса реагентов и продуктов.

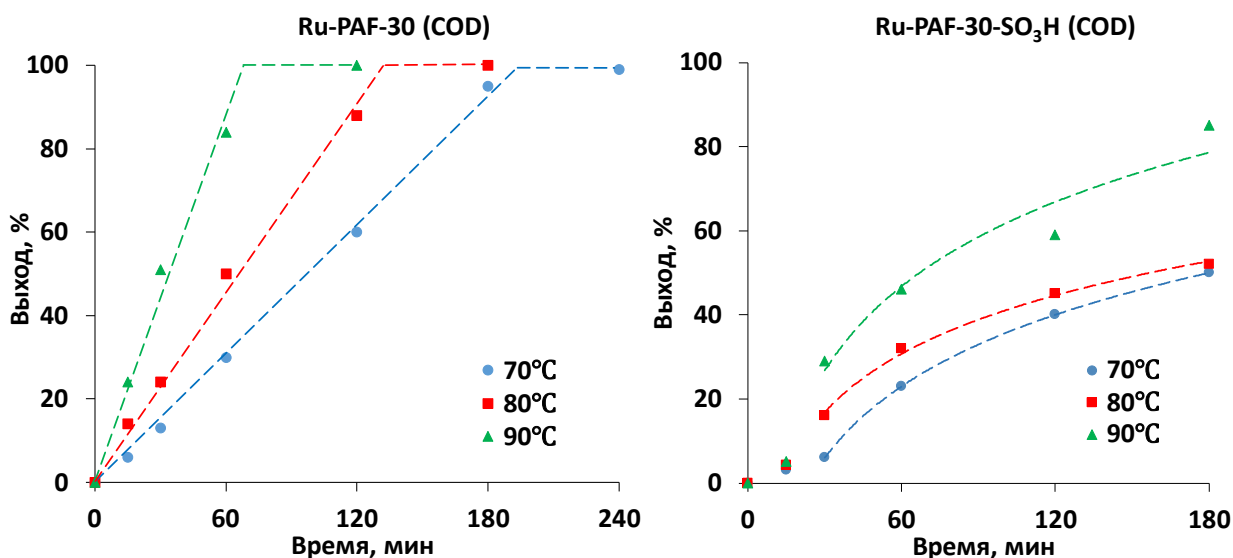


Рисунок 38. Гидрирование левулиновой кислоты в диапазоне температур 70–90°C. Условия реакции: левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), H₂O (1.3 мл), 1 МПа H₂, катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль).

В то же время в случае Ru-PAF-30-SO₃H(COD) наблюдался индукционный период и последующее увеличение скорости реакции. С одной стороны, объемные сульфогруппы в структуре материала могут препятствовать диффузии субстрата и продукта. С другой стороны, согласно литературным данным [163], электроноакцепторные функциональные группы в структуре материала способствуют уменьшению электронной плотности на поверхности частиц рутения, что может привести к интенсивной адсорбции интермедиатов реакции и, как следствие, к снижению каталитической активности. Максимальный выход ГВЛ составил 85% при 180 мин и 90°C.

Таким образом, введение функциональных групп в структуру PAF препятствует диффузии левулиновой кислоты к наночастицам рутения внутри пор носителя, а также может влиять на адсорбцию и десорбцию субстратов и продуктов реакции на поверхности наночастиц. Необходимо также изучить влияние природы функциональных групп и расположения наночастиц на особенности процесса гидрирования левулиновой кислоты.

На основании полученных данных для Ru-PAF-30(COD) и Ru-PAF-30-SO₃H(COD) другие каталитические системы, синтезированные в данной работе, были протестированы в гидрировании

левулиновой кислоты при соотношении субстрат:металл 1800:1 (моль /моль), $C_{\text{ЛК}} = 0.45 \text{ М}$, 80°C и 1 МПа H_2 в водной среде (Рисунок 39).

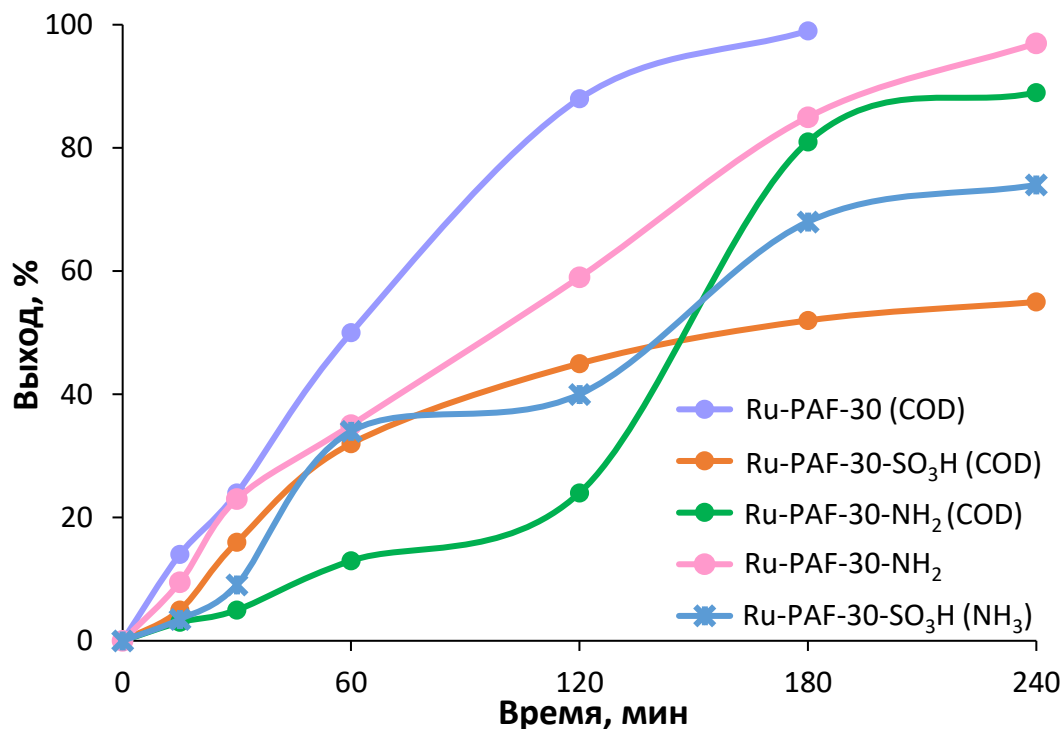


Рисунок 39. Гидрирование леулиновой кислоты на рутениевых катализаторах. Условия реакции: леулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), H_2O (1.3 мл), катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль), 1 МПа H_2 , 80°C .

Кинетический профиль реакции для катализатора $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}(\text{NH}_3)$ характеризуется наличием индукционного периода. Кинетическая кривая имеет ступенчатый характер, максимальная конверсия леулиновой кислоты – 74% за 4 часа. Более высокий выход ГВЛ для $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}(\text{NH}_3)$ по сравнению с $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}(\text{COD})$ может быть обусловлен большим содержанием частиц на поверхности носителя, что приводит к менее ограниченному массопереносу. Взаимодействие сульфогрупп носителя с поверхностью наночастиц рутения также снижено. Между тем меньшая активность этого катализатора по сравнению с $\text{Ru-PAF-30}(\text{COD})$, скорее всего, связана с большим средним размером частиц. Известно, что гидрирование ЛК является структурно-зависимой реакцией: активность катализатора снижается с увеличением размера частиц, оптимальный размер составляет $\sim 1.5 \text{ нм}$ [164].

Такие же закономерности, как в случае $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}(\text{NH}_3)$, наблюдались для $\text{Ru-PAF-30-NH}_2(\text{COD})$, который также характеризуется широким распределением частиц по размерам со средним размером 8.5. нм. Кинетический профиль имеет ступенчатую форму: хотя за 240 мин была

достигнута довольно высокая конверсия левулиновой кислоты (89%), за 120 мин реакции конверсия составила только 24%.

В то же время катализатор Ru-PAF-30-NH₂ показал высокую активность: за 240 мин реакции наблюдалась практически количественная конверсия ЛК (97%). Следует отметить, что данный катализатор характеризуется распределением частиц по размерам с максимумом 2.3 нм. Более высокая активность этого катализатора по сравнению с Ru-PAF-30-SO₃H(COD) может быть обусловлена донорным эффектом аминогрупп, приводящим к насыщению поверхности рутения электронной плотностью. Согласно литературным данным [148, 163] разрыв связи С-О в молекуле ЛК является лимитирующей стадией реакции из-за интенсивной адсорбции -RCOO- на поверхности рутения. Доказано, что поверхность металла, обогащенная электронной плотностью, более склонна к гидрированию ЛК из-за уменьшения энергии активации распада R-COOH на R-CO и -ОН. С другой стороны, более низкая активность Ru-PAF-30-NH₂ по сравнению с Ru-PAF-30(COD), скорее всего, обусловлена диффузионными ограничениями, создаваемыми аминогруппами в структуре пористого ароматического каркаса.

Все синтезированные рутениевые катализаторы были исследованы в гидрировании левулиновой кислоты в интервале температур 80–250°C (Рисунок 40).

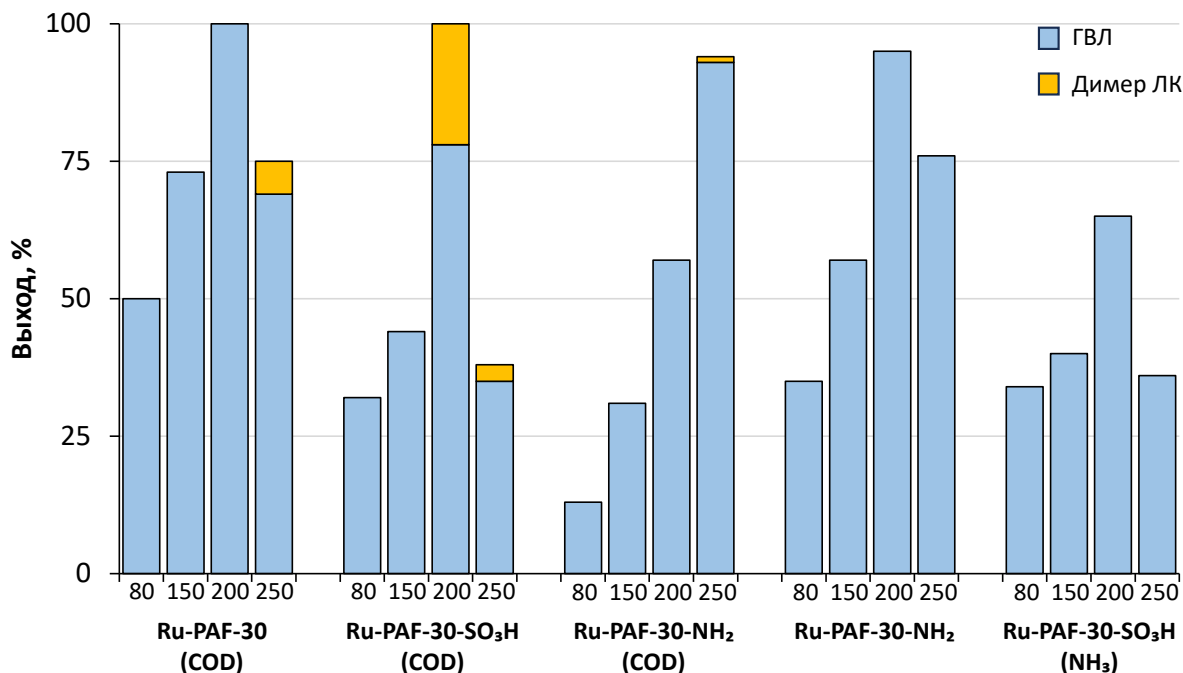


Рисунок 40. Гидрирование левулиновой кислоты в диапазоне температур 80–250°C. Условия реакции: левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), H₂O (1.3 мл), катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль), 1 МПа H₂, 1 час.

Для всех катализаторов, кроме Ru-PAF-30-NH₂(COD), наблюдалось увеличение конверсии с повышением температуры до 200°C. Однако затем конверсия снижалась при 250°C, что можно объяснить дезактивацией катализаторов из-за спекания частиц металла [24,58,61]. Для катализатора Ru-PAF-30-SO₃H(COD) наблюдалось образование 1-оксо-6-метилспиро[4,4]нонанона-2 – продукта последовательной димеризации, гидрирования и циклизации ЛК [165, 166]. Следует отметить, что в случае Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃) подобные процессы не наблюдаются: этот факт указывает на решающую роль близкого расположения кислотных центров носителя и активных центров на поверхности металла в образовании продукта димеризации. Строение полученного соединения подтверждено методом ГХ-МС, полученный спектр соответствует литературным данным (Рисунок 41, 42).

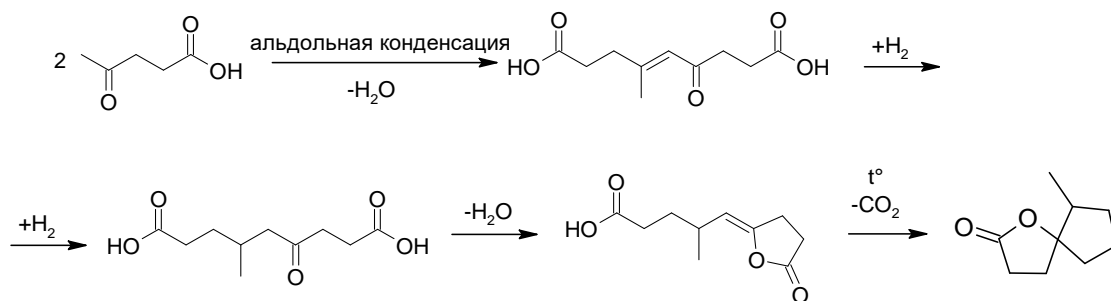


Рисунок 41. Предполагаемая схема димеризации левулиновой кислоты [21, 165].

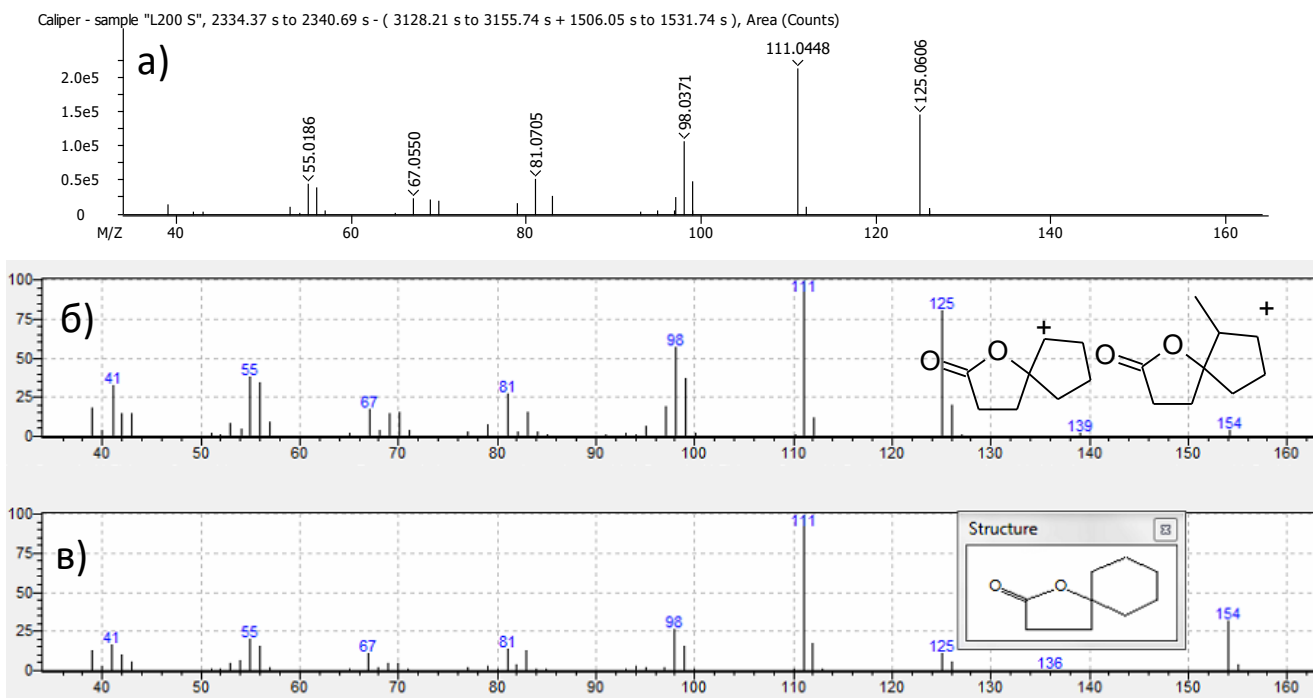


Рисунок 42. Спектр ГХ-МС 1-оксо-6-метилспиро[4,4]нонанона-2: (а) полученный экспериментально, (б) представленный в литературном источнике [166], (в) спектр наиболее близкого соединения, согласно библиотеке спектров NIST.

Результаты экспериментов по повторному использованию представлены на рисунке 43. Полученные данные показали, что Ru-PAF-30-SO₃H(COD) оказался наиболее стабильным среди других синтезированных катализаторов. Более того, для этой каталитической системы после первого цикла наблюдалось увеличение активности на 10%, что можно объяснить восстановлением рутения в ходе реакции [161]. Такая же тенденция наблюдалась и для Ru-PAF-30-SO₃H(NH₃), однако для этого катализатора в дальнейшем последовало быстрое снижение активности, связанное, по-видимому, с вымыванием частиц металла, расположенных преимущественно на поверхности материала.

Следуя описанной выше закономерности, Ru-PAF-30-NH₂(COD), характеризующийся высоким содержанием агломератов наночастиц на поверхности носителя, также демонстрировал быстрое снижение активности, тогда как для Ru-PAF-30-NH₂ с наночастицами, равномерно распределенными в структуре каркаса, воспроизводимые значения конверсии ЛК были достигнуты в течение пяти экспериментов по повторному использованию. Для катализатора Ru-PAF-30(COD) конверсия ЛК после первого цикла упала вдвое, что свидетельствует о том, что пористая структура немодифицированного каркаса PAF-30 недостаточна для предотвращения вымывания частиц рутения. Таким образом, можно сделать вывод, что для эффективной стабилизации наночастиц рутения необходимо взаимодействие между ними и функциональными группами в структуре носителя, что и реализуется в случае Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂.

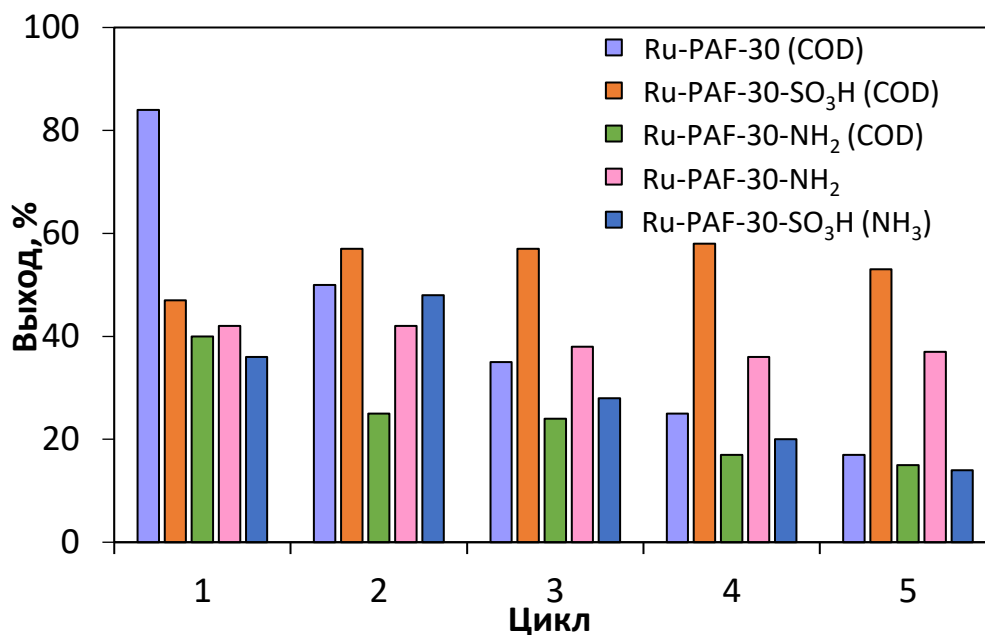


Рисунок 43. Повторное использование катализаторов в гидрировании леволиновой кислоты.

Условия реакции: леволиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), H₂O (1.3 мл), катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль), 1 МПа H₂, 90°C, 1 час.

Наиболее активные и стабильные каталитические системы Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂ были изучены в гидрировании эфиров левулиновой кислоты: метилового, этилового и н-бутилового (Рисунок 44). Как и при гидрировании ЛК, единственным продуктом для всех изученных систем был γ -валеролактон. Решающим для всех исследованных катализаторов оказались диффузионные ограничения, связанные с ростом заместителя в структуре субстрата.

Для Ru-PAF-30-NH₂, имеющего наименьшие удельную поверхность и объем пор, конверсия субстрата снижается в ряду: ЛК > метиллевулинат > этиллевулинат > н-бутиллевулинат. Для Ru-PAF-30(COD) конверсии ЛК и метиллевулината близки по значениям, но конверсия этиллевулината оказалась в 4 раза ниже. Для этого катализатора также была достигнута наибольшая активность в гидрировании н-бутилового эфира, что связано, скорее всего, с наибольшим объемом пор каркаса PAF-30. Разница в конверсиях метил- и этиллевулинатов практически незначительна для Ru-PAF-30-SO₃H(COD), что может быть связано с интенсификацией процессов переэтерификации под влиянием сульфогрупп [142].

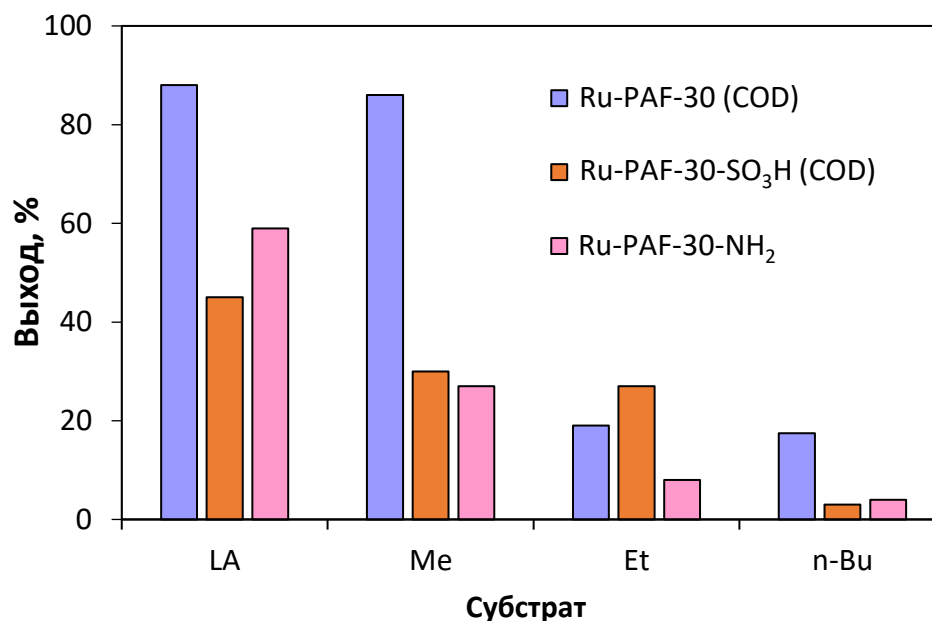


Рисунок 44. Гидрирование эфиров левулиновой кислоты. Условия реакции: субстрат (0.58 ммоль), H₂O (1.3 мл), катализатор (3 мг), соотношение субстрат:металл = 1800:1 (моль/моль), 1 МПа H₂, 80°C, 2 часа.

Таким образом, синтезированные рутениевые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов были испытаны в гидрировании левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Было изучено влияние условий синтеза и условий реакции, а также исследовано повторное

использование катализаторов. Ru-PAF-30(COD) оказался наиболее активным катализатором гидрирования ЛК благодаря сочетанию двух факторов: наибольшей удельной поверхности среди всех носителей (из-за отсутствия функциональных групп) и высокой дисперсности частиц рутения. Это делает его перспективным катализатором и для других гидропроцессов, например, гидрирования CO₂. Катализаторы Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂ оказались наиболее стабильными, предположительно, за счет стабилизации наночастиц функциональными группами носителя. Комбинация мелких наночастиц рутения с кислотными центрами Бренстеда в Ru-PAF-30-SO₃H(COD) привела к высокому выходу димера левулиновой кислоты (22%) при 200°C. Показано, что активность катализаторов Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂ в гидрировании эфиров левулиновой кислоты снижается с увеличением размера молекул субстрата.

4.4 Гидрирование фурфурола и его производных на рутениевых, платиновых и палладиевых катализаторах

Следующим процессом, в котором были испытаны катализаторы на основе пористых ароматических каркасов, стало гидрирование фурфурола и его производных. Данная реакция гораздо сложнее, чем гидрирование ЛК. Скорость отдельных стадий гидрирования фурфурола и состав продуктов реакции сильно зависят от природы металла [42], особенностей структуры носителя [167] и выбора растворителя [150, 168]. При проведении гидрирования в водной или спиртовой среде молекулы растворителя могут выступать в качестве донора водорода, увеличивая скорость протекания реакции, а также катализируя перегруппировку Пианкателли и раскрытие фуранового кольца субстрата [167]. Таким образом, помимо основных продуктов гидрирования (фурфуриловый спирт (ФОЛ), тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФОЛ), тетрагидрофурфуrol (ТГФАЛЬ), 2-метилфуран (2-МФ) и 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ)) могут образовываться циклопентанон (ЦПОН), циклопентанол (ЦПОЛ), пентандиолы, ЛК и ГВЛ (Рисунок 45). С другой стороны, проведение реакции гидрирования в апротонных растворителях, таких, как диоксан или ТГФ, может протекать более селективно с образованием только фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов. Скорость реакции зачастую оказывается ниже, чем в воде и водно-спиртовых смесях [129, 168], что может быть связано с увеличением силы адсорбции фурфурола на поверхности наночастиц металлов в менее полярных растворителях. Цель текущего раздела исследования заключается в изучении особенностей протекания реакций гидрирования фурфурола и его производных, и оценке их зависимости от состава и структуры катализаторов. В данных реакциях применяли рутениевые катализаторы Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD),

Ru-PAF-30-NH₂, выбранные как наилучшие по совокупности характеристик, а также палладиевые и платиновые катализаторы Pt-PAF-30, Pt-PAF-30-NH₂, Pd-PAF-30 и Pt-PAF-30-NH₂.

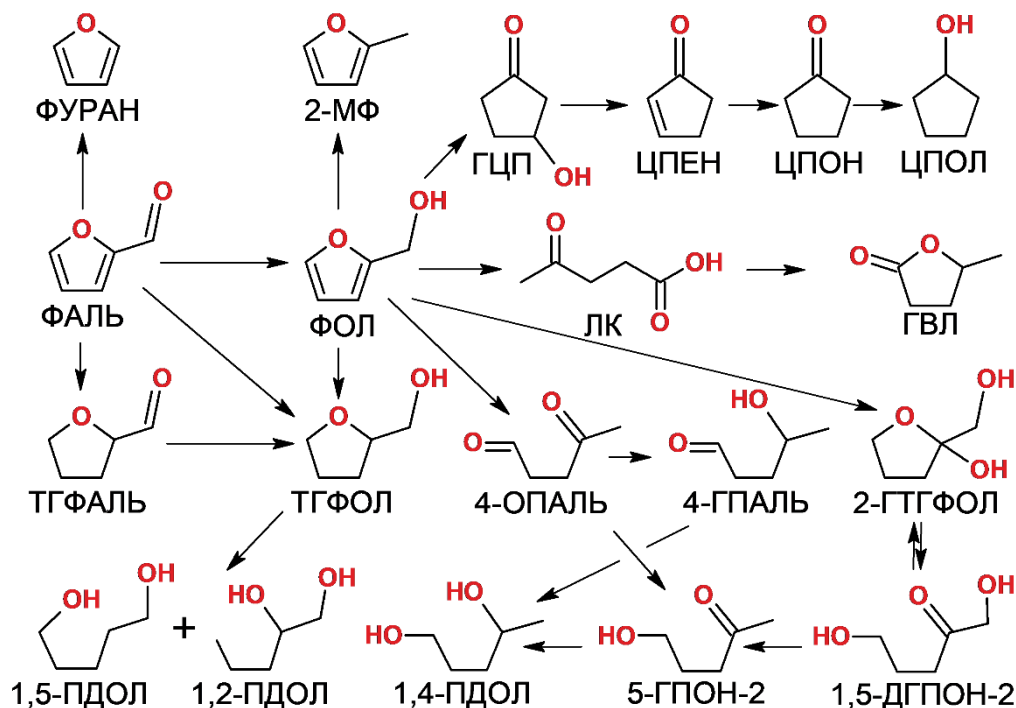


Рисунок 45. Упрощенная схема образования ряда продуктов гидрирования фурфурола.

Рутениевые катализаторы были испытаны в гидрировании фурфурола в водной среде и в среде ТГФ при температурах 90–250°C и давлении водорода 3 МПа [169]. Высокое давление водорода при концентрации фурфурола около 9 об.%, или 1.1 моль/л необходимо для снижения интенсивности протекания процесса декарбонилирования.

В таблице 14 представлены результаты гидрирования фурфурола в среде ТГФ. На всех катализаторах преимущественно образовывались два продукта гидрирования – ФОЛ с выходом до 51% и 2-МФ с выходом до 17% соответственно. Катализатор Ru-PAF-30(COD) характеризуется наибольшей селективностью по 2-метилфурану (27%). Во всех реакциях в продуктах присутствует фурфан, который может образовываться в результате декарбонилирования фурфурола из-за высокой дисперсности наночастиц металла в катализаторе, даже несмотря на высокие давления водорода. Так, в работе [170] для всех катализаторов с размером наночастиц рутения менее 20 нм наблюдалось протекание реакции декарбонилирования фурфурола. Интенсивность данной реакции определяется способом адсорбции молекулы фурфурола на поверхности частиц металла [56, 171].

Таблица 14. Гидрирование фурфурола при 250°C в среде ТГФ.

| Катализатор | Конверсия, % | ФОЛ | ТГФОЛ | 2-МФ | Фуран |
|----------------------------------|--------------|-----|-------|------|-------|
| Ru-PAF-30(COD) | 62 | 42 | — | 17 | 3 |
| Ru-PAF-30-SO ₃ H(COD) | 44 | 32 | 2 | 3 | 7 |
| Ru-PAF-30-NH ₂ | 57 | 51 | — | — | 6 |

Условия реакции: катализатор – 3 мг, фурфурол – 60 мкл, ТГФ – 600 мкл, H₂ – 3 МПа, T = 250°C, 1 ч.

Можно отметить, что с введением в структуру носителя функциональных групп конверсия фурфурола снижается, что может быть связано с уменьшением удельной площади поверхности и диффузионными ограничениями.

В случае гидрирования фурфурола в среде воды состав продуктов реакции зависит от температуры процесса (Рисунок 46). В то время как даже при 250°C в ТГФ фурфуриловый спирт образовывался с высокой селективностью, в воде при такой же температуре активно происходила его перегруппировка с образованием циклопентанона. При 90°C наиболее активным катализатором был Ru-PAF-30(COD), конверсия фурфурола на котором составила 47%. Основным продуктом являлся ФОЛ (выход 31%), с меньшими выходами образовывались ТГФОЛ и гидроксикиклопентанон (7 и 6% соответственно).

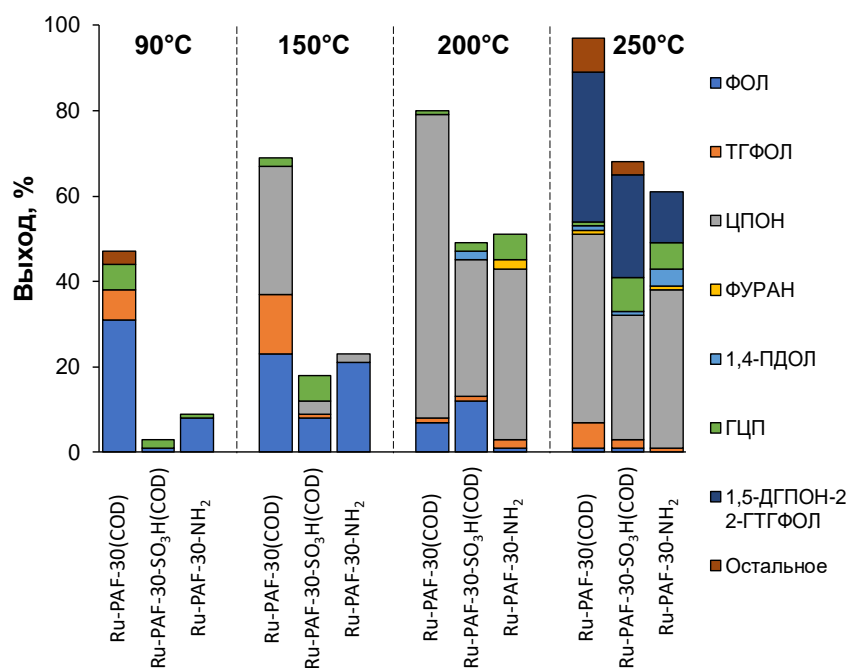


Рисунок 46. Гидрирование фурфурола в среде воды на катализаторах на основе PAF. Условия реакции: катализатор – 3 мг, фурфурол – 60 мкл, вода – 600 мкл, H₂ – 3 МПа, 1 ч.

Необходимо отметить, что с увеличением температуры реакции до 150°C активность всех катализаторов возрастала, а в продуктах реакции содержалось больше цикlopentanона. Наиболее селективным по фурфуроловому спирту является катализатор Ru-PAF-30-NH₂ (91% селективность, конверсия 23%), наиболее активным остается рутениевый катализатор на немодифицированном носителе, конверсия – 69%.

При изменении температуры до 200°C основным продуктом реакции становился цикlopentanон, селективность по которому достигала 89% на катализаторе Ru-PAF-30(COD). На всех катализаторах продукты гидрирования включали в себя фурфуроловый спирт, цикlopentanон, тетрагидрофурфуроловый спирт и гидроксикикlopentanон, хотя в небольших количествах образовывались также фуран и 4-оксопентаналь.

При температуре 250°C образовывалось большое количество различных продуктов реакции из-за протекания побочных процессов. В ходе реакции образовывался с выходом до 35% продукт, точную структуру которого не удалось идентифицировать при помощи ГХ-МС. Предположительно, данное соединение содержит три и более атомов кислорода в структуре, соответственно, это может быть 1,5-дигидроксипентанон-2 (1,5-ДГПОН-2) или продукт его циклизации, 2-гидрокситетрагидрофурфуроловый спирт (2-ГТГФОЛ). Продукты реакции содержали до 5% ЛК и ГВЛ, образующихся в ходе гидролиза фурфуролового спирта.

Таким образом, гидрирование фурфурола на рутениевых катализаторах Ru-PAF-30(COD), Ru-PAF-30-SO₃H(COD) и Ru-PAF-30-NH₂ в среде ТГФ приводило к образованию фурфуролового спирта с высокой селективностью, также протекало декарбонилирование с образованием фурана. Гидрирование фурфурола в его водном растворе протекало значительно быстрее, при этом происходило образование большого числа различных продуктов. Наибольшая конверсия фурфурола (96%) достигнута при его гидрировании в среде воды при 250°C на катализаторе Ru-PAF-30(COD), однако реакция протекала не селективно и основными продуктами были цикlopentanон (выход 44%) и 1,5-дигидроксипентанон-2/2-гидрокситетрагидрофурфуроловый спирт (выход 35%). Образование продуктов перегруппировки Пианкателли, протекающей в присутствии воды, наблюдалось при температурах процесса выше 150°C. Наименее активным оказался катализатор Ru-PAF-30-SO₃H(COD), что может быть связано с протеканием побочных процессов конденсации и полимеризации фурфурола и продуктов его гидрирования на кислотных центрах носителя.

Особенности протекания процесса гидрирования фурфурола были также изучены и в присутствии катализаторов на основе палладия и платины на основе носителей PAF-30 и PAF-30-NH₂ (Рисунок 47). Для оценки влияния температуры реакции на состав продуктов гидрирования фурфурола катализаторы были испытаны в гидрировании фурфурола при трех температурных

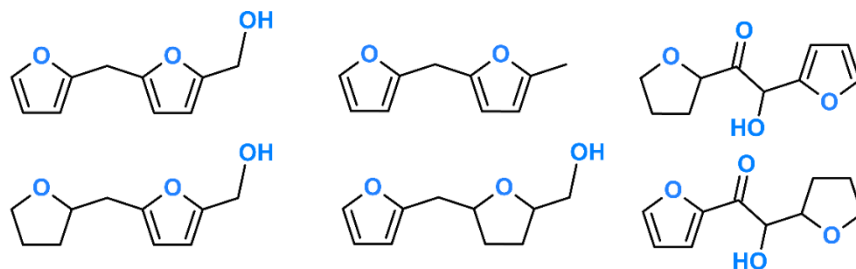
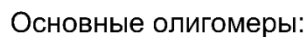


Рисунок 47. Схема конверсии фурфурола в различные продукты на платиновых и палладиевых катализаторах.

Таблица 15. Гидрирование фурфурола в диапазоне температур 40–150°C.

| Кат. | Т, °С | Конв., % | Выход продуктов, % | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|----------|--------------------|-----|-------|--------|----------|---------|------------------|-----------|
| | | | ТГФАЛЬ | ФОЛ | ТГФОЛ | 2-МТГФ | 5-ГПОН-2 | 4-ОПАЛЬ | 1,2- и 1,5- ПДОЛ | Др. прод. |
| <i>Pt-PAF-30</i> | 40 | 100 | 5 | - | 60 | 5 | 10 | - | 15 | 5 |
| | 90 | 100 | 7 | - | 51 | 5 | 12 | - | 23 | 2 |
| | 150 | 100 | 8 | - | 16 | 25 | 38 | - | 10 | 3 |
| <i>Pt-PAF-30-NH₂*</i> | 40 | 31 | 1 | 28 | 2 | - | - | - | - | - |
| | 90 | 62 | 1 | 59 | 2 | - | - | - | - | - |
| | 150 | 92 | - | 22 | - | 5 | 7 | 28 | - | 30* |
| <i>Pd-PAF-30</i> | 40 | 98 | 29 | 8 | 53 | - | - | - | - | 8 |
| | 90 | 100 | 26 | 3 | 50 | 3 | 3 | - | - | 15 |
| | 150 | 100 | 14 | 1 | 35 | 7 | 12 | 17 | - | 14 |
| <i>Pd-PAF-30-NH₂</i> | 40 | 100 | 42 | 2 | 51 | - | - | - | - | 5 |
| | 90 | 99 | 35 | 5 | 50 | - | - | - | - | 9 |
| | 150 | 100 | 14 | 2 | 14 | 6 | 14 | 41 | - | 9 |

Условия реакции: фурфурол (60 мкл, 0.725 ммоль), Н₂О (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа Н₂, 2 часа.

Другие продукты: 1-пентанол, 1,4-пентандиол, цикlopентенон*, 3-гидроксициклопентанон*, 4-гидрокси-2-циклопентен-1-он*.

Исследованные катализаторы проявили высокую активность: даже при 40°C фурфурол полностью гидрировался на катализаторах Pt-PAF-30, Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-NH₂. Примечательно, что оба палладиевых катализатора характеризуются образованием в качестве основных продуктов ТГФОЛ и ТГФАЛЬ, тогда как Pt-PAF-30 проявил высокую селективность по ТГФОЛ – 60%, что необычно для платиновых катализаторов [37, 74]. Также в случае данного катализатора продукты реакции содержали большое количество диолов (до 35%), образовавшихся в результате раскрытия

фуранового кольца, а в случае обоих палладиевых катализаторов из-за побочных реакций образовывались продукты конденсации. Повышение температуры реакции до 90°C не привело к существенному изменению состава продуктов, но наблюдалось незначительное увеличение содержания побочных продуктов.

Несмотря на то, что конверсия фурфурола на Pt-PAF-30-NH₂ была низкой (31%), данный катализатор отличался высокой селективностью по фурфуриловому спирту (95%). Кроме того, для этого катализатора не было обнаружено образования побочных продуктов ни при 40°C, ни при 90°C. Предположительно, скорость образования ФОЛ превышает скорость раскрытия цикла и/или дальнейшего гидрирования, поэтому катализатор Pt-PAF-30-NH₂ обладает высокой селективностью к ФОЛ в мягких условиях реакции.

Дальнейшее повышение температуры реакции до 150°C привело к снижению выходов продуктов полного гидрирования – ТГФОЛ и диолов, до 16% и 10% соответственно. Также возросла интенсивность реакций раскрытия фуранового кольца, перегруппировок и деоксигенации. Так, продукты реакции на катализаторе Pt-PAF-30 содержали 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ) и 5-гидрокси-2-пентанон (5-ГПОН-2) с выходами 25% и 38% соответственно. Это указывает на то, что ФОЛ подвергается дегидратации до 2-МФ или раскрытию кольца с участием воды с образованием 5-ГПОН-2, что, возможно, более благоприятно для Pt-PAF-30 в гидротермальных условиях, чем перегруппировка Пианкателли [167, 172]. Примечательно, что продукты реакции практически не содержали 1,4-ПДОЛ, образующегося при гидрировании 5-ГПОН-2.

В отличие от катализатора Pt-PAF-30, в случае Pt-PAF-30-NH₂, Pd-PAF-30, Pd-PAF-30-NH₂ продукты реакции содержали до 40% 4-оксопентаналь (4-ОПАЛ), образующегося в результате реакции раскрытия цикла, и до 14% продукта его гидрирования — 5-гидрокси-2-пентанона (5-ГПОН-2). Предположительно, 4-ОПАЛ образуется преимущественно из ФОЛ и в меньшей степени из фурфурола. Однако путь реакции, приводящий к образованию 4-ОПАЛ, пока однозначно не определен, поскольку о его образовании при гидрировании фурфурола сообщалось лишь в небольшом количестве работ [167, 173–175].

Кроме того, выход 4-ОПАЛ выше на катализаторах на основе носителя PAF-30-NH₂, что может указывать на то, что наличие аминогрупп в носителе способствует процессу раскрытия фуранового кольца. Так, для Pt-PAF-30-NH₂ при 150°C процессы перегруппировки цикла протекали интенсивнее, чем для Pt-PAF-30, в реакции образуются продукты перегруппировки Пианкателли циклопентенон (ЦПЕН), 3-гидроксициклопентанон (ГЦПОН) и 4-гидрокси-2-циклопентен-1-он (ГЦПЕН) с суммарным выходом 28%. Аналогичный эффект наблюдается и для палладиевых катализаторов: в продуктах реакции на катализаторе Pd-PAF-30-NH₂ содержание 4-ОПАЛ (41%) и

5-ГПОН-2 (14%) было больше, чем на катализаторе Pd-PAF-30 (17% и 12% соответственно), а ТГФАЛ, наоборот, меньше (14% и 35% соответственно). Кроме того, на катализаторе Pd-PAF-30 образовывалось больше олигомеров, чем на Pd-PAF-30-NH₂ (14% и 9% соответственно), этот эффект можно объяснить разницей в содержании металлов: на катализаторе Pd-PAF-30 иммобилизовано на 2.2% меньше палладия, что приводит к преобладанию процесса олигомеризации над гидрированием из-за недостаточной гидрирующей активности.

Таким образом, в случае обоих палладиевых катализаторов в гидрировании фурфурола при низких температурах основными продуктами являются ТГФАЛЬ и ТГФОЛ, влияния аминогрупп на селективность не наблюдается. В случае с катализатором Pt-PAF-30 основным продуктом был ТГФОЛ, а также продукты раскрытия фуранового цикла – диолы и 5-ГПОН-2. Модификация структуры пористого ароматического каркаса аминогруппами позволила снизить скорости процессов гидрирования и гидрогенолиза, в результате чего катализатор Pt-PAF-30-NH₂ оказался наиболее селективным по отношению к фурфуриловому спирту.

Растворитель может существенно влиять на активность и селективность гидрирования фурфурола [176, 177]. Спирты используются в качестве растворителей в гидрировании фурфурола поскольку они обеспечивают высокую растворимость водорода в реакционной системе [178], а также способны ускорять гидрирование, выступая в качестве доноров водорода [179, 180]. Катализаторы Pt-PAF-30, Pt-PAF-30-NH₂, Pd-PAF-30, Pd-PAF-30-NH₂ были испытаны в средах этанола, изопропанола и ТГФ (Рисунок 48). Эти растворители имеют близкие значения дипольного момента (1.6–1.85), но их относительная полярность уменьшается в ряду этанол (0.654) > изопропанол (0.546) > ТГФ (0.207). Использование неполярного растворителя для этой реакции не представляет интереса, поскольку, как правило, этот класс растворителей ингибирует реакцию гидрирования [181], также фурфурол плохо растворяется в алканах [182].

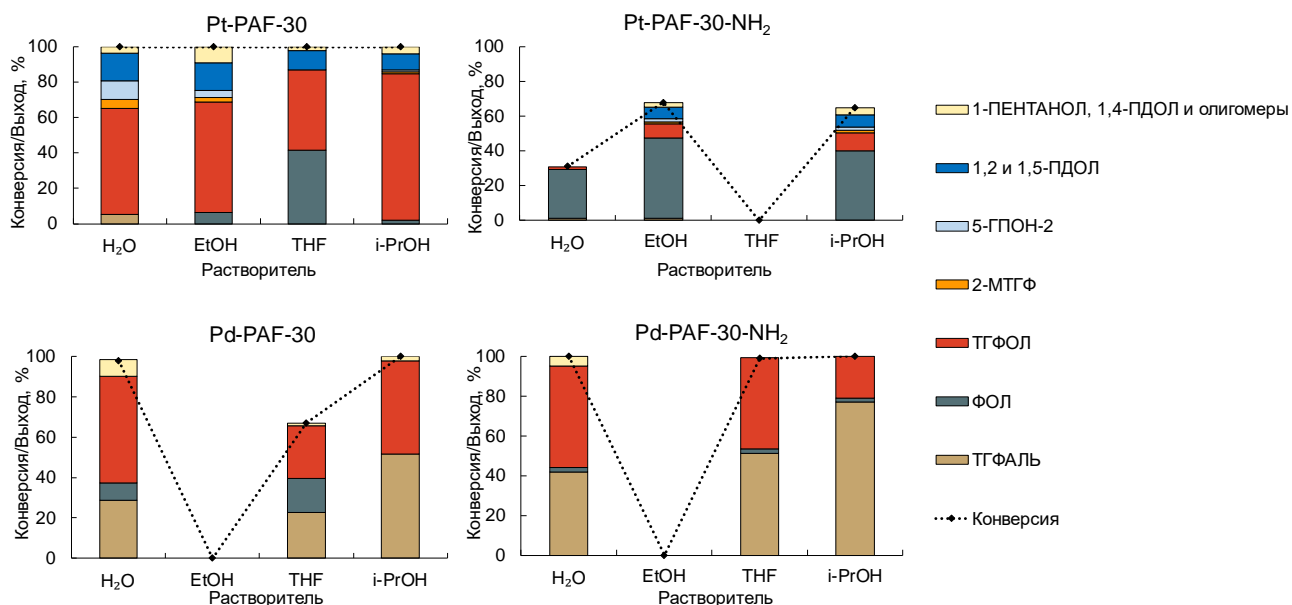


Рисунок 48. Влияние растворителя на гидрирование фурфурола. Условия реакции: фурфурол (60 мкл, 0.725 ммоль), растворитель (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа Н₂, 2 часа, 40°C.

В случае катализатора Pt-PAF-30 во всех используемых растворителях конверсия фурфурола составляла 100%, причём основным продуктом реакции был ТГФОЛ. Наибольший выход продуктов раскрытия фуранового кольца наблюдался при проведении реакции в воде (30%) и в этиловом спирте (29%); наибольшая селективность образования ТГФОЛ – в изопропанол (83%), а наименьшая – в ТГФ (45%). Высокая селективность образования ТГФОЛ в изопропанол может объясняться отсутствием в реакционной среде воды, которая участвует в реакции раскрытия цикла ФОЛ и образования 1,2-ПДОЛ и 5-ГПОН-2 [167, 174, 183, 184]. Кроме того, изопропанол может быть подходящим растворителем для получения ТГФОЛ на катализаторе Pt-PAF-30 благодаря уникальному взаимодействию растворитель-катализатор-субстрат, которое можно объяснить межмолекулярными водородными связями растворителя, способностью отдавать водород и сольватационными эффектами [176, 185–187].

Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ был менее активным, чем катализатор Pt-PAF-30, но основным продуктом гидрирования фурфурола для него был ФОЛ в случае всех растворителей. Гидрирование фурфурола в среде ТГФ не происходило, но при этом активность катализатора в среде этанола и изопропанола была примерно вдвое выше, чем в среде воды. Кроме того, и состав продуктов гидрирования фурфурола в этиловом и изопропиловом спирте были близки.

В случае катализаторов Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-NH₂ изменение растворителя более существенно влияет на распределение продуктов гидрирования. Так, при проведении реакции в воде

в продуктах преобладал тетрагидрофурфуриловый спирт, однако гидрирование фурфурола в среде *i*-PrOH приводило к увеличению селективности по отношению к тетрагидрофурфурулу. Так, выход ТГФАЛЬ увеличивался с 29 до 52% на Pd-PAF-30 и с 42 до 77% на Pd-PAF-30-NH₂. Причиной низкой селективности по отношению к ТГФАЛЬ в воде на палладиевых катализаторах может быть быстрое гидрирование связи C=O за счет переноса водорода по механизму Гроттуса, реализуемого между поверхностью активного металла, адсорбированным водородом, водой и молекулами субстрата [188]. Органические растворители в основном способствуют гидрированию фуранового кольца [176, 189].

Следует отметить, что гидрирование фурфурола в этиловом спирте не происходило на обоих палладиевых катализаторах, а в продуктах реакции обнаружено лишь небольшое количество ацеталей. Сообщалось, что палладиевые катализаторы при проведении реакции в этаноле плохо адсорбируют функциональную группу -C=O [53] и способствуют образованию ацеталей, а не продуктов гидрирования [187, 190]. Также стоит отметить, что все спирты способны образовывать простые эфиры с фурфуролом и его производными [46], однако среди продуктов реакции в изопропанолe их не наблюдалось.

Кинетику гидрирования фурфурола на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов изучали при 40°C в воде (Рисунок 49). В присутствии Pt-PAF-30 реакция идет по пути накопления интермедиата гидрирования (ФОЛ) и дальнейшего его расходования с образованием ТГФОЛ и продуктов реакции раскрытия цикла (1,2-ПДОЛ, 1,5-ПДОЛ и 5-ГПОН-2). Достигнута полная конверсия за 2 часа реакции. Стоит отметить, что концентрационные кривые ТГФОЛ и 1,2-ПДОЛ + 1,5-ПДОЛ + 5-ГПОН-2 практически параллельны, что подтверждает гипотезу об образовании последнего из адсорбированного ФОЛ в процессе гидрирования. Это также подтверждается тем, что кривые выходят на плато, когда весь ФОЛ израсходован.

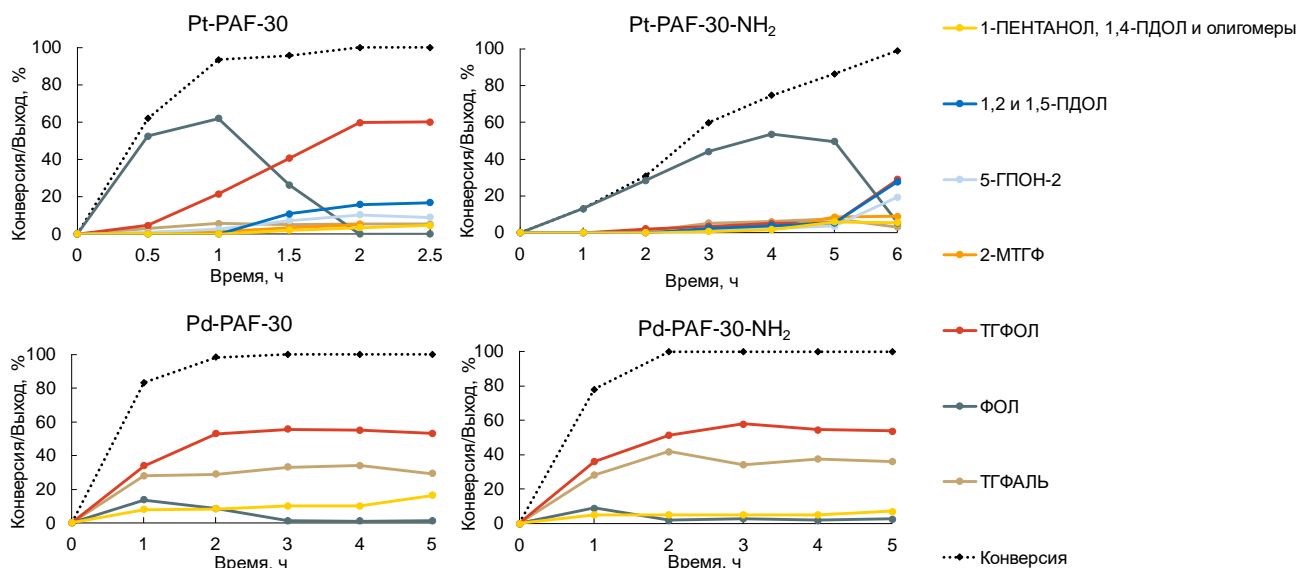


Рисунок 49. Исследование зависимости гидрирования фурфурола от времени. Условия реакции: фурфурол (60 мкл, 0.725 ммоль), H₂O (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа H₂, 40°C.

Следует отметить, что в литературе описано ограниченное количество каталитических систем на основе платины как единственного активного металла, позволяющих получить в качестве основного продукта гидрирования фурфурола тетрагидрофурфуриловый спирт [56, 191]. Это может быть связано с особенностями адсорбции молекулы фурфурола на поверхности платины и электронным состоянием металла. Адсорбция осуществляется за счет взаимодействия между d-зоной платины и π -орбиталью фуранового кольца, и, как сообщается, увеличение электронной плотности на поверхности платины способствует увеличению силы адсорбции молекулы фурфурола [192]. Это влияет на скорость дальнейшего гидрирования ФОЛ: когда сила адсорбции на поверхности платины низка, молекулы ФОЛ легко десорбируются; при умеренной силе адсорбции – фурфуриловый спирт подвергается дальнейшему гидрированию до ТГФОЛ; наконец, когда сила взаимодействия между поверхностью платины и молекулой субстрата высока, происходит более интенсивное протекание раскрытия фуранового кольца. По результатам РФЭС Pt-PAF-30 и Pt-PAF-30-NH₂ характеризуются несколько более высокой электронной плотностью, чем коммерчески доступный катализатор Pt/C [153] (71.0 эВ, 70.9 эВ, 71.7 эВ соответственно для Pt⁰ 4f_{7/2}), что может повысить доступность d-зоны, силу адсорбции кольца и дальнейшее преобразование ФОЛ [193].

Pt-PAF-30-NH₂ проявлял значительно меньшую активность в гидрировании фурфурола: конверсия 99% достигалась за 6 часов. После 4 часов реакции ФОЛ преимущественно превращался в продукты раскрытия фуранового кольца, тогда как образования ТГФОЛ практически не наблюдалось.

Это можно объяснить особенностями распределения металла в носителе и электронного состояния наночастиц платины. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ содержит крупные агломераты наночастиц, которые менее активны в гидрировании [194]. Кроме того, как обсуждалось ранее, высокая электронная плотность поверхности платины способствует протеканию реакции раскрытия цикла [192], а, согласно РФЭС, энергия связи платины в Pt-PAF-30-NH₂ ниже, чем для Pt-PAF-30.

В случае обоих палладиевых катализаторов происходило гидрирование как фуранового кольца, так и карбонильной группы, приводя к образованию продуктов ФОЛ и ТГФАЛЬ соответственно. Однако ФОЛ остается адсорбированным на поверхности палладия и далее гидрируется до ТГФОЛ, а ТГФАЛЬ десорбируется и практически не вступает в дальнейшие превращения. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым палладий проявляет высокую активность в гидрировании фуранового кольца, тогда как гидрирование связи C=O считается более высокоэнергетическим и протекает медленно [55]. Выходы побочных продуктов через 5 часов реакции, главным образом олигомеров, образующихся из фурфурола и его производных [179], выше в случае катализатора Pd-PAF-30 (16%). Меньшее количество металла в катализаторе Pd-PAF-30 приводит к меньшей скорости гидрирования, тогда как процесс олигомеризации не связан с количеством активного металла.

Для описания активности катализаторов были рассчитаны частоты оборотов (TOF) при времени реакции 0.5 ч (Таблица 16). Pt-PAF-30 характеризуется высокой частотой оборотов. Как и ожидалось, Pt-PAF-30-NH₂ имеет самое низкое значение TOF среди исследованных каталитических систем. Большее значение TOF Pd-PAF-30 по сравнению с Pd-PAF-30-NH₂ может быть связано с более высокой скоростью образования ФОЛ и олигомеров, а также со значительной разницей в среднем размере частиц.

Таблица 16. Значения TOF для платиновых и палладиевых катализаторов.

| Катализатор | TOF, ч ⁻¹ |
|---------------------------------|----------------------|
| <i>Pt-PAF-30</i> | 4475 |
| <i>Pt-PAF-30-NH₂</i> | 650 |
| <i>Pd-PAF-30</i> | 4800 |
| <i>Pd-PAF-30-NH₂</i> | 1512 |

Стабильность катализаторов была исследована в экспериментах по повторному использованию (Рисунок 50). Катализатор Pt-PAF-30 демонстрирует высокую стабильность в течение 5 циклов, при этом на 4 и 5 циклах в продуктах реакции содержание ФОЛ увеличилось с 1% до 17–20%. Для катализатора Pd-PAF-30 конверсия фурфурола оставалась равной $\approx 100\%$ в течение 3 циклов, после чего она снизилась на 20%, что может быть связано с физической потерей катализатора при повторном использовании или образованием олигомеров и блокировкой активных центров катализатора.

Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ демонстрировал незначительную потерю активности, выражающуюся в снижении конверсии с 28% до 17% за 5 циклов без изменения состава продуктов реакции. Это можно объяснить вымыванием наночастиц платины, находящихся на поверхности носителя, или образованием полимеров на основе фурфурилового спирта, блокирующих активные центры катализатора [195].

В случае катализатора Pd-PAF-30-NH₂ конверсия фурфурола снизилась со 100% до 19%, после 5 циклов образовывались преимущественно продукты неполного гидрирования, ФОЛ и ТГФАЛЬ. Это может быть связано как преимущественно с потерей металла, так и в некоторой степени с дезактивацией катализатора из-за протекания олигомеризации [196].

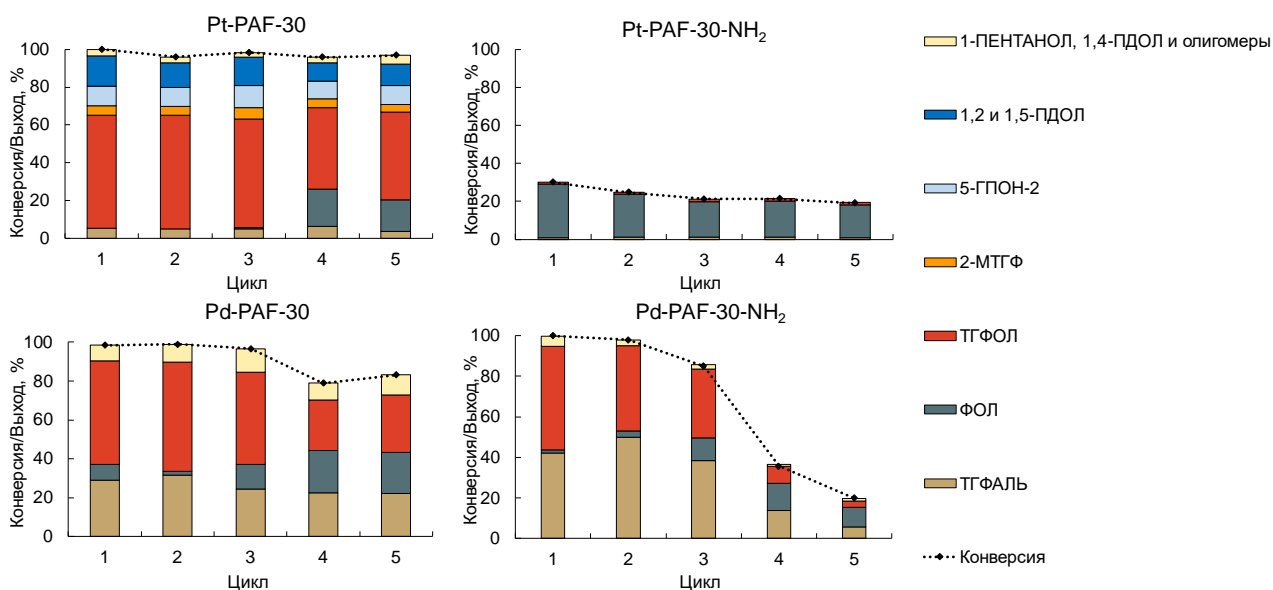


Рисунок 50. Повторное использование платиновых и палладиевых катализаторов. Условия реакции: фурфурол (60 мкл, 0.725 ммоль), Н₂О (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа Н₂, 2 часа, 40°C.

Катализаторы были охарактеризованы методом ПЭМ после 5 циклов реакции (Рисунок 51). Средний размер наночастиц в катализаторе Pt-PAF-30 изменяется в сторону меньших значений: 4.9 нм до рецикла и 4.1 нм после рецикла (Рисунок 51(А, Б)). Это может быть связано с вымыванием крупных агломератов с поверхности носителя. Однако микрографии свежего и отработанного катализатора практически не отличаются друг от друга, что коррелирует с экспериментальной стабильностью материала Pt-PAF-30. Pt-PAF-30-NH₂, в свою очередь, характеризуется большим количеством крупных наночастиц до 13 нм (Рисунок 51(В, Г)). Таким образом, потерю активности при рецикле можно объяснить спеканием частиц металла.

Средний размер наночастиц в катализаторе Pd-PAF-30 увеличивается после повторного использования с 9.5 нм до 10.3 нм (Рисунок 51(Д, Е)). Микрографии катализатора Pd-PAF-30-NH₂ (Рисунок 51(Ж, З)) не имеют заметных отличий от микрографий катализатора до реакции. Средний размер частиц меньше, чем у свежего образца (5.4 нм против 6.1 нм). В случае катализатора Pd-PAF-30-NH₂ можно считать, что снижение активности почти не связано со спеканием и вымыванием частиц металла.

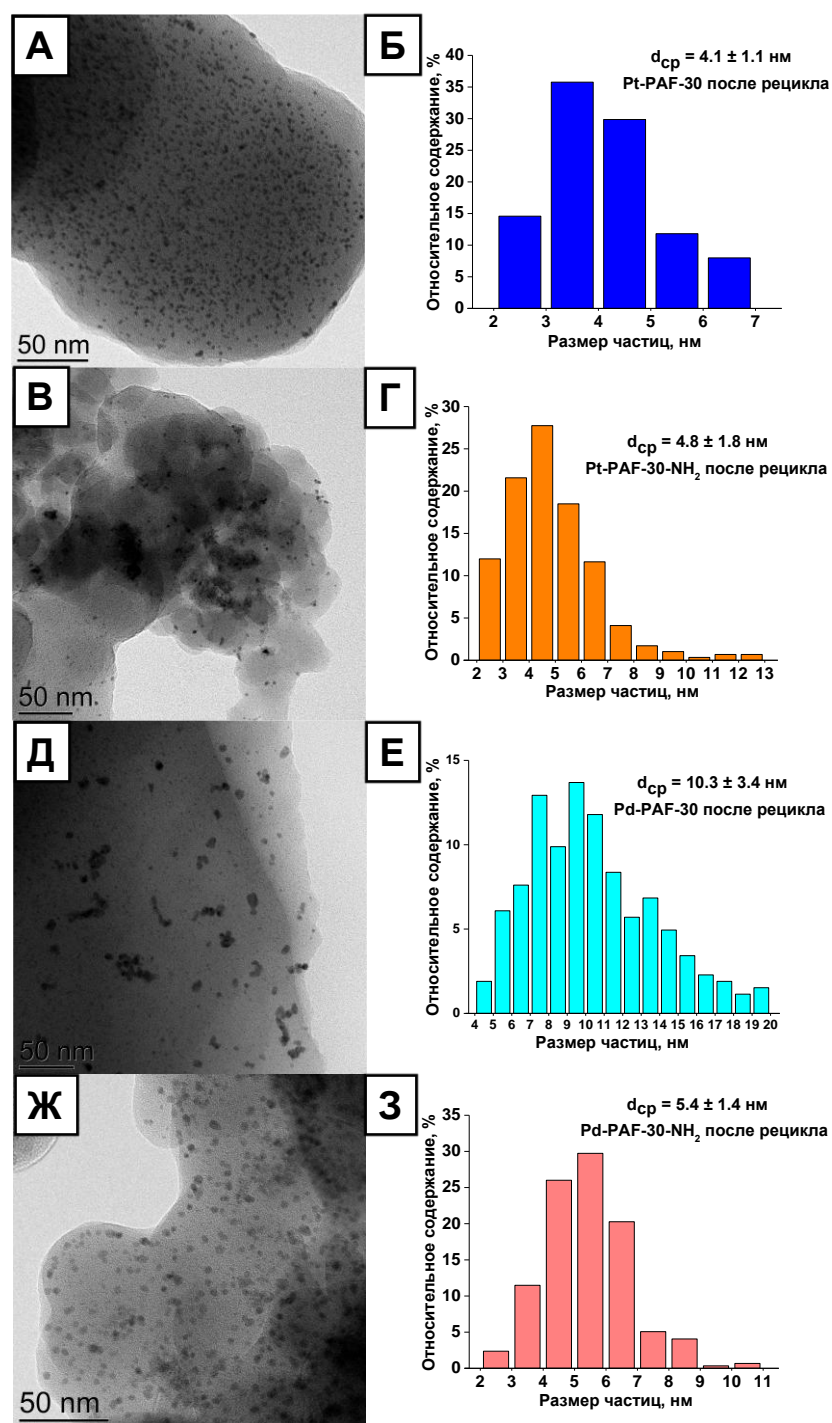


Рисунок 51. Микрографии ПЭМ и распределение частиц после рецикла для: (А, Б) Pt-PAF-30; (В, Г) Pt-PAF-30-NH₂; (Д, Е) Pd-PAF-30; (Ж, 3) Pd-PAF-30-NH₂.

Катализаторы были испытаны в гидрировании 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и 5-метилфурфурола (5-МФ), которые также относятся к фурановым соединениям, присутствующим в целлюлозной бионефти. Реакции проводили при 40°C в водной среде. В таблице 17 представлены результаты гидрирования 5-ГМФ, схема реакции представлена на рисунке 52. Продуктами

гидрирования на катализаторе Pd-PAF-30 являются 2,5-бис(гидроксиметил)тетрагидрофуран (БГМТГФ), 5-гидроксиметилтетрагидрофурфурол (ГМТГФ) и 2,5-фурандиметанол (ДГМФ), выход которых составляет 23–32%. Также продуктами реакции являются 1-гидрокси-4-гексен-2-он (ГЕКСЕНОН) и олигомеры, что соотносится с результатами гидрирования фурфурола и литературными данными [197, 198]. При гидрировании 5-ГМФ на катализаторе Pd-PAF-30-NH₂ основными продуктами являются БГМТГФ (выход 57%) и ГМТГФ (выход 38%).

В гидрировании 5-ГМФ конверсия на катализаторе Pt-PAF-30 составляет 94%, основным продуктом реакции является 2,5-фурандиметанол (ДГМФ) с выходом 55%, тогда как выход продукта полного гидрирования, 2,5-бис(гидроксиметил)тетрагидрофурана (БГМТГФ), составил всего 9%. Также продукты реакции содержали 20% 1-гидрокси-4-гексен-2-она (ГЕКСЕНОНА), образующегося в результате раскрытия фуранового цикла [199]. Низкая скорость гидрирования ГЕКСЕНОНА в 1,2-ГДОЛ может быть связана с низкой силой адсорбции данной молекулы на поверхности активного металла [200–202]. Также было обнаружено небольшое количество побочных продуктов, таких как 5-метил-2-фуранметанол (МГМФ), 5-метилтетрагидро-2-фуранметанол (МГМТГФ), 1,2-гександиол (1,2-ГДОЛ) и олигомеры на основе 5-гидроксиметилфурфурола. Основным продуктом гидрирования 5-ГМФ на Pt-PAF-30-NH₂ также был ДГМФ, однако конверсия ниже, чем в случае Pt-PAF-30 (45 и 94% соответственно), что коррелирует с результатами, полученными ранее для фурфурола.

Стоит отметить, что на всех исследованных катализаторах суммарный выход ГЕКСЕНОНА и продуктов олигомеризации коррелирует с селективностью образования ДГМФ. Так, на палладиевых катализаторах реакция протекает преимущественно по пути гидрирования фуранового кольца, более того, в присутствии Pd-PAF-30-NH₂ образуется больше всего БГМТГФ, а ДГМФ и ГЕКСЕНОНА не образуется. В свою очередь, на платиновых катализаторах реакция протекала преимущественно по пути гидрирования карбонильной группы – в продуктах реакции присутствует много ДГМФ, который образовывал олигомеры или превращался в ГЕКСЕНОН.

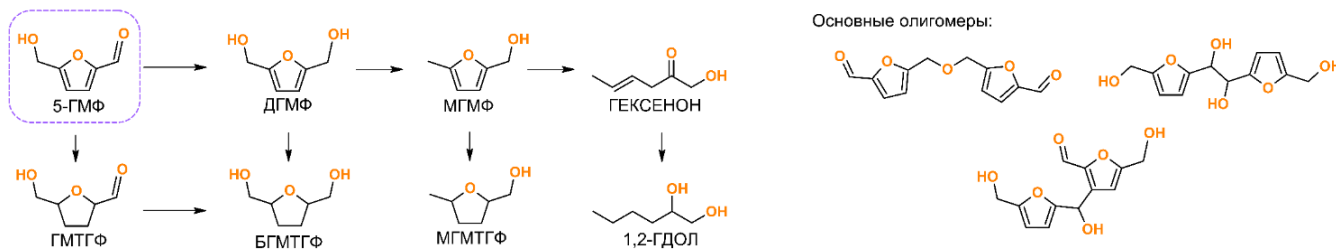


Рисунок 52. Продукты гидрирования 5-ГМФ и олигомеры, описанные в работе.

Таблица 17. Гидрирование 5-ГМФ в среде воды.

| Катализатор | Конв., % | Выход, % | | | | |
|---------------------------------|----------|----------|-------|--------|----------|--------------------------|
| | | ДГМФ | ГМТГФ | БГМТГФ | ГЕКСЕНОН | Др. продукты и олигомеры |
| <i>Pt-PAF-30</i> | 94 | 55 | 4 | 9 | 20 | 6 |
| <i>Pt-PAF-30-NH₂</i> | 45 | 25 | - | - | 9 | 11 |
| <i>Pd-PAF-30</i> | 93 | 23 | 24 | 32 | 6 | 8 |
| <i>Pd-PAF-30-NH₂</i> | 100 | - | 38 | 57 | - | 5 |

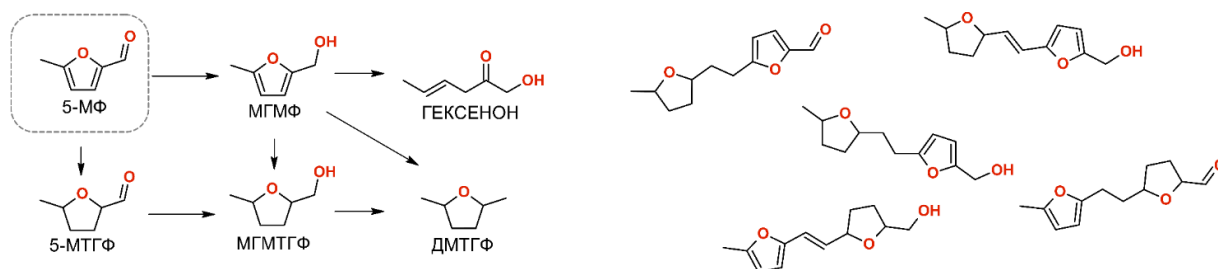
Условия реакции: 5-гидроксиметилфурфурол (71 мкл, 0.725 ммоль), H₂O (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа H₂, 2 часа, 40°C.

Другие продукты: 5-метил-2-фуранметанол, 5-метилтетрагидро-2-фуранметанол, 1,2-гександиол.

В таблице 18 и на рисунке 53 представлены результаты гидрирования 5-МФ. Из-за отсутствия литературных данных олигомеры 5-МФ описаны в первую очередь на основе результатов ГХ-МС. Предположительно, в гидрировании 5-МФ образование ГЕКСЕНОНА коррелирует с присутствием 5-метил-2-фуранметанола (МГМФ) в продуктах реакции. Так, в присутствии катализатора Pt-PAF-30 выход МГМФ составил 40%, а выход ГЕКСЕНОНА 17%. В свою очередь, на катализаторе Pt-PAF-30-NH₂ образуется 12% МГМФ и 6% ГЕКСЕНОНА. На обоих платиновых катализаторах в продуктах реакции также присутствует 2,5-диметилтетрагидрофуран (ДМТГФ), образующийся в результате гидрогенолиза (выход 15% на Pt-PAF-30 и 13% на Pt-PAF-30-NH₂).

Продуктами гидрирования на катализаторе Pd-PAF-30 являются МГМФ с выходом 11%, 5-метилтетрагидрофурфурол (5-МТГФ) с выходом 18%, 5-метилтетрагидро-2-фуранметанол (МГМТГФ) с выходом 13%, ГЕКСЕНОН с выходом 14%, ДМТГФ с выходом 18% и олигомеры с выходом 17%. Реакция протекала как по пути гидрирования фуранового кольца, так и по пути гидрирования карбонильной группы. В случае катализатора Pd-PAF-30-NH₂ реакция протекает преимущественно по пути гидрирования фуранового кольца: в продуктах реакции не обнаружено МГМФ, а выходы 5-МТГФ, МГМТГФ и ДМТГФ наибольшие среди всех исследованных систем (34%, 17% и 28% соответственно). Можно предположить, что ДМТГФ образуется преимущественно из 5-МТГФ и МГМТГФ. Также выходы олигомеров коррелируют с селективностью образования 5-МТГФ и МГМТГФ.

Основные олигомеры:

**Рисунок 53.** Продукты гидрирования 5-МФ и олигомеры, описанные в работе.**Таблица 18.** Гидрирование 5-МФ в среде воды.

| Катализатор | Конв., % | Выход, % | | | | | |
|---------------------------------|----------|----------|--------|--------|----------|-------|-----------|
| | | МГМФ | 5-МТГФ | МГМТГФ | ГЕКСЕНОН | ДМТГФ | Олигомеры |
| <i>Pt-PAF-30</i> | 95 | 40 | 11 | 8 | 17 | 15 | 4 |
| <i>Pt-PAF-30-NH₂</i> | 42 | 12 | 2 | 4 | 6 | 13 | 5 |
| <i>Pd-PAF-30</i> | 91 | 11 | 18 | 13 | 14 | 18 | 17 |
| <i>Pd-PAF-30-NH₂</i> | 100 | - | 34 | 17 | - | 28 | 21 |

Условия реакции: 5-метилфурфурол (72 мкл, 0.725 ммоль), H₂O (600 мкл), катализатор (3 мг), 3 МПа H₂, 2 часа, 40°C.

Таким образом, в результате изучения гидрирования фурфурола и его производных было установлено, что состав продуктов реакции зависит от условий реакции, природы металла и характеристик носителя. При проведении реакции в воде помимо гидрирования фуранового кольца и альдегидной группы протекают реакции раскрытия фуранового цикла и перегруппировки Пианкетелли, из-за чего состав продуктов реакции оказывается более комплексным. Рутениевые катализаторы проявили наименьшую активность в гидрировании фурфурола, а основными продуктами гидрирования фурфурола для них были фурфуриловый спирт при температурах реакции менее 150°C и циклопентанон при температурах более 150°C. Активность платиновых и палладиевых катализаторов оказалась гораздо выше, причём было обнаружено, что предпочтительные пути протекания реакции отличаются для катализаторов на основе данных металлов. Так, при гидрировании фурфурола и его производных на платиновых катализаторах вначале происходит накопление продуктов гидрирования альдегидной группы, спиртов, которые

далее могут подвергаться дальнейшему гидрированию до соответствующих тетрагидрофуранов, участвовать в реакции раскрытия фуранового кольца или вступать в реакцию поликонденсации. В случае палладиевых катализаторов происходит конкуренция между гидрированием фуранового кольца и карбонильной группы субстратов: продуктами гидрирования по фурановому кольцу являются соответствующие тетрагидрофуранальдегиды, которые практически не вступают в дальнейшие превращения, а продуктами гидрирования карбонильной группы – спирты, пути превращения которых описаны выше.

Природа носителя влияет на свойства катализаторов: наличие аминогрупп в носителе приводило к уменьшению их активности, но изменяло их селективность по определённым продуктам реакции. Например, платиновый катализатор Pt-PAF-30-NH₂ был селективнее в гидрировании фурфурола и его производных до соответствующих спиртов, чем катализатор Pt-PAF-30, в случае которого происходило как быстрое накопление продуктов гидрирования карбонильной группы, так и их дальнейшее превращение в тетрагидрофурфуриловые спирты, олигомеры и продукты раскрытия фуранового кольца. Наличие сульфогрупп в носителе, по всей видимости, способствует протеканию кислотно-катализируемых реакций конденсации фурфурола и продуктов его гидрирования. Таким образом, наличие кислотных центров в структуре носителя является нежелательным в случае необходимости проведения селективного гидрирования данных субстратов, но является необходимым для тандемного процесса алкилирования-гидрирования соединений целлюлозной и лигнинной части бионефти.

4.5 Бифункциональные катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для тандемного процесса алкилирования-гидрирования

В данном разделе изучено протекание тандемного алкилирования-гидрирования соединений целлюлозной и лигнинной части бионефти в присутствии бифункциональных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов типа Me-PAF-30-SO₃H. Кислотные центры Бренстеда (-SO₃H-группы) катализируют алкилирование по Фриделю-Крафтсу (АЛК), а благородные металлы катализируют гидрирование (ГИД) [76]. На рисунке 54 представлена общая схема процесса алкилирования-гидрирования, в результате которого образуется смесь оксигенатных соединений – потенциальных топливных добавок.

Для определения оптимальной комбинации реагентов, из которых могут быть получены продукты с удлиненной углеродной цепью, были протестированы различные субстраты. В качестве ароматических соединений использовали фенол, гваякол и м-крезол. В качестве алкилирующего

агента применяли фурфурол, исходя из предположения, что карбонильная группа гидрируется и участвует в реакции алкилирования. Затем исследовали фурфуриловый спирт и 5-гидроксиметилфурфурол, содержащие реакционноспособную гидроксильную группу [77]. Фенол, м-крезол и гваякол использовались в избытке и рассматривались как реакционная среда.

Катализаторы Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5 использовали в экспериментах по оптимизации состава реакционной смеси и условий реакции. Согласно литературным данным, платина проявляет высокую активность как в гидрировании фурфурола и его производных, так и ароматических соединений [44, 49, 202, 203]. Важно отметить, что по данным ПЭМ, РФЭС и элементного анализа катализаторы Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5 характеризуются схожей электронной структурой металлических частиц (два пика с энергиями связи (E_{CB}) 71.9 эВ для Pt⁰ 4f_{7/2} и 75.2 эВ для Pt⁰ 4f_{5/2}), одинаковым содержанием металла (0.8 масс.%) и сходным распределением наночастиц по размерам (3.8 ± 1.2 нм и 3.6 ± 0.9 нм соответственно). Таким образом, использование этих катализаторов позволяет изучить исключительно влияние различного содержания сульфогрупп на протекание реакции.

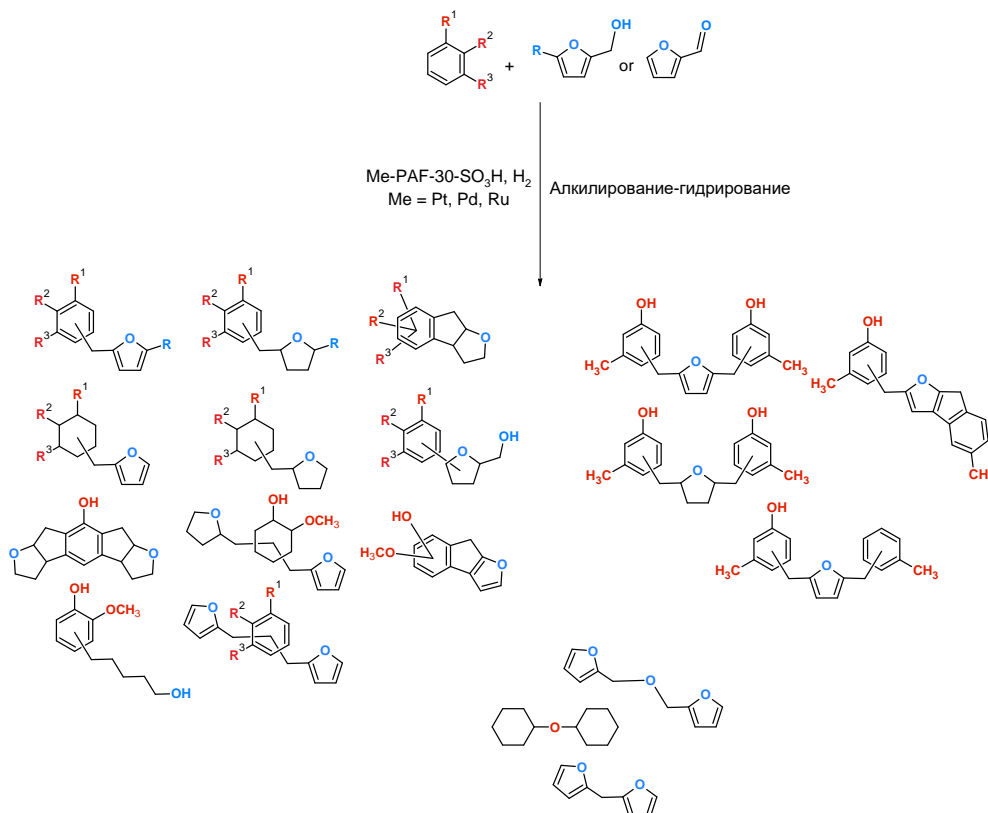


Рисунок 54. Схема реакции алкилирования-гидрирования.

В таблице 19 представлены результаты тандемного процесса алкилирования-гидрирования с участием фурфурола и фенольных соединений. При использовании катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5

в реакциях между фурфуролом и фенолом/м-крезолом не наблюдалось образования значительных количеств продуктов алкилирования. Вероятной причиной низкой активности катализатора является большое количество сульфогрупп, приводящее к уменьшению объема пор, а также возможным диффузионным ограничениям для крупных органических молекул в микропорах [73].

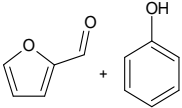



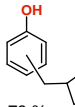
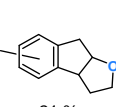
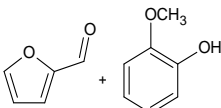






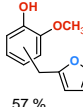
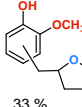
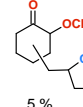
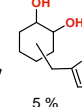







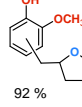
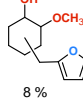
Реакция алкилирования-гидрирования фурфурола с фенолом на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 протекала с невысоким выходом продуктов АЛК-ГИД (5%) при конверсии фурфурола 91%, что указывает на преимущественное образование олигомеров и полимеров из субстрата. Были обнаружены два основных продукта алкилирования: (2-тетрагидрофуранилметил)фенол (селективность образования 79%) и трициклический оксигенат (селективность образования 21%), образованный в результате внутримолекулярного образования С-С-связи.

В процессе с участием гваякола и фурфурола на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 выход продуктов алкилирования-гидрирования составил 33%. Основным продуктом реакции являлся (2-тетрагидрофуранилметил)гваякол с селективностью 92%. Более интенсивное образование длинноцепочечных соединений на Pt-PAF-30-SO₃H-3 по сравнению с Pt-PAF-30-SO₃H-5 (выход продуктов АЛК-ГИД 33 и 20% соответственно) позволяет предположить, что большое количество кислотных центров может снижать активность катализатора в tandemном процессе. На обоих платиновых катализаторах образовывались продукты гидродеоксигенации гваякола, однако они отличались по своему составу. На Pt-PAF-30-SO₃H-5 образовывались циклогексан (33%), циклогексанон (21%) и циклогексанол (16%), тогда как на Pt-PAF-30-SO₃H-3 преимущественно образовывались 2-гидроксициклогексанон (37%) и анизол (18%), что свидетельствует о меньшей степени гидродеоксигенации.

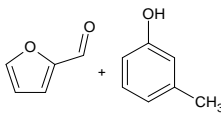



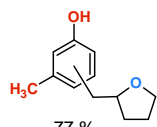
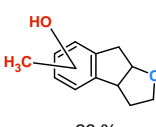
В реакциях м-крезола с фурфуролом наблюдалось отсутствие продуктов алкилирования на Pt-PAF-30-SO₃H-5 и образование (2-тетрагидрофуранилметил)крезола (77%) и трициклического оксигената (23%) на Pt-PAF-30-SO₃H-3. При этом суммарный выход продуктов АЛК-ГИД (16%) и конверсия фурфурола (100%) превышали аналогичные показатели для реакции между фурфуролом и фенолом (5% и 91% соответственно), что согласуется с более высокой реакционной способностью м-крезола в реакциях алкилирования [77].

Следует отметить, что во всех экспериментах в исследуемых условиях продукты О-алкилирования обнаружены лишь в следовых количествах. Это явление может быть объяснено способностью кислотных центров Бренстеда преимущественно катализировать С-алкилирование [204, 205], а также с менее выгодным образованием О-алкилированных продуктов с точки зрения термодинамики [206].

Таблица 19. Тандемный процесс алкилирования-гидрирования с участием фурфурола и ароматических субстратов.

| Субстраты | Катализатор | Конв. ароматического субстрата, % | Конв. ФАЛЬ, % | Распределение продуктов |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------------|--|
|  | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | ≈10 | 91 | <p>Выход продуктов ГДО: 6%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  18 % </div> <div style="text-align: center;">  57 % </div> <div style="text-align: center;">  25 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 5%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  79 % </div> <div style="text-align: center;">  21 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> |
|  | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | ≈12 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 2%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  33 % </div> <div style="text-align: center;">  21 % </div> <div style="text-align: center;">  16 % </div> <div style="text-align: center;">  5 % </div> <div style="text-align: center;">  9 % </div> <div style="text-align: center;">  16 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 20%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  57 % </div> <div style="text-align: center;">  33 % </div> <div style="text-align: center;">  5 % </div> <div style="text-align: center;">  5 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> |
| | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | ≈12 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 8%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  13 % </div> <div style="text-align: center;">  9 % </div> <div style="text-align: center;">  8 % </div> <div style="text-align: center;">  11 % </div> <div style="text-align: center;">  18 % </div> <div style="text-align: center;">  37 % </div> <div style="text-align: center;">  4 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 33%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  92 % </div> <div style="text-align: center;">  8 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> |

Продолжение таблицы 19

| Субстраты | Катализатор | Конв. ароматического субстрата, % | Конв. ФАЛЬ, % | Распределение продуктов |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------------|--|
|  | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | ≈ 25 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 21%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  27 % </div> <div style="text-align: center;">  56 % </div> <div style="text-align: center;">  17 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 16%</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  77 % </div> <div style="text-align: center;">  23 % </div> </div> <p>Селективность, %</p> |

Условия реакции: фурфурол:ароматический субстрат = 1:8 моль/моль, Pt:ФАЛЬ = 1:1098 моль/моль, Pt:фенол/ГВА/м-крезол = 1:11220/8781/9269 моль/моль, катализатор (10 мг), 1 МПа H₂, 4 часа, 80°C, для Pt-PAF-30-SO₃H-5 Н⁺:ФАЛЬ = 1:81 моль/моль, Н⁺:фенол/ГВА/м-крезол = 1:822/643/679 моль/моль, для Pt-PAF-30-SO₃H-3 Н⁺:ФАЛЬ = 1:119 моль/моль, Н⁺:фенол/ГВА/м-крезол = 1:1220/955/1008 моль/моль.

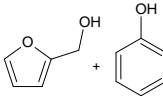
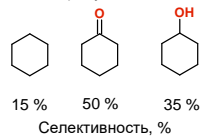
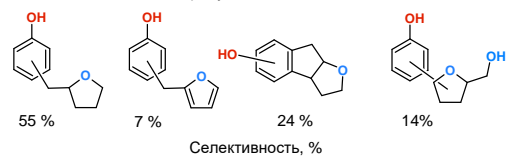
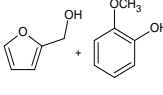
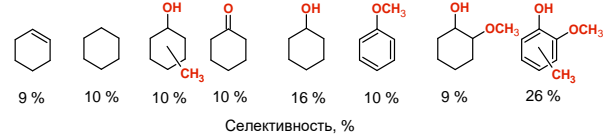
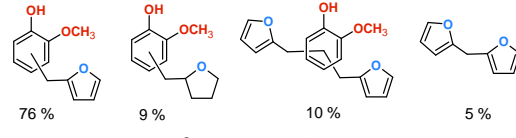
Распределение продуктов реакции алкилирования-гидрирования с участием фурфурилового спирта и фенола аналогично наблюдаемому распределению для реакции фенола с фурфуролом (Таблица 20). В случае катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5 не наблюдалось образования продуктов алкилирования-гидрирования. На катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 суммарный выход продуктов АЛК-ГИД при использовании фурфурилового спирта в качестве алкилирующего агента составил 23%, что превышает аналогичный показатель для фурфуrolа (5%).

При изучении реакции алкилирования-гидрирования фурфурилового спирта с гваяколом на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 наблюдалась 10%-ная селективность образования диалкилированного продукта и 5%-ная селективность образования ди(фуран-2-ил)метана. На катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 селективность образования (2-тетрагидрофуранилметил)гваякола достигала 90%, при этом не наблюдалось ни диалкилированных продуктов, ни ди(фуран-2-ил)метана. Эти результаты подчеркивают различия между носителями PAF-30-SO₃H-3 и PAF-30-SO₃H-5: уменьшение количества кислотных функциональных групп в носителе приводит к повышению селективности по продуктам алкилирования-гидрирования. На обоих катализаторах

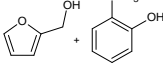
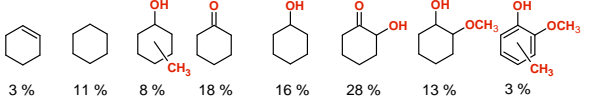
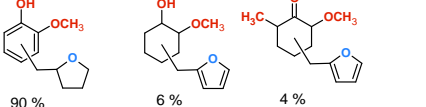
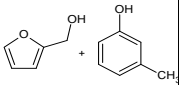
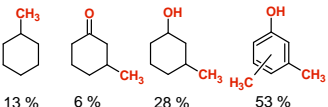
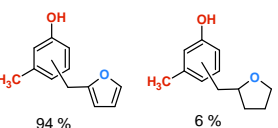
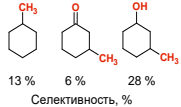
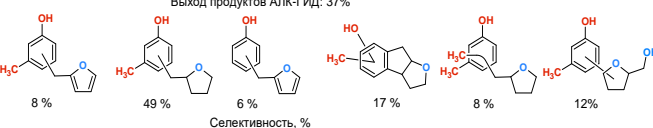
протекает гидродеоксигенация гваякола, а также процессы деметоксилирования и метилирования ароматического субстрата [207].

В системе м-крезол – фурфуроловый спирт оба катализатора проявили значительную активность в реакции алкилирования-гидрирования с выходами продуктов АЛК-ГИД 18% и 37% для Pt-PAF-30-SO₃H-5 и Pt-PAF-30-SO₃H-3 соответственно. Содержание -SO₃H-групп в носителе катализатора играет ключевую роль в селективности процесса: на Pt-PAF-30-SO₃H-5 с 94%-ной селективностью образовывался продукт алкилирования, тогда как на Pt-PAF-30-SO₃H-3 образовывались различные длинноцепочечные оксигенаты в результате процесса алкилирования-гидрирования. В целом, выходы продуктов АЛК-ГИД при использовании фурфуролового спирта в качестве алкилирующего агента выше, чем в случае фурфуrolа, что может быть связано с высокой реакционной способностью фурфуролового спирта [171].

Таблица 20. Тандемный процесс алкилирования-гидрирования с участием фурфуролового спирта и ароматических субстратов.

| Субстраты | Катализатор | Конв. ароматического субстрата, % | Конв. ФОЛ, % | Распределение продуктов |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|--|
|  | Pt-PAF-30-SO ₃ H-3 | ≈40 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 33%</p>  <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 23%</p>  <p>Селективность, %</p> |
|  | Pt-PAF-30-SO ₃ H-5 | ≈7 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 4%</p>  <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 26%</p>  <p>Селективность, %</p> |

Продолжение таблицы 20

| Субстраты | Катализатор | Конв. ароматического субстрата, % | Конв. ФОЛ, % | Распределение продуктов |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--|
|  | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | ≈24 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 20 %</p>  <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 31%</p>  <p>Селективность, %</p> |
|  | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | ≈6 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 3%</p>  <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 18%</p>  <p>Селективность, %</p> |
| | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | ≈30 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 23%</p>  <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 37%</p>  <p>Селективность, %</p> |

Условия реакции: ФОЛ:ароматический субстрат = 1:8 моль/моль, Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:фенол/ГВА/м-крезол = 1:11220/8781/9269 моль/моль, катализатор (10 мг), 1 МПа Н₂, 4 часа, 80°С, для Pt-PAF-30-SO₃H-5 Н⁺:ФОЛ = 1:81 моль/моль, Н⁺:фенол/ГВА/м-крезол = 1:822/643/679 моль/моль, для Pt-PAF-30-SO₃H-3 Н⁺:ФОЛ = 1:119 моль/моль, Н⁺:фенол/ГВА/м-крезол = 1:1220/955/1008 моль/моль.

При использовании 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) в качестве алкилирующего агента образование продуктов алкилирования-гидрирования наблюдалось только в реакции с м-крезолом

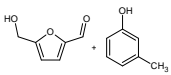
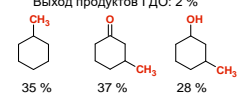
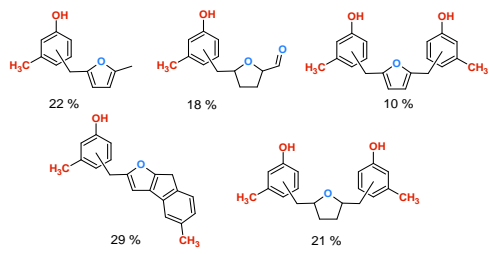
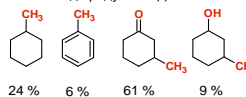
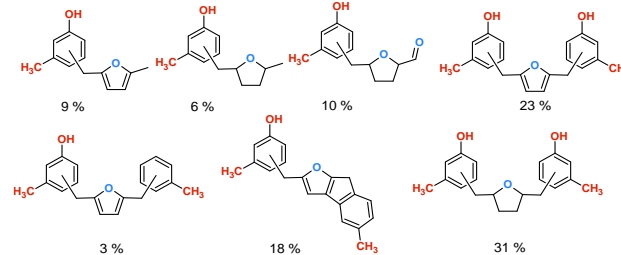
(Таблица 21). Предположительно, данный эффект обусловлен реакционной способностью субстратов: 5-ГМФ содержит как карбонильную, так и гидроксильную функциональные группы и, следовательно, обладает высокой реакционной способностью [208], а м-крезол среди изученных ароматических соединений демонстрирует умеренную активность [77, 209], их сочетание создает баланс, обуславливающий протекание процесса алкилирования-гидрирования.

Основное отличие процесса алкилирования-гидрирования с участием 5-ГМФ и м-крезола от процессов с другими субстратами заключается в образовании бифенильных соединений. Карбонильная группа 5-ГМФ подвергается гидрированию, в результате чего в последующую реакцию алкилирования вовлечены две гидроксильные группы. Другой путь предполагает дегидратацию 5-ГМФ с образованием моноалкилированного продукта. Использование 5-ГМФ в качестве алкилирующего агента приводит к формированию соединений с большим числом атомов углерода по сравнению с реакциями с фурфуролом и фурфуроловым спиртом.

Как и в предыдущих экспериментах, в присутствии катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 выходы продуктов АЛК-ГИД выше по сравнению с Pt-PAF-30-SO₃H-5. Эта тенденция свидетельствует о том, что избыточная кислотность катализатора способствует полимеризации фурановых субстратов и блокировке активных центров [196].

Таким образом, оптимальными реагентами в tandemном процессе являются фурфуроловый спирт и гваякол. При их алкилировании-гидрировании достигается высокая степень гидрирования целевых длинноцепочечных продуктов. Для увеличения выхода продуктов алкилирования-гидрирования и детального изучения механизма реакции требуется проведение экспериментов по варьированию соотношения реагентов, температуры, давления водорода и времени реакции.

Таблица 21. Тандемный процесс алкилирования-гидрирования с участием 5-гидроксиметилфурфузола и м-крезола.

| Субстраты | Катализатор | Конв. м-крезола, % | Конв. 5-ГМФ, % | Распределение продуктов |
|---|------------------------------------|--------------------|----------------|--|
|  | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | ≈5 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 2 %</p>  <p>35 % 37 % 28 %</p> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 15%</p>  <p>22 % 18 % 10 %</p> <p>29 % 21 %</p> <p>Селективность, %</p> |
| | <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | ≈15 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 9%</p>  <p>24 % 6 % 61 % 9 %</p> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД 34%</p>  <p>9 % 6 % 10 % 23 %</p> <p>3 % 18 % 31 %</p> <p>Селективность, %</p> |


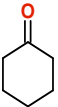

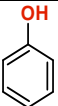
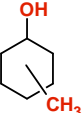
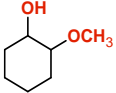
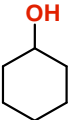
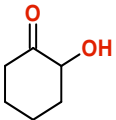

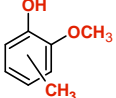
Условия реакции: 5-ГМФ:м-крезол = 1:8 моль/моль, Pt:5-ГМФ = 1:1098 моль/моль, Pt:м-крезол = 1:9268 моль/моль, катализатор (10 мг), 1 МПа H₂, 4 часа, 80°C, для Pt-PAF-30-SO₃H-5 Н⁺:5-ГМФ = 1:81 моль/моль, Н⁺:м-крезол = 1:679 моль/моль, для Pt-PAF-30-SO₃H-3 Н⁺:5-ГМФ = 1:119 моль/моль, Н⁺:м-крезол = 1:1012 моль/моль.

Было проведено варьирование параметров реакции алкилирования-гидрирования между фурфуриловым спиртом и гваяколом с целью повышения выходов целевых продуктов. В первую очередь изменяли концентрацию фурфурилового спирта, учитывая, что в предыдущих экспериментах конверсия фуранового субстрата всегда достигала 100%, тогда как выход продуктов алкилирования не превышал 40%. Увеличение концентрации ФОЛ потенциально может способствовать образованию целевых соединений. Однако чрезмерное повышение количества

фурфурилового спирта может привести к его димеризации и образованию нежелательных эфиров [210, 211].

Поскольку гваякол подвергался прямой гидродеоксигенации с образованием 10 различных продуктов, для них были введены сокращенные обозначения (Таблица 22). Учитывая, что эти соединения не являются целевыми, они представлены в виде сводных круговых диаграмм на основных схемах реакции, а их описание сведено к минимуму.

Таблица 22. Продукты гидродеоксигенации гваякола.

| Аббревиатура | Продукт | Аббревиатура | Продукт |
|--------------|---|--------------|---|
| ЦГАН |  | ЦГОН |  |
| ЦГЕН |  | ФЕНОЛ |  |
| МЦГОЛ |  | МЕОКСЦГОЛ |  |
| ЦГОЛ |  | ГИЦГОН |  |
| АНИЗОЛ |  | МГВА |  |

На рисунке 55 представлены результаты тандемного процесса алкилирования-гидрирования при различных мольных соотношениях ФОЛ:ГВА на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3. (2-Тетрагидрофуранилметил)гваякол образовывался с селективностью 90% и 70% при соотношении реагентов ФОЛ:ГВА 1:8 и 1:3 соответственно. При этом селективность по продуктам алкилирования с последующим гидрированием ароматического кольца гваякола не превышала 15% во всех трех экспериментах, что позволяет сделать вывод о активном гидрировании фуранового кольца в продуктах алкилирования на изучаемом катализаторе.

Следует отметить присутствие метилированных соединений среди продуктов алкилирования-гидрирования, а также образование циклогексана, циклогексанона и циклогексанола

в ходе ГДО гваякола, что может свидетельствовать о протекании катализируемого кислотными центрами процесса миграции метильных групп.

Конверсия фурфурилового спирта близка к 100% даже при увеличении его концентрации, при этом суммарный выход продуктов АЛК-ГИД достигал 40%. Однако при соотношении ФОЛ:ГВА 1:2 селективность образования дифурфурилового эфира (побочного продукта) возрастала до 18%. Кроме того, при высокой концентрации фурфурилового спирта (2-фуранилметил)гваякол не подвергался гидрированию.

Полученные результаты указывают на то, что увеличение концентрации фурфурилового спирта оказывает негативное влияние на целевой процесс гидроалкилирования на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3. В частности, при высокой концентрации ФОЛ селективность образования (2-фуранилметил)гваякола возрастала до 51%, что свидетельствует о снижении скорости гидрирования.

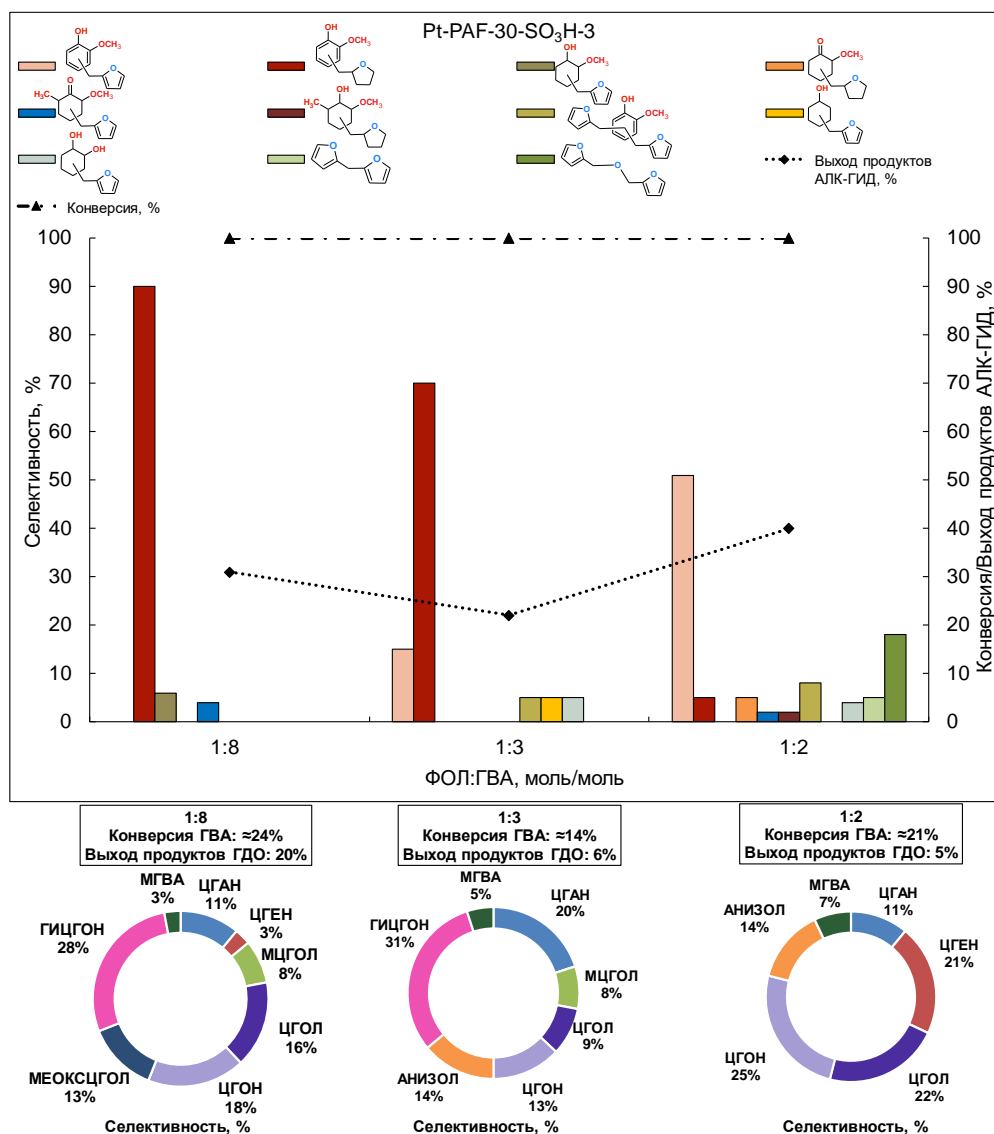


Рисунок 55. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 при разных соотношениях ФОЛ:ГВА. Условия реакции: катализатор (10 мг), 1 МПа Н₂, 4 часа, 80°C, Pt:ФОЛ = 1:1098; 1:2815; 1:4392 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, Н⁺:ФОЛ = 1:119; 1:305; 1:476 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:955 моль/моль.

Влияние концентрации ФОЛ на реакцию в присутствии катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5 показано на рисунке 56. Как и в случае катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3, выход продуктов увеличивался с ростом концентрации фурфурилового спирта, одновременно протекали этерификация и димеризация ФОЛ.

При соотношении субстратов 1:8 селективность по диалкилированному продукту достигала 10%, что может быть следствием высокой кислотности катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5. Интересно отметить, что при мольном соотношении 1:3 селективность по фурфуриловому эфиру составила

22%, но при дальнейшем увеличении концентрации ФОЛ она падала до 8%. При этом селективность по диалкилированному продукту возрастала с 8% до 15%. Таким образом, можно предположить, что при высоких концентрациях фурфурилового спирта алкилирование на данном катализаторе конкурирует с этерификацией.

Учитывая тот факт, что повышение селективности по фурфуриловому эфиру нежелательно, в дальнейших экспериментах соотношение ФОЛ:ГВА составило 1:8 моль/моль.

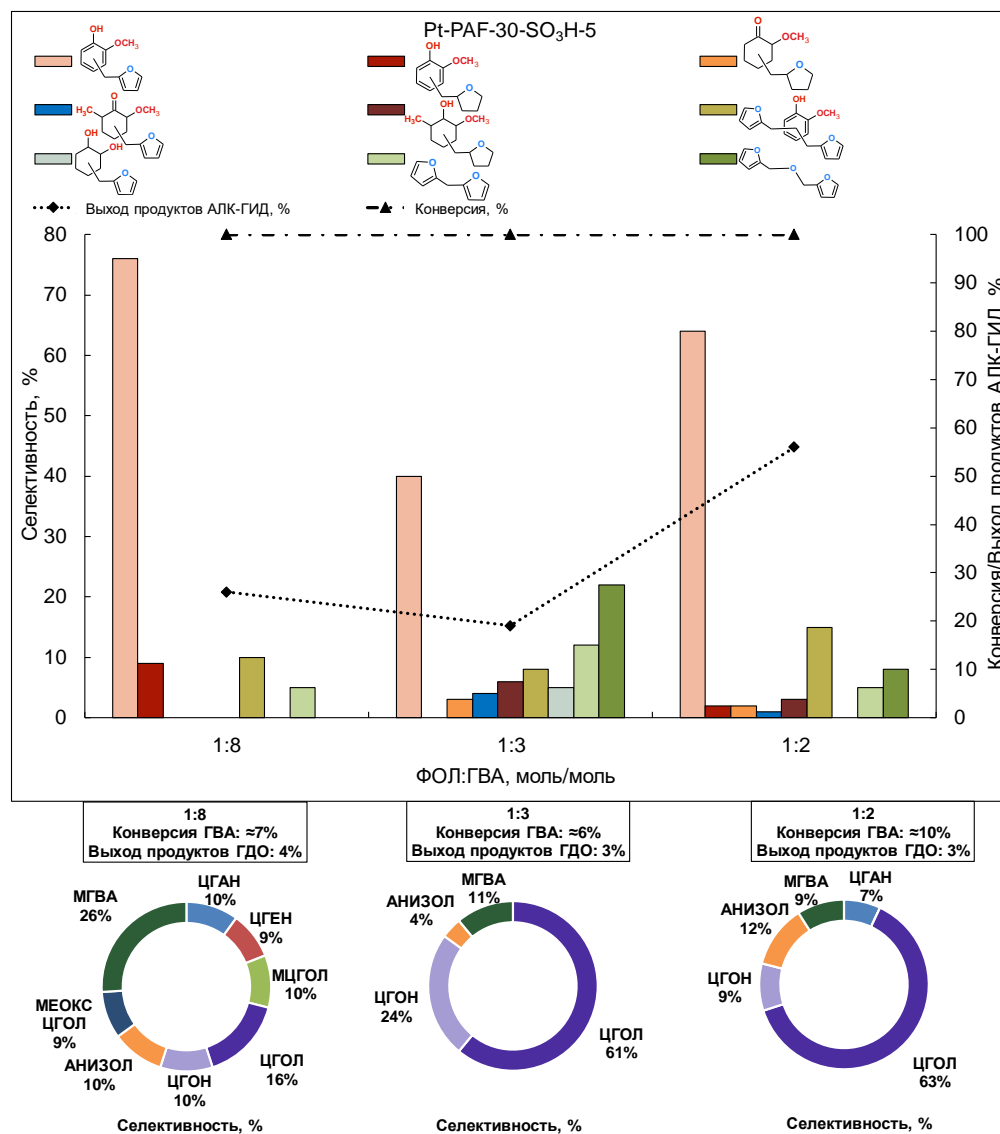


Рисунок 56. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 при разных соотношениях ФОЛ:ГВА. Условия реакции: катализатор (10 мг), 1 МПа Н₂, 4 часа, 80°C, Pt:ФОЛ = 1:1098; 1:2815; 1:4392 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, Н⁺:ФОЛ = 1:81; 1:208; 1:324 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:643 моль/моль.

На рисунке 57 представлено влияние температуры на состав продуктов тандемной реакции в присутствии катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3. С ростом температуры скорость тандемного процесса АЛК-ГИД, как правило, увеличивается, однако одновременно может увеличиться и скорость побочной реакции полимеризации [69, 212]. При увеличении температуры от 80 до 130°C выход продуктов АЛК-ГИД возрастал с 31% до 69%, причем селективность по продуктам гидрирования (2-фуранилметил)-гваякола увеличивалась. При дальнейшем повышении температуры до 150°C выход продуктов АЛК-ГИД резко падал до 21%, а дальнейшее гидрирование (2-тетрагидрофуранилметил)-гваякола практически не происходило, также прямая гидродеоксигенация ГВА протекала менее интенсивно (выход продуктов ГДО снижается с 30% до 6%). Таким образом, 130°C можно считать оптимальной температурой.

Можно сделать вывод о том, что гидрирование фуранового кольца в (2-фуранилметил)-гваяколе происходит легче, чем гидрирование ароматического кольца. Это согласуется с опубликованными данными: сила адсорбции ГВА на платине ниже в присутствии фурфурола [213], такая же тенденция может наблюдаться для длинноцепочечных оксигенатов.

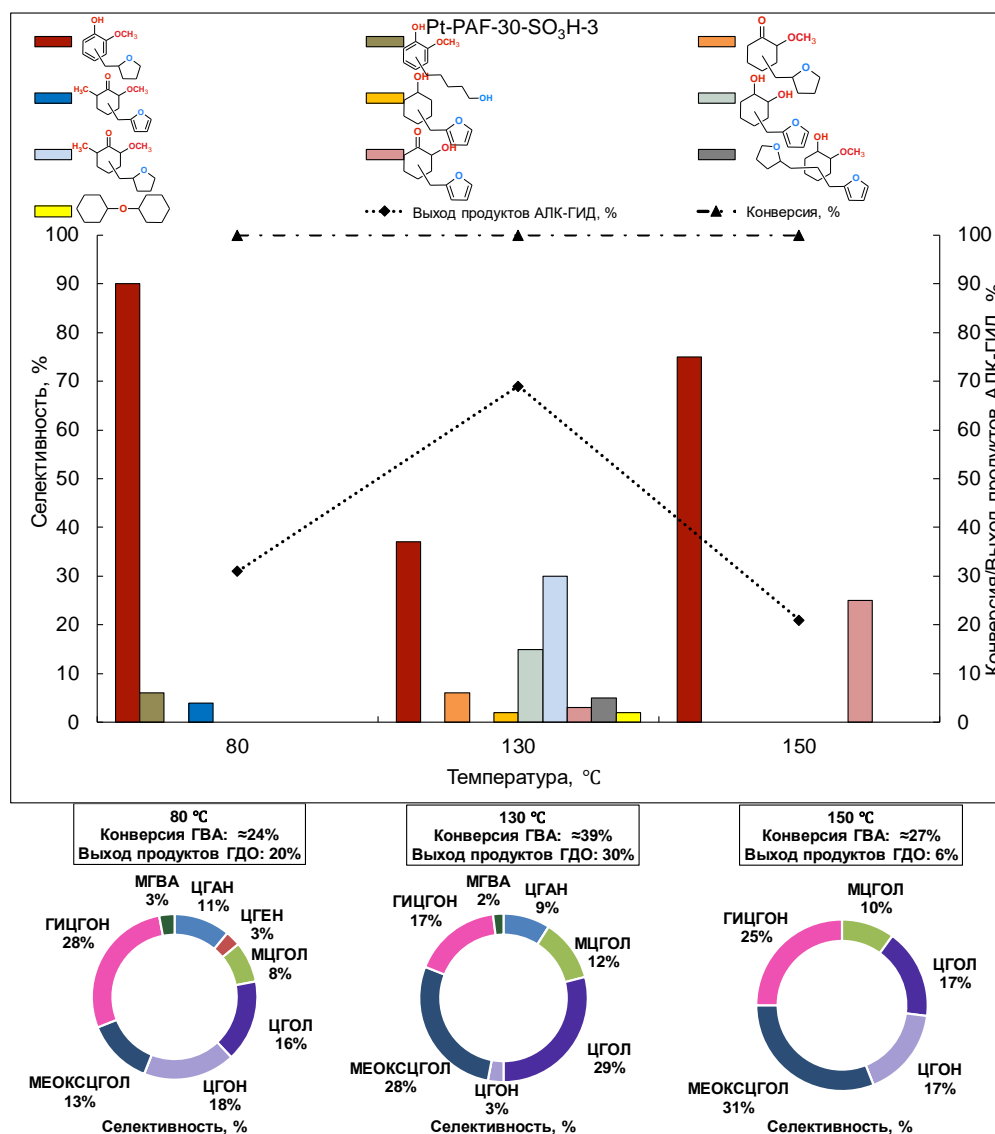


Рисунок 57. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 при разных температурах реакции. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 1 МПа Н₂, 4 часа, Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, Н⁺:ФОЛ = 1:119 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:955 моль/моль.

Влияние температуры на реакцию на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 показано на рисунке 58. В отличие от образца Pt-PAF-30-SO₃H-3, повышение температуры не приводило к увеличению выхода ценных продуктов, в основном потому, что исследуемый катализатор более активен в процессе алкилирования, чем в гидрировании, а температурная зависимость этих двух процессов различна [214]. Однако, как и в предыдущем случае, оптимальной температурой считается 130°C из-за снижения выхода продуктов АЛК-ГИД до 13% при 150°C. Кроме того, при 150°C не происходило

гидрирования (2-фурилметил)-гваякола, в то время как фурфуриловый эфир присутствует в продуктах реакции.

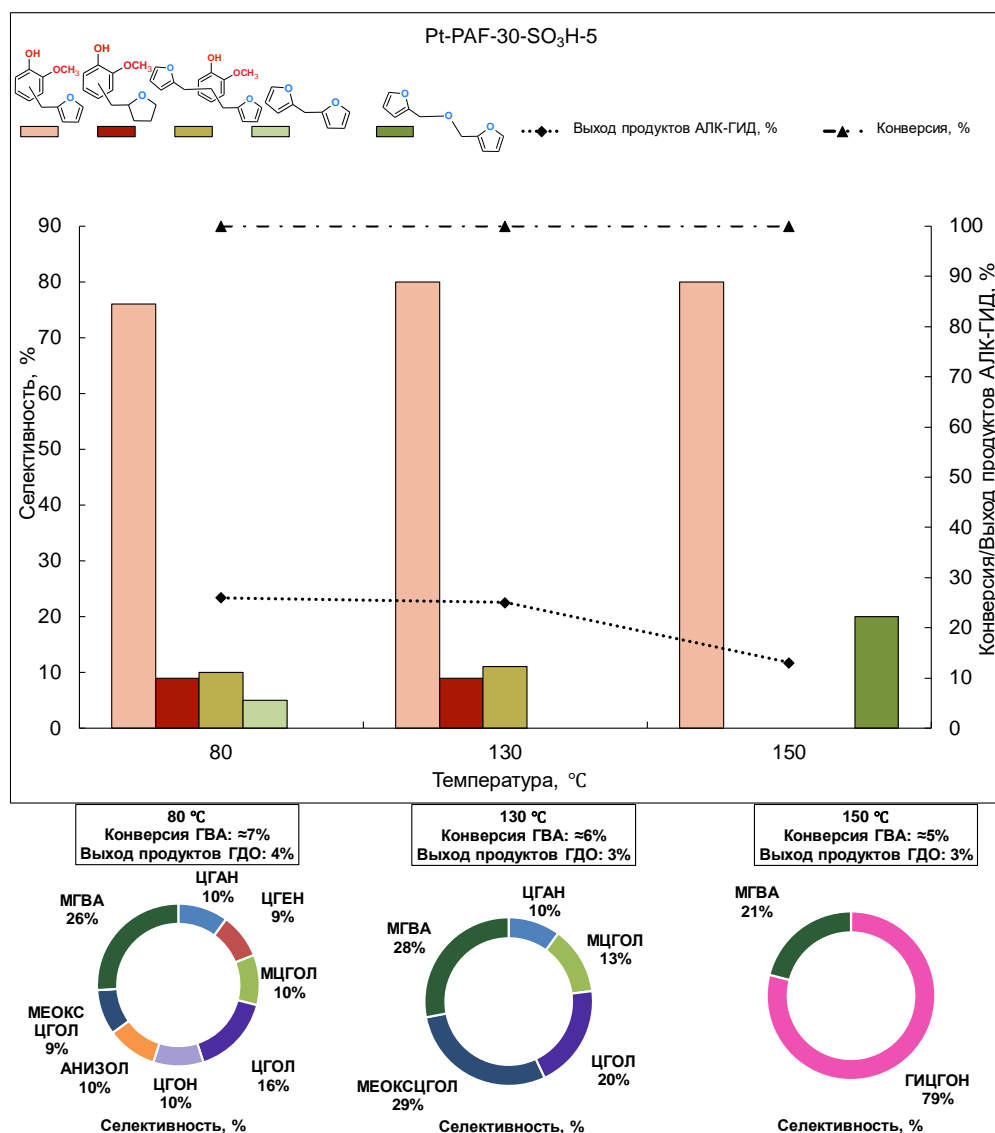


Рисунок 58. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 при разных температурах реакции. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 1 МПа Н₂, 4 часа, Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, Н⁺:ФОЛ = 1:81 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:643 моль/моль.

Давление водорода может оказывать существенное влияние на распределение продуктов реакции алкилирования-гидрирования. С одной стороны, гидрирование продуктов алкилирования является целевым процессом. С другой стороны, увеличение давления водорода может привести к прямому гидрированию ГВА и ФОЛ, тем самым увеличивая количество низкомолекулярных продуктов.

Рисунок 59 показывает состав продуктов реакции в присутствии катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 при разном давлении водорода. При 2 МПа H₂ выход длинноцепочечных оксигенатов достигал максимального значения в 77%, (2-тетрагидрофуранилметил)-гваякол оставался основным продуктом. При 3 МПа H₂ как выход продуктов алкилирования-гидрирования, так и конверсия ГВА уменьшались, селективность по дициклогексильному эфиру увеличилась до 14%. Вулканообразный вид зависимости между конверсией и давлением водорода сообщается для tandemного процесса образования С-С связей-гидрирования [215].

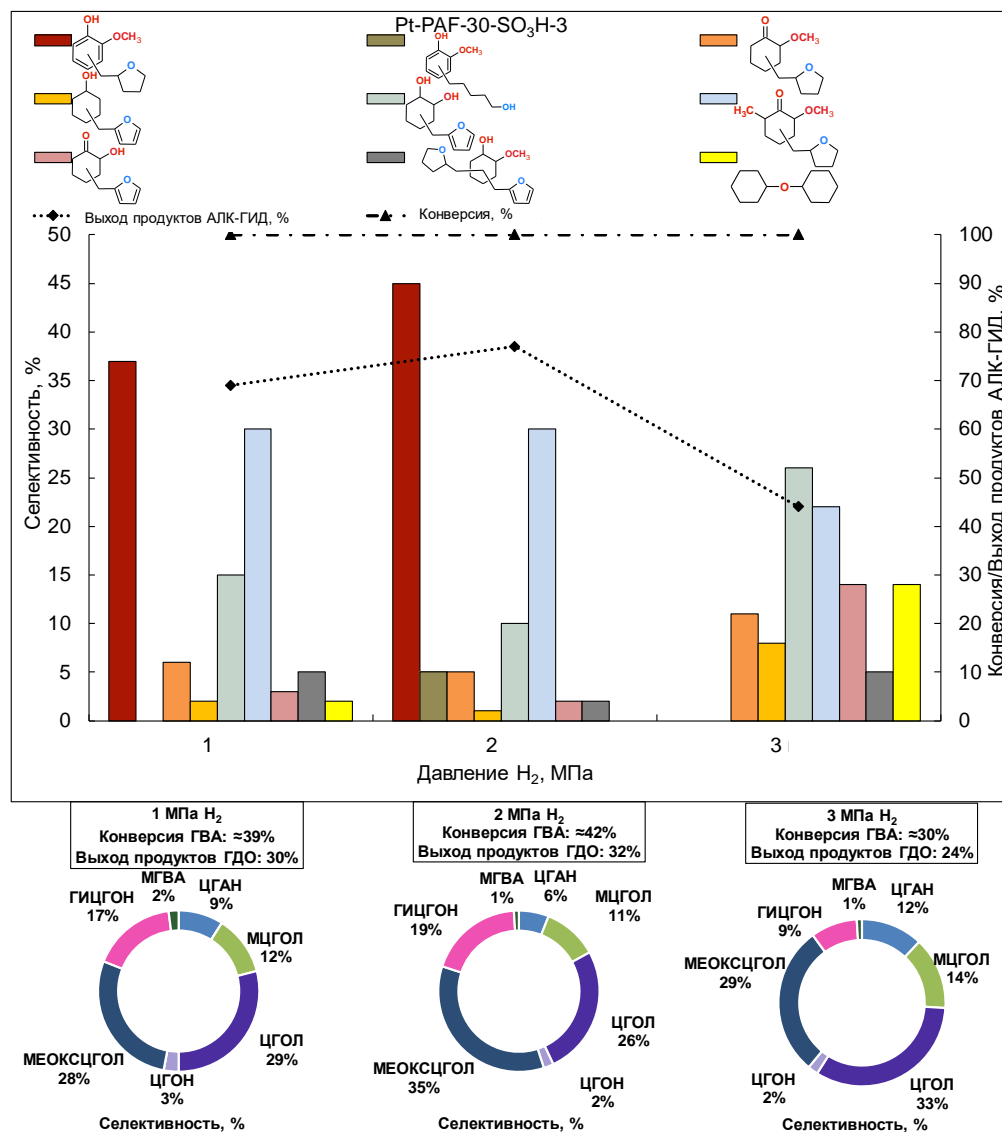


Рисунок 59. Распределение продуктов tandemного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 при разных давлениях водорода. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 4 часа. Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, H⁺:ФОЛ = 1:119 моль/моль, H⁺:ГВА = 1:955 моль/моль.

Состав продуктов реакции на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 при разном давлении водорода представлен на рисунке 60. Как и в случае катализатора с меньшим количеством групп -SO₃H, скорость реакции АЛК-ГИД увеличивалась при изменении давления с 1 до 2 МПа Н₂.

При увеличении давления водорода до 3 МПа, распределение продуктов претерпевало значительные изменения: происходила внутримолекулярная циклизация, в результате чего образовывались трициклические оксигенаты. Принимая во внимание разницу в количестве сульфогрупп между двумя катализаторами, возможно оценить изменения в поведении катализаторов при высоком давлении Н₂. Образование трициклических оксигенатов может быть результатом протекания кислотного катализируемого образования С-С связи между ароматическими и фурановыми кольцами [216, 217]. Более того, образование трициклических оксигенатов в случае реакций с гваяколом может происходить по-другому, чем в случае реакций с фенолом/м-крезолом, из-за его повышенной активности [218, 219]. Сообщается, что при проведении реакции алкилирования между ФОЛ и ароматическими субстратами при различном давлении Н₂ на кислотных катализаторах, реакционная способность ГВА значительно отличается от других субстратов [77].

На обоих катализаторах наблюдаются существенные изменения в распределении продуктов реакции с увеличением давления водорода до 3 МПа, также наблюдается снижение выхода продуктов АЛК-ГИД. Таким образом, 2 МПа является оптимальным значением для сохранения высоких выходов продуктов АЛК-ГИД.

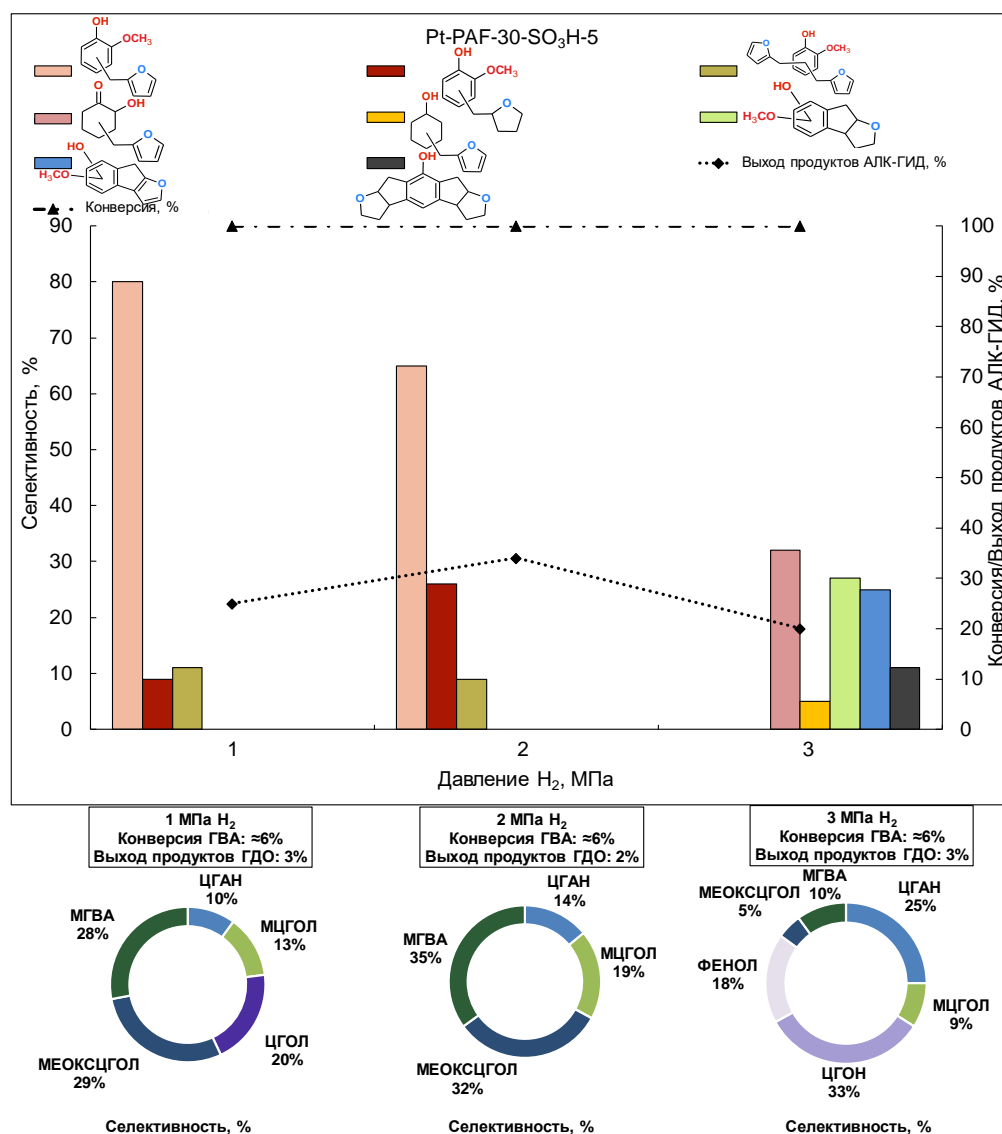


Рисунок 60. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 при разных давлениях водорода. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 4 часа, Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, H⁺:ФОЛ = 1:81 моль/моль, H⁺:ГВА = 1:643 моль/моль.

Была изучена зависимость конверсии субстратов и выхода продуктов алкилирования-гидрирования от времени. Следует отметить, что в отличие от реакций гидрирования или гидродеоксигенации выход продуктов реакции образования связей C-C может снижаться со временем из-за образования полимеров [107, 220]. На рисунке 61 показана зависимость конверсии субстратов и выхода продуктов алкилирования-гидрирования от времени на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3. За 2 часа реакции конверсия фурфурового спирта составила всего 38%, тогда как выход продуктов алкилирования составил 29%. В продуктах отсутствовал (2-фуранилметил)-

гваякол, а основным продуктом являлся (2-тетрагидрофуранилметил)-гваякол. После 6 часов реакции выход продуктов алкилирования-гидрирования снижался до 12% из-за протекания побочных реакций. Кроме того, исходя из распределения продуктов, активно протекала миграция метильной группы в ароматическое кольцо гваякола, катализируемая кислотными центрами носителя [207].

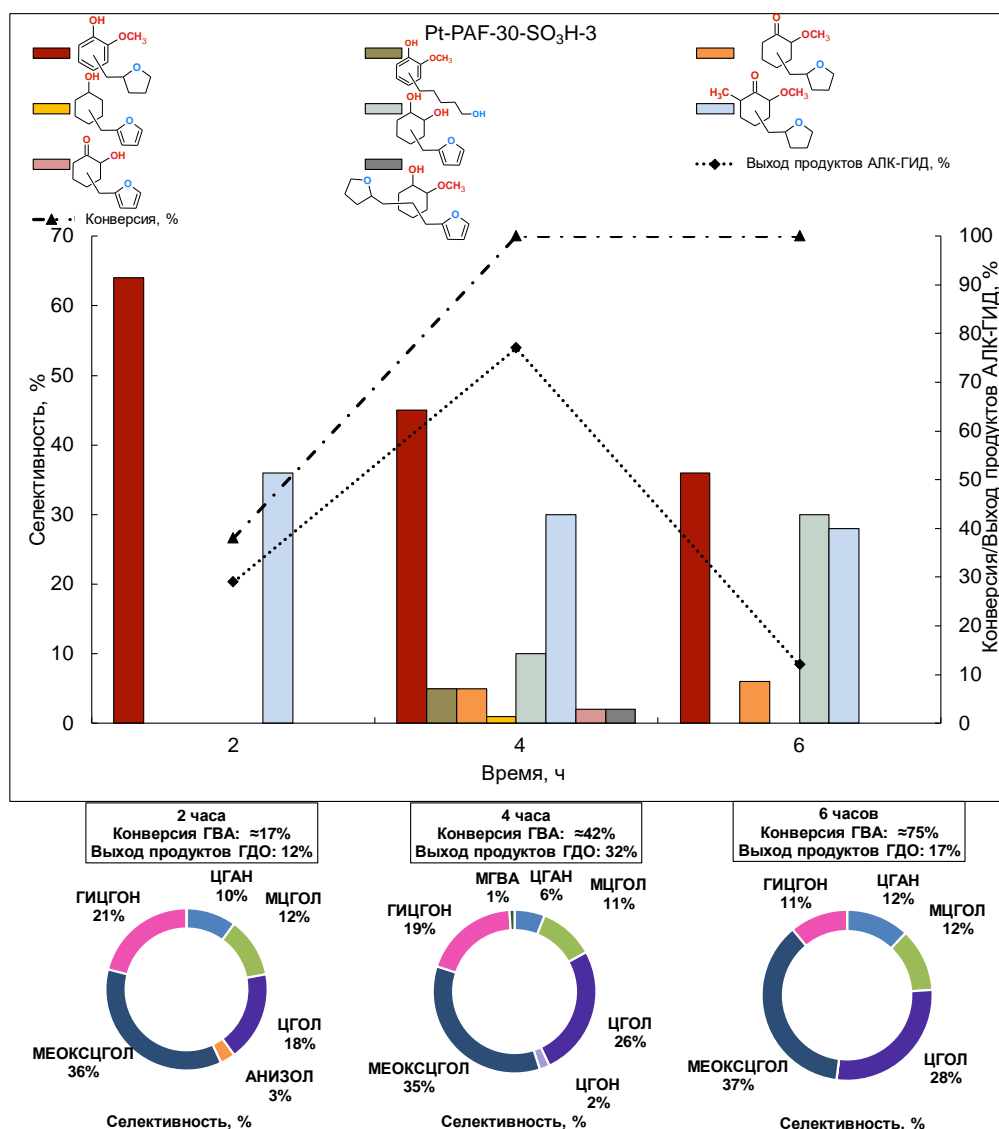


Рисунок 61. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3 при разных временах реакции. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа Н₂, Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, Н⁺:ФОЛ = 1:119 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:955 моль/моль.

Состав продуктов тандемного алкилирования-гидрирования при разных временах реакции на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 представлен на рисунке 62. Из-за более высокой кислотности

катализатора конверсия ФОЛ и выход продуктов алкилирования достигали 95% и 30% соответственно в течение двух часов. За 6 часов реакции выход продуктов АЛК-ГИД уменьшался из-за протекания полимеризации. Обобщая результаты для обоих катализаторов, увеличение времени реакции приводит к росту выходов продуктов АЛК-ГИД только до 4 часов реакции. При большем времени реакции увеличивается содержание побочных продуктов полимеризации.

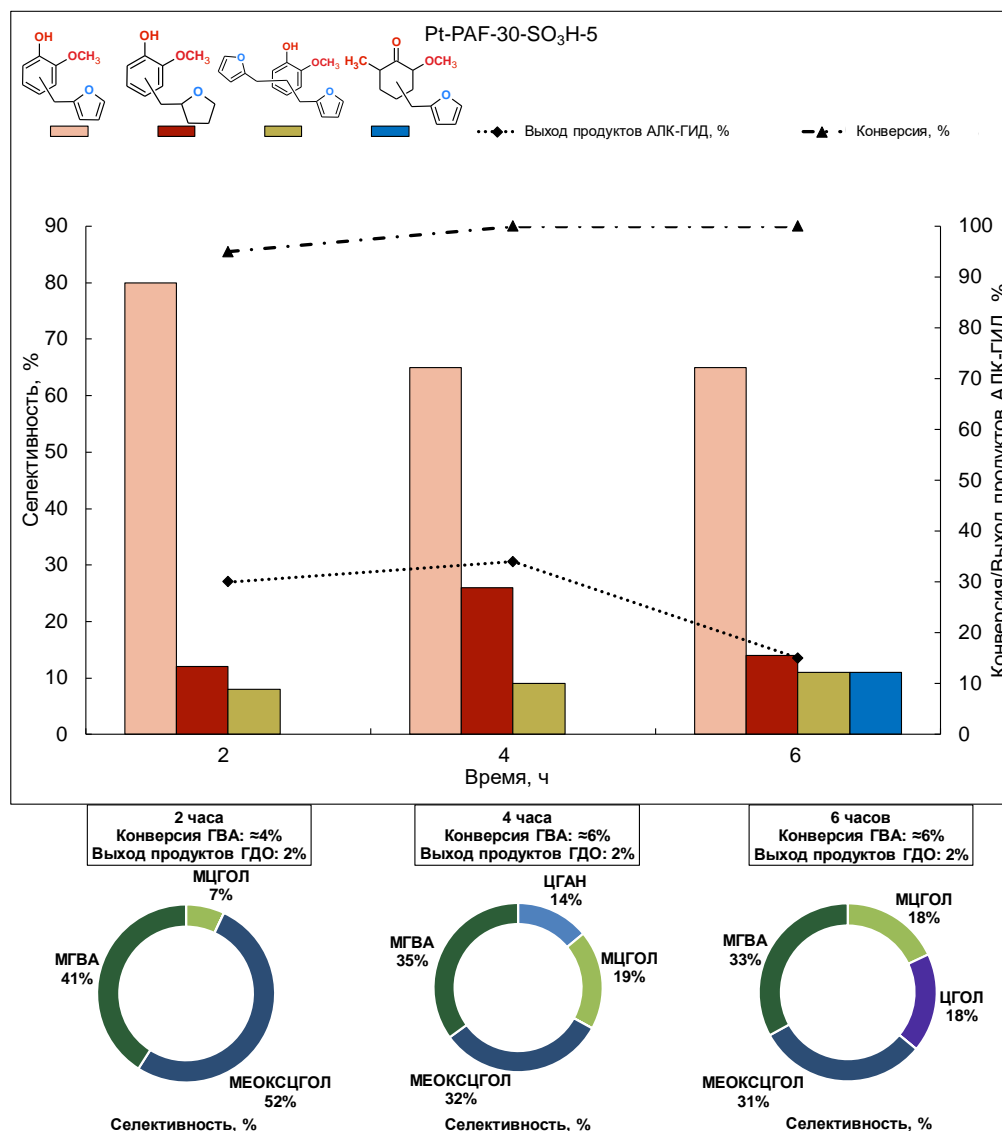


Рисунок 62. Распределение продуктов тандемного процесса АЛК-ГИД на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-5 при разных временах реакции. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, Катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа Н₂, Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, Н⁺:ФОЛ = 1:81 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:643 моль/моль.

Для оценки возможности повторного использования платиновых катализаторов были проведены четыре цикла реакции. Результаты для катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 представлены на

рисунке 63. После 1-го цикла конверсия ФОЛ увеличивалась до 96%, однако выход продуктов АЛК-ГИД снижался, но увеличивалась селективность образования (2-фуранилметил)-гваякола. Это может быть следствием дезактивации катализатора из-за полимеризации субстратов и продуктов реакции [196]. Однако кислотные группы оставались активными, и, таким образом, процесс алкилирования преобладал над гидрированием от цикла к циклу. Также, по данным ПЭМ, на поверхности катализатора присутствуют наночастицы, которые могли быть вымыты в процессе рецикла.

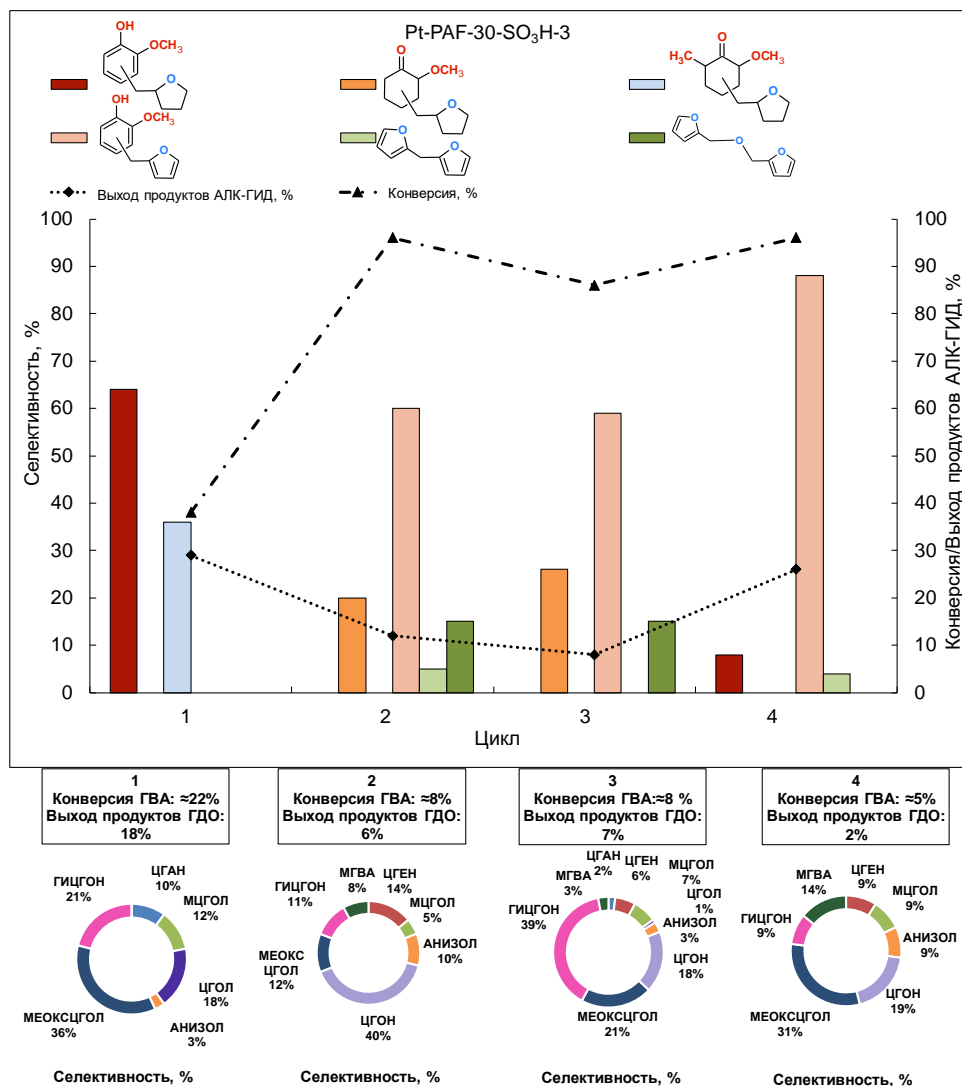


Рисунок 63. Повторное использование катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа Н₂, 2 часа, Рт:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Рт:ГВА = 1:8781 моль/моль, Н⁺:ФОЛ = 1:119 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:955 моль/моль.

Рисунок 64 показывает результаты экспериментов по повторному использованию катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5. При повторном использовании не наблюдалось существенных

изменений в конверсии ФОЛ, также распределение продуктов практически не менялось. Интересно, что на 2-м цикле выход продуктов АЛК-ГИД возрастал до 79%, а затем падал до исходных значений (30-35%). Этот эффект можно объяснить дезактивацией кислотных центров, что приводило к меньшему количеству побочных реакций полимеризации и олигомеризации. Таким образом, кислотность катализатора в какой-то момент становилась оптимальной, а затем дезактивация приводила к снижению выходов до исходных значений [221, 222].

Подводя итог экспериментов по повторному использованию катализаторов, можно сказать, что они теряют свою активность, причём дезактивация металлических активных центров происходит значительно быстрее, чем дезактивация кислотных центров $-\text{SO}_3\text{H}$.

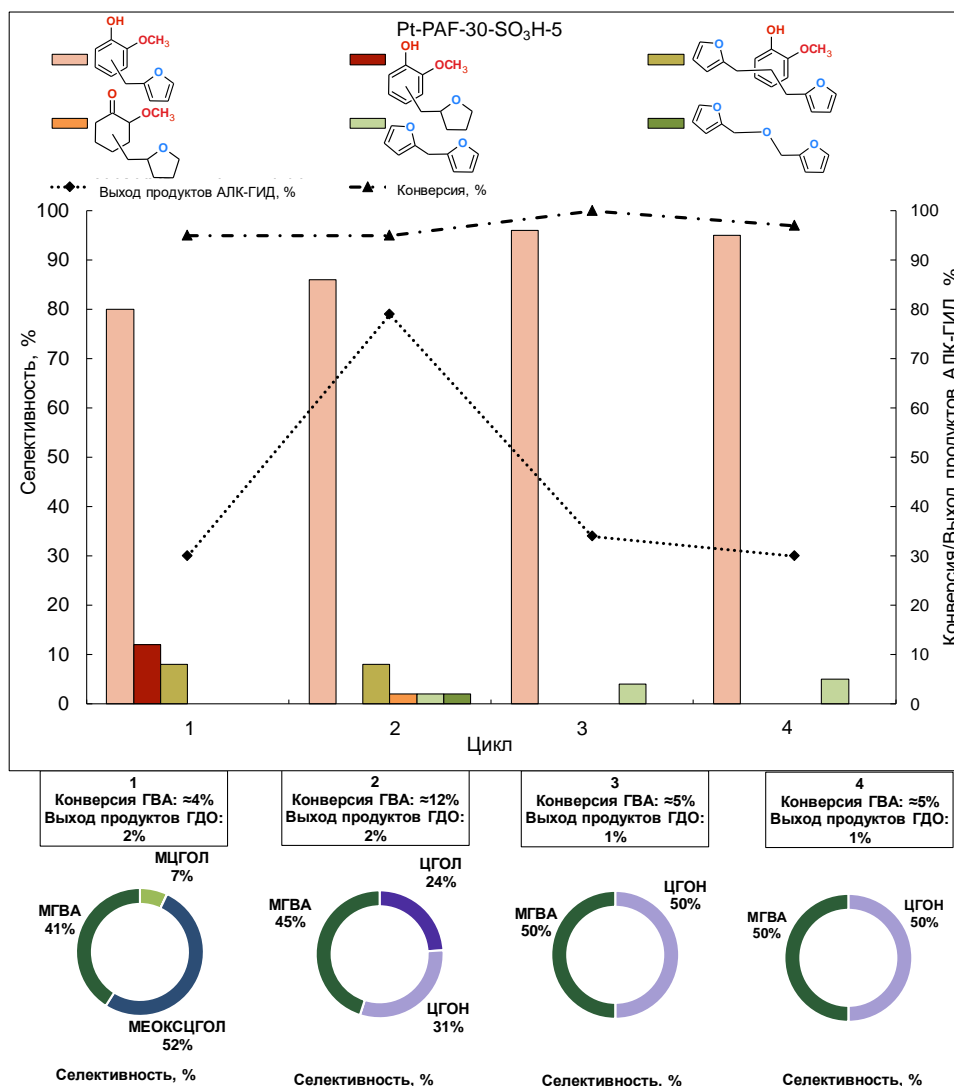


Рисунок 64. Повторное использование катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5. Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, Катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа H₂, 2 часа, Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, H⁺:ФОЛ = 1:81 моль/моль, H⁺:ГВА = 1:643 моль/моль.

Для проверки протекания реакции только в присутствии гетерогенных катализаторов были проведены эксперименты по отделению катализатора от реакционной смеси и продолжению реакции без катализаторов (Таблица 23). Как и ожидалось для гетерогенных катализаторов, после удаления твердой фазы не наблюдалось дальнейшей конверсии обоих субстратов в tandemном процессе.

Таблица 23. Результаты эксперимента по отделению катализатора от реакционной смеси.

| Катализатор | Время | Конверсия гваякола, % | Конверсия ФОЛ, % |
|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | 2 ч | ≈4 | 95 |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | | ≈22 | 38 |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | 4 ч (после фильтрования) | ≈4 | 95 |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | | ≈22 | 38 |

Условия реакции: ФОЛ:ГВА = 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа Н₂. Pt:ФОЛ = 1:1098 моль/моль, Pt:ГВА = 1:8781 моль/моль, для Pt-PAF-30-SO₃H-5 Н⁺:ФОЛ = 1:81 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:643 моль/моль, для Pt-PAF-30-SO₃H-3 Н⁺:ФОЛ = 1:119 моль/моль, Н⁺:ГВА = 1:955 моль/моль.

Для выяснения причин дезактивации катализаторы были охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС после испытаний по повторному использованию. Согласно ПЭМ (Рисунок 65), Pt-PAF-30-SO₃H-3 более устойчив к дезактивации из-за спекания частиц металла: средний размер наночастиц платины практически не изменялся (3.9 нм против 3.8 нм до реакции), тогда как для Pt-PAF-30-SO₃H-5 средний диаметр частиц металла увеличивается до 5.2 нм против 3.6 нм для свежего катализатора. Элементный анализ показывает, что содержание металла уменьшается для обоих катализаторов и составляет 0.3 масс.% для Pt-PAF-30-SO₃H-5 и 0.4 масс.% для Pt-PAF-30-SO₃H-3, что также коррелирует со снижением активности в гидрировании.

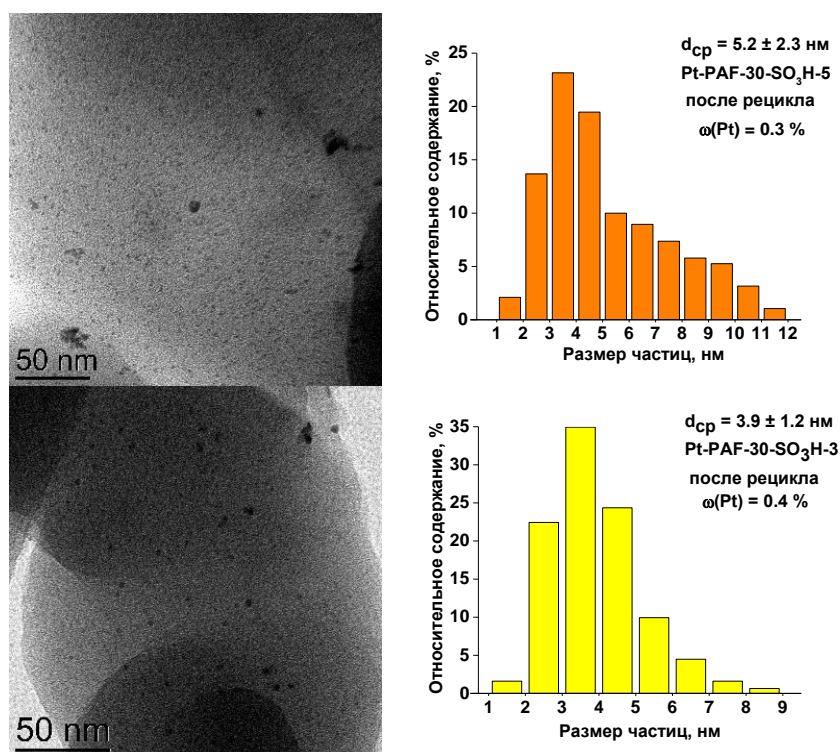


Рисунок 65. ПЭМ микрографии, распределение частиц по размерам и содержание металла для платиновых катализаторов после повторного использования.

На рисунке 66 и в таблице 24 показаны РФЭ-спектры использованных платиновых катализаторов и результаты их деконволюции. Как и ожидалось, содержание платины и серы на поверхности катализаторов значительно снизилось: для катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5 содержание серы снижается с 4.67 ат.% до 1.64 ат.%, тогда как содержание платины снижается с 0.23 ат.% до 0.04 ат.%; те же тенденции наблюдаются для катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 – содержание серы снизилось с 2.00 до 0.81 ат.%, а платины – с 0.15 до 0.05 ат.%. Кроме того, уменьшалось и соотношение Pt/S: для катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5 оно уменьшилось с 0.049 до 0.024, а для катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 – с 0.075 до 0.062. Это объясняет, почему активность катализаторов в гидрировании уменьшается больше, чем в алкилировании. Энергия связи Pt4f-электронов в катализаторах Pt-PAF-30-SO₃H-5 (71.2 эВ) и Pt-PAF-30-SO₃H-3 (71.3 эВ) близка к энергии связи Pt4f-электронов в нанесённом на носитель металле (71.1 эВ [151]). Таким образом можно предположить, что наряду с потерей как кислотных, так и металлических активных центров взаимодействие между ними становится менее интенсивным [151].

Несмотря на потерю как металлических, так и кислотных активных центров, структура PAF не подвержена значительному разрушению согласно микрографиям ПЭМ. Более того, известно, что

пористые ароматические каркасы стабильны в относительно жестких условиях [112], и в работе [128] катализатор на основе PAF-SO₃H сохранил свою активность после рецикла.

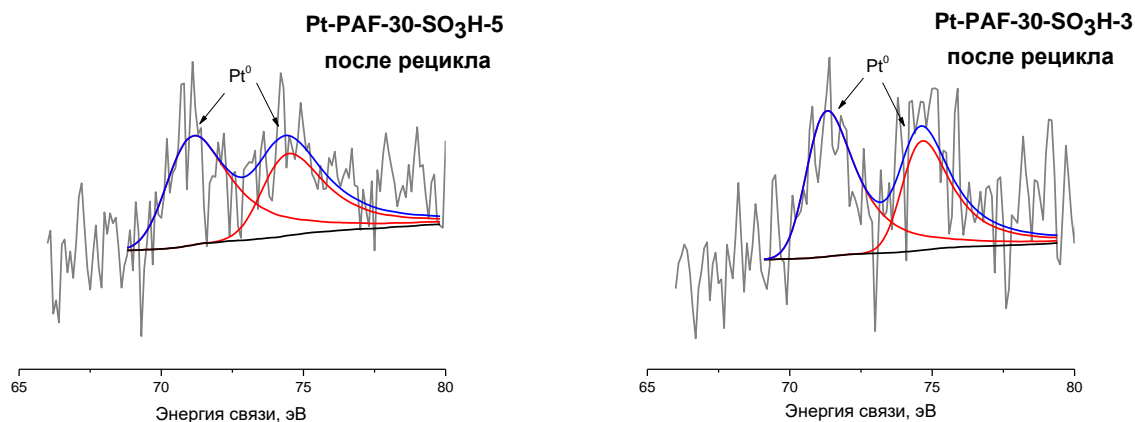


Рисунок 66. РФЭ-спектры высокого разрешения использованных платиновых катализаторов.

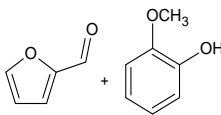


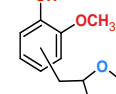
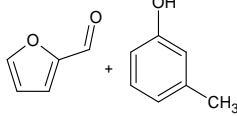
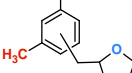
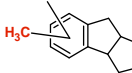
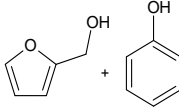
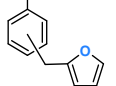
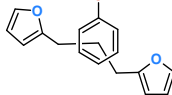
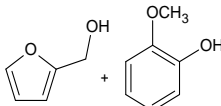

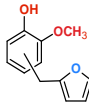
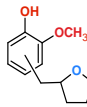
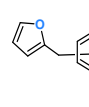
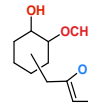
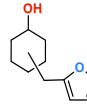
Таблица 24. Параметры РФЭ-спектров для платиновых катализаторов.

| Катализатор | Параметр | Pt ⁰ | | Компоненты РФЭС спектров, ат. % | | | |
|------------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------|------|------|
| | | 4f _{7/2} | 4f _{5/2} | C | O | S | Pt |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-5</i> | E _{CB} , эВ | 71.2 | 74.5 | 83.73 | 14.59 | 1.64 | 0.04 |
| <i>Pt-PAF-30-SO₃H-3</i> | E _{CB} , эВ | 71.3 | 74.7 | 84.30 | 14.84 | 0.81 | 0.05 |

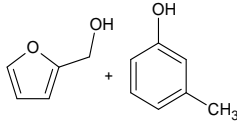
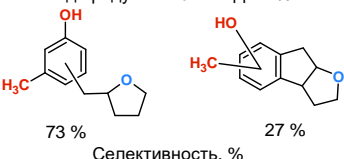
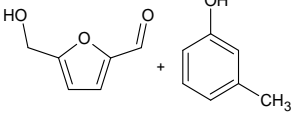
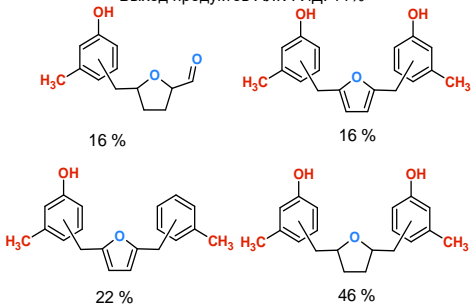
Для того чтобы изучить влияние природы активного металла на особенности протекания реакции, были протестированы катализаторы Pd-PAF-30-SO₃H-3 и Ru-PAF-30-SO₃H-3 в tandemном процессе с различными субстратами. Закономерности протекания реакции алкилирования-гидрирования на катализаторе Pd-PAF-30-SO₃H-3 аналогичны описанному ранее для катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-3 (Таблица 25): ГВА и фурфуроловый спирт являются наиболее активными субстратами, 5-гидроксиметилфурфурол реагирует только с м-крезолом, в продуктах алкилирования гидрирование фуранового кольца протекает легче, чем ароматического кольца, трициклические оксигенаты образуются в реакции с фенолом и м-крезолом. Можно сделать вывод о том, что перечисленные результаты и закономерности напрямую связаны со свойствами субстрата и не зависят существенно от выбора активного металла. На палладиевом катализаторе практически не обнаружено продуктов гидродеоксигенации гваякола. Согласно ПЭМ, этот катализатор характеризуется крупными наночастицами до 23 нм, которые, согласно литературе [223], проявляют

низкую активность в гидродеоксигенации ароматических соединений. Кроме того, не наблюдалось протекания реакции между фурфуролом и фенолом, что также может быть связано с особенностями строения катализатора.

Таблица 25. Тандемный процесс алкилирования-гидрирования с участием фурановых и ароматических субстратов в присутствии катализатора Pd-PAF-30-SO₃H-3.

| Субстраты | Конв. фенола/гваякола/м-крезола, % | Конв. ФАЛЬ/ФОЛ/5-ГМФ, % | Распределение продуктов |
|---|------------------------------------|-------------------------|---|
|  | ≈5 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: <1 % Выход продуктов АЛК-ГИД: 24%</p> <div>  50 %  17 %  33 % </div> <p>Селективность, %</p> |
|  | | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: <1 % Выход продуктов АЛК-ГИД: 10%</p> <div>  81 %  19 % </div> <p>Селективность, %</p> |
|  | | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: <1% Выход продуктов АЛК-ГИД: 14%</p> <div>  91 %  9 % </div> <p>Селективность, %</p> |
|  | | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 1 %</p> <div>  100 % </div> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 30%</p> <div>  43 %  43 %  6 %  6 %  2 % </div> <p>Селективность, %</p> |

Продолжение таблицы 25

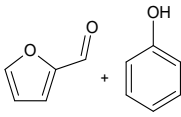



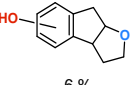
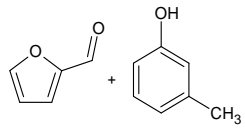

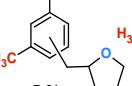
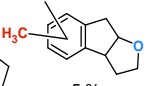
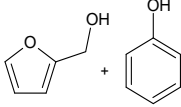
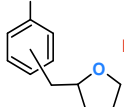
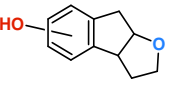
| Субстраты | Конв. фенола/гва якола/м- крезола, % | Конв. ФАЛЬ/ФОЛ/ 5-ГМФ, % | Распределение продуктов |
|---|---|--------------------------------|---|
|  | ≈5 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: <1% Выход продуктов АЛК-ГИД: 21%</p>  <p>73 % 27 % Селективность, %</p> |
|  | ≈5 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: <1% Выход продуктов АЛК-ГИД: 11%</p>  <p>16 % 16 % 22 % 46 % Селективность, %</p> |

Условия реакции: фурановый субстрат:ароматический субстрат= 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа H₂, 4 часа, Pd:фурановый субстрат= 1:435, H⁺:фурановый субстрат= 1:274, Pd:фенол/ГВА/м-крезол = 1:4451/3483/3677, H⁺:фенол/ГВА/м-крезол = 1:2805/2195/2317.

Ru-PAF-30-SO₃H-3 проявил самую низкую активность в тандемном процессе среди изученных систем (Таблица 26): реакция протекала только в смесях фурфурола с фенолом и м-крезолом и фурфурилового спирта с фенолом. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии и элементного анализа, рутениевый катализатор содержит всего 0.3% металла, а наночастицы меньше, чем в других катализаторах, и располагаются в основном на поверхности носителя. Кроме того, согласно данным РФЭС, Ru-PAF-30-SO₃H-3 является единственным катализатором, в котором металл присутствует только в окисленной форме. Таким образом, низкая активность в тандемном процессе связана с текстурными характеристиками катализатора. Предполагается, что алкилирование ароматических соединений фурфуриловым спиртом и его производными катализируется кислотными центрами и не зависит от металла и его содержания. Однако на рутениевом катализаторе практически не наблюдается протекания процесса алкилирования (селективность к продуктам АЛК не превышала 10%).

В свежеприготовленных катализаторах Pt-PAF-30-SO₃H-3 и Pt-PAF-30-SO₃H-5 по данным РФЭС присутствует сдвиг энергии связи пиков платины из-за предполагаемого взаимодействия между металлическими и кислотными центрами, при этом не наблюдается никакого сдвига в E_{св} для рутениевого катализатора. Более того, ПЭМ показывает, что рутений в основном находится на поверхности носителя. Эти факты позволяют предположить, что скорость реакции алкилирования-гидрирования ниже, когда взаимодействие между группами -SO₃H и благородными металлами слабее.

Таблица 26. Тандемный процесс алкилирования-гидрирования с участием фурановых и ароматических субстратов в присутствии катализатора Ru-PAF-30-SO₃H-3.

| Субстраты | Конв. фенола/м-крезола, % | Конв. ФАЛЬ/ФОЛ, % | Распределение продуктов |
|---|---------------------------|-------------------|---|
|  | ≈5 | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: 4%</p>  <p>100 %</p> <p>Селективность, %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 65%</p>  <p>91 %</p>  <p>3 %</p>  <p>6 %</p> <p>Селективность, %</p> |
|  | | 100 | <p>Выход продуктов ГДО: <1 %</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 20%</p>  <p>90 %</p>  <p>5 %</p>  <p>5 %</p> <p>Селективность, %</p> |
|  | ≈5 | 57 | <p>Выход продуктов ГДО: <1%</p> <p>Выход продуктов АЛК-ГИД: 10%</p>  <p>39 %</p>  <p>61 %</p> <p>Селективность, %</p> |

Условия реакции: фурановый субстрат:ароматический субстрат= 1:8 моль/моль, катализатор (10 мг), 130°C, 2 МПа H₂, 4 часа, Ru:фурановый субстрат= 1:1953, H⁺:фурановый субстрат= 1:457, Ru:фенол = 1:15488, H⁺:фенол = 1:3622, Ru:м-крезол = 1:12795, H⁺:м-крезол = 1:2992.

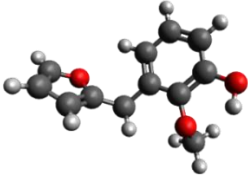
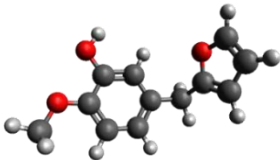
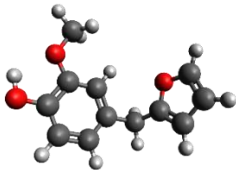
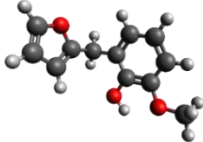
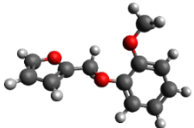
В качестве теоретического подхода к алкилированию гваякола фурфуроловым спиртом были рассчитаны относительные энергии оптимизированных структур возможных продуктов реакции. Похожий подход был использован авторами [21] для определения основного продукта димеризации левулиновой кислоты. Полное моделирование процесса tandemного алкилирования-гидрирования с учетом всех взаимодействий между активными центрами катализатора и субстратами проблематично.

Оптимизация геометрии и колебательный анализ были выполнены с использованием теории функционала плотности трехпараметрического гибридного функционала Бекке в сочетании с методом корреляционного функционала Ли-Янга-Парра (B3LYP) с базисным набором def2-SVP [224] в программе ORCA. Частоты гармонических колебаний были рассчитаны для всех локализованных стационарных структур, чтобы проверить, являются ли они истинными минимумами.

Таблица 27 показывает результаты DFT-расчетов. Продукт О-алкилирования, относительная энергия которого составляет 15.2 ккал/моль, наименее стабилен с точки зрения термодинамики среди рассчитанных структур, что соответствует экспериментальным данным: данный изомер обнаруживался в следовых количествах. Наиболее стабильными изомерами являются 6-(2-фуранилметил)-гваякол и 4-(2-фуранилметил)-гваякол, тогда как два других возможных продукта, $E_{\text{отн.}}$ для которых составляет 3.8 и 5.3 ккал/моль, немного менее стабильны. Тот факт, что два стабильных изомера имеют разницу в энергии всего в 0.6 ккал/моль, коррелирует с результатами каталитических экспериментов, в которых наблюдалось образование диалкилированных продуктов в большей части проведенных реакций.

Таким образом, DFT-расчёты позволяют сделать прогноз наиболее вероятных продуктов реакции алкилирования, результаты которых подтверждаются экспериментально.

Таблица 27. Относительные энергии и оптимизированные структуры возможных продуктов алкилирования.

| Структура продукта | $E_{\text{отн.}}/\text{ккалмоль}^{-1}$ |
|---|--|
|  | 3.8 |
|  | 5.3 |
|  | 0.6 |
|  | 0 |
|  | 15.2 |

Бифункциональные катализаторы на основе благородных металлов и пористых ароматических каркасов, модифицированных сульфогруппами, были синтезированы, охарактеризованы различными физико-химическими методами и испытаны в алкилировании-гидрировании фуранов и фенолов, полученных из биосырья.

Оптимальной парой реагентов оказались фурфуроловый спирт и гваякол: при 2 МПа H_2 , 4 ч, 130°C и соотношении фурфуроловый спирт-гваякол 1:8 моль/моль продукты алкилирования-гидрирования были получены с выходом 77%. Расчеты DFT были выполнены для определения того, какие изомеры продукта алкилирования гваякола фурфуроловым спиртом являются наиболее

термодинамически стабильными. Согласно расчётам, реакция О-алкилирования является менее благоприятным процессом, чем реакция С-алкилирования.

Была оценена роль носителя в тандемной реакции: платиновый катализатор Pt-PAF-30-SO₃H-5, с бóльшим содержанием сульфо-групп, проявлял бóльшую активность в алкилировании, чем в гидрировании, тогда как катализатор Pt-PAF-30-SO₃H-3 активен как в алкилировании, так и в дальнейшем гидрировании полученных оксигенатов.

При высоком давлении водорода (3 МПа) распределение продуктов на обоих платиновых катализаторах существенно отличалось: на Pt-PAF-30-SO₃H-3 образовывался дициклогексильный эфир (селективность 14%), что снижало выходы целевых продуктов, тогда как в присутствии катализатора Pt-PAF-30-SO₃H-5 достигнута селективность 63% по трициклическим оксигенатам, которые не были обнаружены в предыдущих экспериментах с ГВА.

Эксперименты по повторному использованию показали, что катализаторы подвержены дезактивации металла, однако кислотные центры остаются активными. Катализаторы Pd-PAF-30-SO₃H-3 и Ru-PAF-30-SO₃H-3 также были испытаны в тандемной реакции в оптимизированных условиях. В этих экспериментах была определена роль взаимодействия металла и носителя при алкилировании-гидрировании, рутениевый катализатор (с содержанием металла всего 0.3%) проявлял самую низкую активность в обоих процессах.

Таким образом, было изучено протекание тандемного процесса с участием фурановых и фенольных соединений бионефти и описаны свойства бифункциональных метал-кислотных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов. Для будущего масштабирования и практического применения катализаторов необходимо решить важные вопросы: высокая активность фурфурилового спирта наряду с кислотностью носителей типа PAF-30-SO₃H приводит к низким выходам целевых продуктов из-за снижения углеродного баланса и полимеризации субстратов. Увеличение количества катализатора и объема реакционной смеси также приведет к увеличению скорости побочных реакций. Этого можно избежать путем дальнейшего изменения структуры катализаторов (например, путем регулировки количества сульфогрупп и благородных металлов в катализаторах и разработки новых методик синтеза) и варьирования субстратов, например, использование других соединений, полученных из биомассы, таких как 5-метилфурфурол (который менее склонен к полимеризации, чем ФОЛ) и других молекул семейства гваякола.

5. Заключение

В ходе исследования продемонстрирована возможность использования катализаторов на основе пористых органических полимеров в процессах гидрирования и алкилирования-гидрирования компонентов бионефти. Установлено, что структура носителя и метод нанесения активного металла оказывают существенное влияние на каталитические свойства систем. В частности, для рутениевых катализаторов выявлена четкая зависимость между способом синтеза и их активностью в реакциях гидрирования левоулиновой кислоты.

Платиновые и палладиевые катализаторы проявили исключительную активность в процессах гидрирования фурфурола и его производных. Важным результатом является установление разных путей превращения субстратов на платиновых и палладиевых катализаторах, влияющих на их селективность. Кроме того, показано влияние природы растворителя на состав продуктов гидрирования. В ходе исследований были идентифицированы новые продукты реакций, что расширяет представления о механизмах превращения фурановых соединений.

Также в результате работы были исследованы бифункциональные системы, сочетающие металлические и кислотные активные центры и способные катализировать tandemные процессы. Платиновые катализаторы на основе сульфированных пористых ароматических каркасов продемонстрировали высокую активность в процессах алкилирования-гидрирования с получением потенциальных топливных добавок. Результаты работы могут быть использованы для создания каталитических систем на основе органических носителей для tandemных процессов.

Основные результаты и выводы

- 1) Исследована зависимость активности, селективности и стабильности рутениевых катализаторов гидрирования левоулиновой кислоты на основе пористых ароматических каркасов от наличия в носителе сульфо- и аминогрупп, и использования добавок (1,5-циклооктадиен, аммиак) при нанесении металла. Установлено, что использование 1,5-циклооктадиена при синтезе Ru-PAF-30 обеспечивает максимальную дисперсность наночастиц рутения и высокую каталитическую активность (выход 100% за 3 часа), тогда как наличие сульфо- или аминогрупп в структуре каркаса повышает устойчивость катализаторов к вымыванию металла. Показано, что наиболее стабильными в повторном использовании являлись системы на основе функционализированных носителей.
- 2) Установлено, что катализатор гидрирования левоулиновой кислоты Ru-PAF-30-SO₃H(COD) обладал двумя типами каталитических центров: металлическими центрами, активными в

гидрировании, и кислотными центрами, активными в реакции образования С-С связей. Благодаря этому гидрирование левулиновой кислоты при 200°C на данном катализаторе приводило к образованию димера левулиновой кислоты с выходом 22%.

3) Показана зависимость между природой активного металла и носителя и селективностью платиновых, палладиевых и рутениевых катализаторов на основе пористых органических полимеров в гидрировании фурфурола и его производных. Рутениевые катализаторы проявили наименьшую активность в гидрировании фурфурола, а основными продуктами гидрирования фурфурола для них были фурфуриловый спирт при температурах реакции менее 150°C и циклопентанон при температурах более 150°C. Наличие аминогрупп в носителе приводило к уменьшению активности платиновых катализаторов, но изменяло их селективность по определённым продуктам реакции. Катализатор Pt-PAF-30-NH₂ был селективнее в гидрировании фурфурола и его производных до соответствующих спиртов, чем катализатор Pt-PAF-30, в случае которого происходило гидрирование до тетрагидрофурфуриловых спиртов. В случае палладиевых катализаторов наличие аминогрупп в носителе приводило к уменьшению селективности образования олигомеров, но снижало стабильность катализатора Pd-PAF-30-NH₂.

4) Установлена зависимость между природой растворителя и селективностью платиновых и палладиевых катализаторов на основе пористых органических полимеров в гидрировании фурфурола. При проведении реакции в воде помимо гидрирования фуранового кольца и альдегидной группы протекают реакции раскрытия фуранового цикла и перегруппировки Пианкателли, из-за чего состав продуктов реакции оказывается более разнообразным. Использование изопропанола в качестве растворителя позволило существенно повысить селективность образования продуктов гидрирования фурфурола.

5) Впервые изучено протекание tandemного процесса алкилирования-гидрирования фурановых и фенольных компонентов бионефти в присутствии бифункциональных катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru) и полимерных носителей, содержащих кислотные функциональные группы. Максимальный выход целевых продуктов – смеси оксигенатных соединений, являющихся потенциальными топливными добавками – получен при проведении процесса в течение 4 часов при 130°C и 2 МПа Н₂ с системой фурфуриловый спирт/гваякол на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H-3. Установлено, что дезактивация кислотных групп протекает медленнее, чем дезактивация металлических центров. Показано, что основными продуктами алкилирования являются наиболее выгодные с точки зрения термодинамики соединения.

Анализ полученных результатов позволяет определить следующие направления в дальнейшей работе:

1) Оптимизация структуры катализаторов, например, варьирование количества кислотных групп и нанесенного металла, а также синтез новых полимерных носителей для улучшения каталитических характеристик материалов в исследованных процессах.

2) Реализация тандемного процесса алкилирования-гидродеоксигенации с получением топливных алканов.

7. Список сокращений

ПАК, РАФ – пористые ароматические каркасы

MOF – металлоорганические каркасы

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия

DFT – теория функционала плотности

NH₃-ТПД – температурно-программируемая десорбция аммиака

ТОФ – частота оборотов

АЛК-ГИД – алкилирование-гидрирование

ЛК – левулиновая кислота

ГВЛ – γ -валеролактон

ТГФ – тетрагидрофуран

COD – 1,5-циклооктадиен

ГВА – гваякол

ФАЛЬ – фурфурол

5-ГМФ – 5-гидроксиметилфурфурол

5-МФ – 5-метилфурфурол

2-МФ – 2-метилфуран

2-МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран

ФОЛ – фурфуриловый спирт

ТГФОЛ – тетрагидрофурфуриловый спирт

ЦПОН – цикlopентанон

ЦПОЛ – цикlopентанол

ТГФАЛЬ – тетрагидрофурфурол

4-ОПАЛЬ – 4-оксопентаналь

ПДОЛ – пентандиол

1,5-ДГПОН-2 – 1,5-дигидроксипентанон-2

2-ГТГФОЛ – 2-гидрокситетрагидрофурфуриловый спирт

5-ГПОН-2 – 5-гидрокси-2-пентанон

ЦПЕН – цикlopентенон

ГЦПОН, ГЦП – 3-гидроксициклопентанон

ГЦПЕН – 4-гидрокси-2-циклопентен-1-он

БГМТГФ – 2,5-бис(гидроксиметил)тетрагидрофуран

МГМТГФ – 5-метилтетрагидро-2-фуранметанол

МГМФ – 5-метил-2-фуранметанол

ГЕКСЕНОН – 1-гидрокси-4-гексен-2-он

ДГМФ – 2,5-фурандиметанол

ГМТГФ – 5-гидроксиметилтетрагидрофурфурол

1,2-ГДОЛ – 1,2-гександиол

ДМТГФ – 2,5-диметилтетрагидрофуран

5-МТГФ – 5-метилтетрагидрофурфурол

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., с.н.с. С.В. Егазьянцу за чуткое руководство, помощь в обсуждении и представлении результатов. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Л.А. Куликову, д.х.н., акад. РАН А.Л. Максимова и заведующему кафедрой химии нефти и органического катализа, д.х.н., проф. Э.А. Караханову за ценные советы и помощь в работе, а также всему коллективу кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.

8. Список литературы

1. Serrano-Ruiz J.C., Braden D.J., West R.M., Dumesic J.A. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 100. – No. 1-2. – P. 184-189.
2. Bond J.Q., Alonso D.M., Wang D., West R.M., Dumesic J.A. Integrated Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels. – 2010. – Vol. 327.
3. Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – No. 11. – P. 5588.
4. Rinaldi R., Schüth F. Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes // *ChemSusChem*. – 2009. – Vol. 2. – No. 12. – P. 1096-1107.
5. Amezcua-Allieri M.A., Sánchez Durán T., Aburto J. Study of Chemical and Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Material to Obtain Fermentable Sugars // *Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017. – P. 1-9.
6. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – No. 6. – P. 2411-2502.
7. Liguori F., Moreno-Marrodan C., Barbaro P. Environmentally Friendly Synthesis of γ -Valerolactone by Direct Catalytic Conversion of Renewable Sources // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5. – No. 3. – P. 1882-1894.
8. Maumela M., Marx S., Meijboom R. Heterogeneous Ru Catalysts as the Emerging Potential Superior Catalysts in the Selective Hydrogenation of Bio-Derived Levulinic Acid to γ -Valerolactone: Effect of Particle Size, Solvent, and Support on Activity, Stability, and Selectivity // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – No. 2. – P. 292.
9. Geilen F.M.A., Engendahl B., Harwardt A., Marquardt W., Klankermayer J., Leitner W. Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – No. 32. – P. 5510-5514.
10. Mehdi H., Fábos V., Tuba R., Bodor A., Mika L.T., Horváth I.T. Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic

Acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes // Topics in Catalysis. – 2008. – Vol. 48. – No. 1-4. – P. 49-54.

11. Kumar V.V., Naresh G., Sudhakar M., Anjaneyulu C., Bhargava S.K., Tardio J., Reddy V.K., Padmasri A.H., Venugopal A. An investigation on the influence of support type for Ni catalysed vapour phase hydrogenation of aqueous levulinic acid to γ -valerolactone // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – No. 12. – P. 9872-9879.

12. Horváth I.T., Mehdi H., Fábos V., Boda L., Mika L.T. γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals // Green Chem. – 2008. – Vol. 10. – No. 2. – P. 238-242.

13. Gao X., Zhu S., Dong M., Wang J., Fan W. Ru/CeO₂ catalyst with optimized CeO₂ morphology and surface facet for efficient hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 389. – P. 60-70.

14. Michel C., Zaffran J., Ruppert A.M., Matras-Michalska J., Jędrzejczyk M., Grams J., Sautet P. Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50. – Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation. – No. 83. – P. 12450-12453.

15. Luo W., Sankar M., Beale A.M., He Q., Kiely C.J., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. High performing and stable supported nano-alloys for the catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6. – No. 1. – P. 6540.

16. Hengne A.M., Rode C.V. Cu–ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone // Green Chemistry. – 2012. – Vol. 14. – No. 4. – P. 1064.

17. Yan K., Liao J., Wu X., Xie X. A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3. – No. 12. – P. 3853.

18. Jiang K., Sheng D., Zhang Z., Fu J., Hou Z., Lu X. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in dioxane over mixed MgO–Al₂O₃ supported Ni catalyst // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 274. – P. 55-59.

19. Shimizu K., Kanno S., Kon K. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone by Ni and MoO_x co-loaded carbon catalysts // *Green Chem.* – 2014. – Vol. 16. – No. 8. – P. 3899-3903.
20. Manzer L.E. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer // *Applied Catalysis A: General.* – 2004. – Vol. 272. – No. 1-2. – P. 249-256.
21. Amarasekara A.S., Wiredu B., Grady T.L., Obregon R.G., Margetić D. Solid acid catalyzed aldol dimerization of levulinic acid for the preparation of C10 renewable fuel and chemical feedstocks // *Catalysis Communications.* – 2019. – Vol. 124. – P. 6-11.
22. Chalid M., Broekhuis A.A., Heeres H.J. Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru-(TPPTS) catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2011. – Vol. 341. – No. 1-2. – P. 14-21.
23. Sudhakar M., Lakshmi Kantam M., Swarna Jaya V., Kishore R., Ramanujachary K.V., Venugopal A. Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone // *Catalysis Communications.* – 2014. – Vol. 50. – P. 101-104.
24. Yang D., Chen S., Wang L., Liu M., Lai L., Zhou L. Modified Vermiculite Supported Ru Nanoparticles as a Robust Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone // *Catalysis Letters.* – 2025. – Vol. 155. – No. 3. – P. 105.
25. Guo Y., Li Y., Chen J., Chen L. Hydrogenation of Levulinic Acid into γ -Valerolactone Over Ruthenium Catalysts Supported on Metal–Organic Frameworks in Aqueous Medium // *Catalysis Letters.* – 2016. – Vol. 146. – No. 10. – P. 2041-2052.
26. Maximov A.L., Zolotukhina A.V., Mamedli A.A., Kulikov L.A., Karakhanov E.A. Selective Levulinic Acid Hydrogenation in the Presence of Hybrid Dendrimer-Based Catalysts. Part I: Monometallic // *ChemCatChem.* – 2018. – Vol. 10. – No. 1. – P. 222-233.
27. Nemanashi M., Noh J.-H., Meijboom R. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels // *Applied Catalysis A: General.* – 2018. – Vol. 550. – P. 77-89.

28. Sorokina S.A., Mikhailov S.P., Kuchkina N.V., Bykov A.V., Vasiliev A.L., Ezernitskaya M.G., Golovin A.L., Nikoshvili L.Zh., Sulman M.G., Shifrina Z.B. Ru@hyperbranched Polymer for Hydrogenation of Levulinic Acid to Gamma-Valerolactone: The Role of the Catalyst Support // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23. – No. 2. – P. 799.
29. Luo W., Deka U., Beale A.M., Van Eck E.R.H., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 301. – P. 175-186.
30. Lee C.B.T.L., Wu T.Y. A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 137. – P. 110172.
31. Guo T., Li X., Liu X., Guo Y., Wang Y. Catalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass into Arenes, 5-Hydroxymethylfurfural, and Furfural // *ChemSusChem*. – 2018. – Vol. 11. – No. 16. – P. 2758-2765.
32. Galkin K.I., Ananikov V.P. Towards Improved Biorefinery Technologies: 5-Methylfurfural as a Versatile C 6 Platform for Biofuels Development // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12. – No. 1. – P. 185-189.
33. Jorqueira D.S.S., de Lima L.F., Moya S.F., Vilcocq L., Richard D., Fraga M.A., Suppino R.S. Critical review of furfural and furfuryl alcohol production: Past, present, and future on heterogeneous catalysis // *Applied Catalysis A: General*. – 2023. – Vol. 665. – P. 119360.
34. Sun Y., Wang Z., Liu Y., Meng X., Qu J., Liu C., Qu B. A Review on the Transformation of Furfural Residue for Value-Added Products // *Energies*. – 2019. – Vol. 13. – No. 1. – P. 21.
35. Lange J., van der Heide E., van Buijtenen J., Price R. Furfural—A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels // *ChemSusChem*. – 2012. – Vol. 5. – No. 1. – P. 150-166.
36. Yan K., Wu G., Lafleur T., Jarvis C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – Vol. 38. – P. 663-676.
37. Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Furfural // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – No. 10. – P. 796.

38. O'Driscoll Á., Leahy J.J., Curtin T. The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 279. – P. 194-201.
39. Hu L., Lin L., Wu Z., Zhou S., Liu S. Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 74. – P. 230-257.
40. Alamillo R., Tucker M., Chia M., Pagán-Torres Y., Dumesic J. The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14. – No. 5. – P. 1413-1419.
41. Hsiao Y.W., Zong X., Zhou J., Zheng W., Vlachos D.G. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) over carbon supported copper catalysts using isopropyl alcohol as a hydrogen donor // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 317. – P. 121790.
42. Šivec R., Huš M., Likozar B., Grilc M. Furfural hydrogenation over Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh and Ru catalysts: Ab initio modelling of adsorption, desorption and reaction micro-kinetics // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 436.
43. Xia H., Li J., Zhou M. Advances in Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural over Heterogeneous Metal Catalysts // *Energies*. – 2023. – Vol. 16. – No. 19.
44. Bhogeswararao S., Srinivas D. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 327. – P. 65-77.
45. Yuan E., Deng Y., Wu C., Shi G., Jian P., Hou X. Nanoscale intimacy in hierarchical catalytic structures for mediating furfural hydroconversion over Pd/CoxOy/SiAlOz // *Applied Catalysis A: General*. – 2024. – Vol. 677. – P. 119679.
46. Li C., Xu G., Liu X., Zhang Y., Fu Y. Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Hydroxyapatite-Supported Pd Catalyst under Mild Conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56. – No. 31. – P. 8843-8849.

47. Albilali R., Douthwaite M., He Q., Taylor S.H. The selective hydrogenation of furfural over supported palladium nanoparticle catalysts prepared by sol-immobilisation: Effect of catalyst support and reaction conditions // *Catalysis Science and Technology*. – 2018. – Vol. 8. – No. 1. – P. 252-267.
48. Nguyen-Huy C., Kim J.S., Yoon S., Yang E., Kwak J.H., Lee M.S., An K. Supported Pd nanoparticle catalysts with high activities and selectivities in liquid-phase furfural hydrogenation // *Fuel*. – 2018. – Vol. 226. – P. 607-617.
49. Taylor M.J., Durndell L.J., Isaacs M.A., Parlett C.M.A., Wilson K., Lee A.F., Kyriakou G. Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 180. – P. 580-585.
50. Fuente-Hernández A., Lee R., Béland N., Zamboni I., Lavoie J.-M. Reduction of Furfural to Furfuryl Alcohol in Liquid Phase over a Biochar-Supported Platinum Catalyst // *Energies*. – 2017. – Vol. 10. – No. 3. – P. 286.
51. Yan D., Li J., Zahid M., Li J., Zhu Y. Efficient catalytic selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt-supported on surface amino functionalized hexagonal BN nanosheets // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 609. – P. 155308.
52. Sulman Mikhail, Matveeva Valentina, Salnikova Ksenia, Larichev Yurii, Mikhailov Stepan, Bykov Alexey, Demidenko Galina, Sidorov Alexander, Sulman Esther Catalytic Performance of Ru/polymer Catalyst in the Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol // *Chemical Engineering Transactions*. – 2020. – Vol. 81. – P. 1231-1236.
53. Yang Y., Wang Y., Li S., Shen X., Chen B., Liu H., Han B. Selective hydrogenation of aromatic furfurals into aliphatic tetrahydrofurfural derivatives // *Green Chemistry*. – 2020. – Vol. 22. – No. 15. – P. 4937-4942.
54. Zhao K., Wen B., Tang Q., Wang F., Liu X., Xu Q., Yin D. Recent catalytic innovations in furfural transformation // *Green Chemistry*. – 2024.
55. Huang R., Cui Q., Yuan Q., Wu H., Guan Y., Wu P. Total Hydrogenation of Furfural over Pd/Al₂O₃ and Ru/ZrO₂ Mixture under Mild Conditions: Essential Role of Tetrahydrofurfural as an Intermediate and Support Effect // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – No. 5. – P. 6957-6964.

56. Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118. – No. 22. – P. 11023-11117.
57. Wu J., Zhang X., Chen Q., Chen L., Liu Q., Wang C., Ma L. One-Pot Hydrogenation of Furfural into Tetrahydrofurfuryl Alcohol under Ambient Conditions over PtNi Alloy Catalyst // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – No. 2. – P. 2178-2184.
58. Sádaba I., López Granados M., Riisager A., Taarning E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions // *Green Chemistry*. – 2015. – Vol. 17. – No. 8. – P. 4133-4145.
59. Liu X., Lan G., Li Z., Qian L., Liu J., Li Y. Stabilization of heterogeneous hydrogenation catalysts for the aqueous-phase reactions of renewable feedstocks // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 42. – No. 5. – P. 694-709.
60. Muldoon J.A., Harvey B.G. Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels // *ChemSusChem*. – 2020. – Vol. 13. – No. 22. – P. 5777-5807.
61. Yadav A.K., Bhat N.S., Kaushik S., Seikh A.H., Dutta S. Efficient preparation of hybrid biofuels from biomass-derived 5-(acetoxymethyl)furfural and petroleum-derived aromatic hydrocarbons // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14. – No. 5. – P. 3096-3103.
62. Zhang Y., Yang Y., Hou Q., Xu E., Wang L., Li F., Wei M. Metal–Acid Bifunctional Catalysts toward Tandem Reaction: One-Step Hydroalkylation of Benzene to Cyclohexylbenzene // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14. – No. 28. – P. 31998-32008.
63. Liu X., Zhao Y., Zhang G., Shi C., Pan L., Zhang X., Zou J.-J. Diels–Alder Reaction of Biofuran Derivatives and Cycloolefin for Directional Synthesis of Fused Ring Hydrocarbon High Density Jet Fuel // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Vol. 63. – No. 30. – P. 13103-13114.
64. Elavarasan P., Kondamudi K., Upadhyayula S. Kinetics of phenol alkylation with tert-butyl alcohol using sulfonic acid functional ionic liquid catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 166. – No. 1. – P. 340-347.

65. Bal R., Sivasanker S. Vapour phase selective O-alkylation of phenol over alkali loaded silica // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 246. – No. 2. – P. 373-382.
66. Liu C., Hu Y.C., Yu Z., Li G., Wang A., Cong Y., Wang X., Li N. Production of Aviation Fuel Range Quadricyclane with 2,5-Hexanedione // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2022. – Vol. 10. – No. 51. – P. 17221-17229.
67. Liang G., Wang A., Zhao X., Lei N., Zhang T. Selective aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO // *Green Chemistry*. – 2016. – Vol. 18. – No. 11. – P. 3430-3438.
68. Cueto J., Korobka V., Faba L., Díaz E., Ordóñez S. Aldol Condensation of Biomass-Derived Levulinic Acid and Furfural over Acid Zeolites // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – No. 11. – P. 4371-4383.
69. Afreen G., Upadhyayula S. Alkylation of phenol and substituted phenols with C1–C4 alcohols/olefins as an upgrading route for bio-oil oxygenates: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 147. – P. 111189.
70. West R.M., Liu Z.Y., Peter M., Gärtner C.A., Dumesic J.A. Carbon–carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 296. – No. 1-2. – P. 18-27.
71. Zhou J., Liu X., Zhang S., Mao J., Guo X. Ab initio study of the selective alkylation of m-cresol with tert-butanol catalyzed by SO₃H-functionalized ionic liquids // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 149. – No. 1-2. – P. 232-237.
72. Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh Y.S., Makeeva D.A., Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Alkylation of Guaiacol with Alcohols on Porous Aromatic Frameworks Modified with Sulfo Groups // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – Vol. 62. – No. 10. – P. 1195-1203.
73. Bui T.V., Sooknoi T., Resasco D.E. Simultaneous Upgrading of Furanics and Phenolics through Hydroxyalkylation/Aldol Condensation Reactions // *ChemSusChem*. – 2017. – Vol. 10. – No. 7. – P. 1631-1639.

74. Peng P., Yue Y., Han M., Shi J., Yang J., Chen J., Chen Q. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol through hydrogenation spillover over amorphized HA zeolite encapsulated platinum clusters // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2024. – Vol. 366. – P. 112962.
75. Galkin K.I., Ananikov V.P. When Will 5-Hydroxymethylfurfural, the “Sleeping Giant” of Sustainable Chemistry, Awaken? // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12. – No. 13. – P. 2976-2982.
76. Han P., Nie G., Xie J., E X., Pan L., Zhang X., Zou J.-J. Synthesis of high-density biofuel with excellent low-temperature properties from lignocellulose-derived feedstock // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 163. – P. 45-50.
77. Kumar A., Dahotia B., Kumar J., Thallada B. Production of High-Density Fuel Precursor from Biomass-Derived Aromatic Oxygenates: Effect of N₂ Pressure on the Alkylation // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – No. 35. – P. 16071-16076.
78. Li S., Yan L., Liu Q., Liu J., Liu Q., Fan W., Zhao X., Zhang X., Wang C., Ma L., Zhang Q. One-pot hydrodeoxygenation of biomass furan derivatives into decane under mild conditions over Pd/C combined with phosphotungstic acid // *Green Chemistry*. – 2020. – Vol. 22. – No. 9. – P. 2889-2900.
79. Huang S., Luo X., Li J., Liu S., Shuai L. Selective production of bicyclic alkanes as high-density fuel additives by coupling lignocellulose-derived furanics and phenolics // *Green Chemistry*. – 2024. – Vol. 26. – No. 7. – P. 4043-4050.
80. Yu R., Shen Z., Liu Y., Shi C., Qu J., Pan L., Huang Z., Zhang X., Zou J.-J. Tandem hydroalkylation and deoxygenation of lignin-derived phenolics to synthesize high-density fuels // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 66. – P. 104-109.
81. Shen Z., Liu C., Wang T., Shi C., Pan L., Huang Z., Zhang X., Zou J.-J. Aqueous hydroalkylation of phenols for synthesis of high-density bicyclic alkane fuels // *Chemical Engineering Science*. – 2025. – Vol. 305. – P. 121176.
82. Yati I., Dwiatmoko A.A., Yoon J.S., Choi J.-W., Suh D.J., Jae J., Ha J.-M. One-pot catalytic reaction to produce high-carbon-number dimeric deoxygenated hydrocarbons from lignin-derived monophenyl vanillin using Al₂O₃-cogelled Ru nanoparticles // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 524. – P. 243-250.

83. Schiaroli N., Scaglione L., Mandioni R., Foschi F., Recchia S., Lucarelli C. Cu-Based Catalysts for the One-Pot Condensation–Hydrogenation of Cyclopentanone to Produce Valuable SAF Precursors // *ChemCatChem*. – 2025. – Vol. 17. – No. 3.
84. Cho H.J., Kim D., Xu B. Pore Size Engineering Enabled Selectivity Control in Tandem Catalytic Upgrading of Cyclopentanone on Zeolite-Encapsulated Pt Nanoparticles // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – No. 15. – P. 8850-8859.
85. Li X., Sun J., Shao S., Hu X., Cai Y. Aldol condensation/hydrogenation for jet fuel from biomass-derived ketone platform compound in one pot // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 215. – P. 106768.
86. Deng Q., Peng H., Yang Z., Wang T., Wang J., Zeng Z., Dai S. A one-pot synthesis of high-density biofuels through bifunctional mesoporous zeolite-encapsulated Pd catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2023. – Vol. 337. – P. 122982.
87. Zou Z., Wang A., Zhang T., Cong Y., Li N. Direct synthesis of jet fuel range alkanes with lignocellulosic ketones and/or alcohols over a single non-noble metal catalyst // *Journal of Energy Chemistry*. – 2025. – Vol. 108. – P. 101-108.
88. Wang W., Sun S., Han F., Li G., Shao X., Li N. Synthesis of diesel and jet fuel range cycloalkanes with cyclopentanone and furfural // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – No. 11.
89. Cho H.J., Kim D., Xu B. Selectivity Control in Tandem Catalytic Furfural Upgrading on Zeolite-Encapsulated Pt Nanoparticles through Site and Solvent Engineering // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – No. 8. – P. 4770-4779.
90. Faba L., Díaz E., Ordóñez S. One-pot Aldol Condensation and Hydrodeoxygenation of Biomass-derived Carbonyl Compounds for Biodiesel Synthesis // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol. 7. – No. 10. – P. 2816-2820.
91. Dong L., Shao Y., Han X., Liu X., Xia Q., Parker S.F., Cheng Y., Daemen L.L., Ramirez-Cuesta A.J., Wang Y., Yang S. Comparison of two multifunctional catalysts [M/Nb₂O₅ (M = Pd, Pt)] for one-pot hydrodeoxygenation of lignin // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Vol. 8. – No. 23. – P. 6129-6136.

92. Cho H.J., Kim D., Li S., Su D., Ma D., Xu B. Molecular-Level Proximity of Metal and Acid Sites in Zeolite-Encapsulated Pt Nanoparticles for Selective Multistep Tandem Catalysis // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – No. 5. – P. 3340-3348.
93. Ma Z., Porosoff M.D. Development of Tandem Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Olefins // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – No. 3. – P. 2639-2656.
94. Climent M.J., Corma A., Iborra S., Sabater M.J. Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4. – No. 3. – P. 870-891.
95. Luo W., Cao W., Bruijninx P.C.A., Lin L., Wang A., Zhang T. Zeolite-supported metal catalysts for selective hydrodeoxygenation of biomass-derived platform molecules // *Green Chemistry*. – 2019. – Vol. 21. – No. 14. – P. 3744-3768.
96. Cho H.J., Kim D., Li J., Su D., Xu B. Zeolite-Encapsulated Pt Nanoparticles for Tandem Catalysis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – No. 41. – P. 13514-13520.
97. Balakrishnan M., Sacia E.R., Bell A.T. Selective Hydrogenation of Furan-Containing Condensation Products as a Source of Biomass-Derived Diesel Additives // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol. 7. – No. 10. – P. 2796-2800.
98. Román-Leshkov Y., Barrett C.J., Liu Z.Y., Dumesic J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates // *Nature*. – 2007. – Vol. 447. – No. 7147. – P. 982-985.
99. Sacia E.R., Balakrishnan M., Bell A.T. Biomass conversion to diesel via the etherification of furanyl alcohols catalyzed by Amberlyst-15 // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 313. – P. 70-79.
100. Saha B., Vlachos D.G. Synthesis of (hemi)cellulosic lubricant base oils *via* catalytic coupling and deoxygenation pathways // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23. – No. 14. – P. 4916-4930.
101. Balakrishnan M., Sacia E.R., Bell A.T. Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14. – No. 6. – P. 1626.
102. Martínez Figueredo K.G., Virgilio E.M., Segobia D.J., Bertero N.M. Production of pentyl valerate from γ -valerolactone, pentanol and H₂ using Pd and Rh-based bifunctional catalysts // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2022. – Vol. 7. – No. 9. – P. 1997-2008.

103. Chen S., Zhao C. Production of Highly Symmetrical and Branched Biolubricants from Lignocellulose-Derived Furan Compounds // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol. 9. – No. 32. – P. 10818-10826.
104. Kessler T., Sacia E.R., Bell A.T., Mack J.H. Artificial neural network based predictions of cetane number for furanic biofuel additives // Fuel. – 2017. – Vol. 206. – P. 171-179.
105. Ahmad F.B., Kalam M.A., Zhang Z., Masjuki H.H. Sustainable production of furan-based oxygenated fuel additives from pentose-rich biomass residues // Energy Conversion and Management: X. – 2022. – Vol. 14. – P. 100222.
106. Liu D., Marks T.J., Li Z. Catalytic One-Pot Conversion of Renewable Platform Chemicals to Hydrocarbon and Ether Biofuels through Tandem $\text{Hf}(\text{OTf})_4 + \text{Pd/C}$ Catalysis // ChemSusChem. – 2019. – Vol. 12. – No. 24. – P. 5217-5223.
107. Li X.-L., Zhang K., Jiang J.-L., Zhu R., Wu W.-P., Deng J., Fu Y. Synthesis of medium-chain carboxylic acids or α,ω -dicarboxylic acids from cellulose-derived platform chemicals // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – No. 2. – P. 362-368.
108. Raguindin R.Q., Gebresillase M.N., Kang J., Suh Y.-W., Gil Seo J. One-pot sequential aldol condensation and hydrodeoxygenation of furfural and acetone to 1-octanol over multifunctional acid-based catalytic system // Bioresource Technology. – 2025. – Vol. 416. – P. 131764.
109. Hausoul P.J.C., Eggenhuisen T.M., Nand D., Baldus M., Weckhuysen B.M., Klein Gebbink R.J.M., Bruijninx P.C.A. Development of a 4,4'-biphenyl/phosphine-based COF for the heterogeneous Pd-catalysed telomerisation of 1,3-butadiene // Catalysis Science & Technology. – 2013. – Vol. 3. – No. 10. – P. 2571.
110. Tian Y., Zhu G. Porous Aromatic Frameworks (PAFs) // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120. – No. 16. – P. 8934-8986.
111. Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48. – No. 50. – P. 9457-9460.

112. Ali H., Orooji Y., Alzahrani A.Y.A., Hassan H.M.A., Ajmal Z., Yue D., Hayat A. Advanced Porous Aromatic Frameworks: A Comprehensive Overview of Emerging Functional Strategies and Potential Applications // *ACS Nano*. – 2025.
113. Verde-Sesto E., Pintado-Sierra M., Corma A., Maya E.M., de la Campa J.G., Iglesias M., Sánchez F. First Pre-Functionalised Polymeric Aromatic Framework from Mononitrotetrakis(iodophenyl)methane and its Applications // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – No. 17. – P. 5111-5120.
114. Garibay S.J., Weston M.H., Mondloch J.E., Colón Y.J., Farha O.K., Hupp J.T., Nguyen S.T. Accessing functionalized porous aromatic frameworks (PAFs) through a de novo approach // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – No. 8. – P. 1515-1519.
115. Zhang Y., Li B., Ma S. Dual functionalization of porous aromatic frameworks as a new platform for heterogeneous cascade catalysis // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 50. – No. 62. – P. 8507.
116. Lu W., Sculley J.P., Yuan D., Krishna R., Wei Z., Zhou H.-C. Polyamine-Tethered Porous Polymer Networks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51. – No. 30. – P. 7480-7484.
117. Lu W., Yuan D., Sculley J., Zhao D., Krishna R., Zhou H.C. Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO_2 adsorption at low pressure // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – No. 45. – P. 18126-18129.
118. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 469. – P. 206-212.
119. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Iglesias M., Sánchez F., Corma A. Synthesis of Structured Porous Polymers with Acid and Basic Sites and Their Catalytic Application in Cascade-Type Reactions // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25. – No. 6. – P. 981-988.
120. Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks for Hydrogenation of Lignin Biofuel Components // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61. – No. 7. – P. 711-720.

121. Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A. Sulfide Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks for Naphthalene Hydroprocessing // Catalysts. – 2016. – Vol. 6. – No. 8. – P. 122.
122. Kalinina M.A., Kulikov L.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. The Effect of Sulfonate Groups in the Structure of Porous Aromatic Frameworks on the Activity of Platinum Catalysts Towards Hydrodeoxygenation of Biofuel Components // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61. – No. 9. – P. 1061-1070.
123. Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // Green Chemistry. – 2015. – Vol. 17. – No. 2. – P. 1204-1218.
124. Zhang J., Chen C., Chen S., Hu Q., Gao Z., Li Y., Qin Y. Highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes produced by atomic layer deposition for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane // Catalysis Science & Technology. – 2017. – Vol. 7. – No. 2. – P. 322-329.
125. Verde-Sesto E., Merino E., Rangel-Rangel E., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Postfunctionalized Porous Polymeric Aromatic Frameworks with an Organocatalyst and a Transition Metal Catalyst for Tandem Condensation–Hydrogenation Reactions // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – No. 3. – P. 1078-1084.
126. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2016. – Vol. 117. – No. 2. – P. 729-743.
127. Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-Free Oxidative Desulfurization Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – Vol. 60. – No. 25. – P. 9049-9058.
128. Kulikov L., Dubiniak A., Makeeva D., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // Materials Today Sustainability. – 2024. – Vol. 25. – P. 100637.

129. Dubiniak A., Kulikov L., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. The hydrogenation of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural over platinum and palladium catalysts based on porous aromatic frameworks // *Applied Catalysis A: General*. – 2025. – Vol. 689. – P. 120025.
130. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Yu.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catalysis Communications*. – 2022. – Vol. 170. – Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation. – P. 106486.
131. Dubiniak A., Kulikov L., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. Metal-acid bifunctional catalysts based on porous aromatic frameworks for tandem alkylation-hydrogenation of phenolics with furanics // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2025. – Vol. 390. – P. 113594.
132. Yang D., Li W., Deng X., Chai Y., Wu G., Li L. Foam Ti Supported Pd Catalysts for the Selective Hydrogenation of Nitroaromatics // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2024. – Vol. 19. – No. 23.
133. Kulikov L.A., Terenina M.V., Kryazheva I.Yu., Karakhanov E.A. Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – No. 3. – P. 222-229.
134. Neese F. The ORCA program system // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2012. – Vol. 2. – No. 1. – P. 73-78.
135. Neese F. Software update: The ORCA program system – Version 5.0 // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2022. – Vol. 12. – No. 5.
136. de Saint Laumer J.-Y., Cicchetti E., Merle P., Egger J., Chaintreau A. Quantification in Gas Chromatography: Prediction of Flame Ionization Detector Response Factors from Combustion Enthalpies and Molecular Structures // *Analytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 82. – No. 15. – P. 6457-6462.
137. de Saint Laumer J., Leocata S., Tissot E., Baroux L., Kampf D.M., Merle P., Boschung A., Seyfried M., Chaintreau A. Prediction of response factors for gas chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites // *Journal of Separation Science*. – 2015. – Vol. 38. – No. 18. – P. 3209-3217.

138. Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – No. 35. – P. 13498.
139. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 357. – P. 176-184.
140. Vilian A.T.E., Puthiaraj P., Kwak C.H., Hwang S.-K., Huh Y.S., Ahn W.-S., Han Y.-K. Fabrication of Palladium Nanoparticles on Porous Aromatic Frameworks as a Sensing Platform to Detect Vanillin // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – No. 20. – P. 12740-12747.
141. Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks, Modified with Ethanolamino-Groups, for Hydrogenation of Alkynes, Alkenes and Dienes // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10. – No. 10. – P. 1106.
142. Yang J., Huang W., Liu Y., Zhou T. Enhancing the conversion of ethyl levulinate to γ -valerolactone over Ru/UiO-66 by introducing sulfonic groups into the framework // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – No. 30. – P. 16611-16618.
143. Toyao T., Fujiwaki M., Horiuchi Y., Matsuoka M. Application of an amino-functionalised metal–organic framework: an approach to a one-pot acid–base reaction // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – Application of an amino-functionalised metal–organic framework. – No. 44. – P. 21582.
144. Wang S., Hou S., Wu C., Zhao Y., Ma X. RuCl₃ anchored onto post-synthetic modification MIL-101(Cr)-NH₂ as heterogeneous catalyst for hydrogenation of CO₂ to formic acid // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – Vol. 30. – No. 2. – P. 398-402.
145. Cox P.A., Goodenough J.B., Taverer P.J., Telles D., Egdel R.G. The electronic structure of Bi_{2-x}GdxRu₂O₇ and RuO₂: A study by electron spectroscopy // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1986. – Vol. 62. – The electronic structure of Bi_{2-x}GdxRu₂O₇ and RuO₂. – No. 3. – P. 360-370.
146. Morgan D.J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – Vol. 47. – No. 11. – P. 1072-1079.

147. Jones D.R., Iqbal S., Miedziak P.J., Morgan D.J., Edwards J.K., He Q., Hutchings G.J. Selective Hydrogenation of Levulinic Acid Using Ru/C Catalysts Prepared by Sol-Immobilisation // *Topics in Catalysis*. – 2018. – Vol. 61. – No. 9-11. – P. 833-843.
148. Meng Z., Liu Y., Yang G., Cao Y., Wang H., Peng F., Liu P., Yu H. Electron-Rich Ruthenium on Nitrogen-Doped Carbons Promoting Levulinic Acid Hydrogenation to γ -Valerolactone: Effect of Metal-Support Interaction // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – No. 19. – P. 16501-16510.
149. Amine K., Mizuhata M., Oguro K., Takenaka H. Catalytic activity of platinum after exchange with surface active functional groups of carbon blacks // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1995. – Vol. 91. – No. 24. – P. 4451.
150. Chen X., Zhang L., Zhang B., Guo X., Mu X. Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C₃N₄ nanosheets catalysts in water // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – No. 1. – P. 28558.
151. Xin L., Yang F., Rasouli S., Qiu Y., Li Z.-F., Uzunoglu A., Sun C.-J., Liu Y., Ferreira P., Li W., Ren Y., Stanciu L.A., Xie J. Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 4. – P. 2642-2653.
152. Chen C.-W., Serizawa T., Akashi M. Preparation of Platinum Colloids on Polystyrene Nanospheres and Their Catalytic Properties in Hydrogenation // *Chemistry of Materials*. – 1999. – Vol. 11. – No. 5. – P. 1381-1389.
153. Cao L., Zhang G., Jiang S., Tang X., Qin X., Guo X., Shao Z., Yi B. Enhancing the Oxygen Reduction Reaction Performance by Modifying the Surface of Platinum Nanoparticles // *ChemElectroChem*. – 2016. – Vol. 3. – No. 2. – P. 309-317.
154. Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Vol. 517.
155. Zhang Y., Li H., Shi Z., Guo M., Hu Y., Zhou G. Total hydrogenation of furfural on Pd/COFs under mild conditions // *Molecular Catalysis*. – 2024. – Vol. 559. – P. 114101.

156. Xiong R., Zhao W., Wang Z., Zhang M. A sulfur-tolerant phosphorus doped Pd/C catalyst for hydrogenation of 4-nitrothioanisole // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 500. – P. 111332.
157. Lou Y., Ma J., Hu W., Dai Q., Wang L., Zhan W., Guo Y., Cao X.-M., Guo Y., Hu P., Lu G. Low-Temperature Methane Combustion over Pd/H-ZSM-5: Active Pd Sites with Specific Electronic Properties Modulated by Acidic Sites of H-ZSM-5 // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 12. – P. 8127-8139.
158. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of Lignin-Based Compounds over Ruthenium Catalysts Based on Sulfonated Porous Aromatic Frameworks // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – No. 23. – P. 4618.
159. Hengsawad T., Srimingkwanchai C., Butnark S., Resasco D.E., Jongpatiwut S. Effect of Metal–Acid Balance on Hydroprocessed Renewable Jet Fuel Synthesis from Hydrocracking and Hydroisomerization of Biohydrogenated Diesel over Pt-Supported Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57. – No. 5. – P. 1429-1440.
160. Baranenko V.I., Kirov V.S. Solubility of hydrogen in water in a broad temperature and pressure range // *Soviet Atomic Energy*. – 1989. – Vol. 66. – No. 1. – P. 30-34.
161. Yao Y., Wang Z., Zhao S., Wang D., Wu Z., Zhang M. A stable and effective Ru/polyethersulfone catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in aqueous solution // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 234. – P. 245-250.
162. Abdelrahman O.A., Heyden A., Bond J.Q. Analysis of Kinetics and Reaction Pathways in the Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid To Form γ -Valerolactone over Ru/C // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4. – No. 4. – P. 1171-1181.
163. Albani D., Li Q., Vilé G., Mitchell S., Almora-Barrios N., Witte P.T., López N., Pérez-Ramírez J. Interfacial acidity in ligand-modified ruthenium nanoparticles boosts the hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19. – No. 10. – P. 2361-2370.
164. Cao S., Monnier J.R., Williams C.T., Diao W., Regalbuto J.R. Rational nanoparticle synthesis to determine the effects of size, support, and K dopant on Ru activity for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone // *Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 326. – P. 69-81.

165. Mäkelä E., González Escobedo J., Lindblad M., Kåldström M., Meriö-Talvio H., Jiang H., Puurunen R., Karinen R. Hydrodeoxygenation of Levulinic Acid Dimers on a Zirconia-Supported Ruthenium Catalyst // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10. – No. 2. – P. 200.
166. Grilc M., Likozar B. Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligmerization over NiMo/Al₂O₃ catalyst to bio-based value-added chemicals: Modelling of mass transfer, thermodynamics and micro-kinetics // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 330. – P. 383-397.
167. Mironenko R.M., Talsi V.P., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Belskaya O.B. Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: effect of the support on the reaction routes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Vol. 126. – No. 2. – P. 811-827.
168. Куликов Л.А., Макеева Д.А., Дубиняк А.М., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Бикбаева А.Ф., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование фурфурола на рутениевых катализаторах на основе пористых ароматических каркасов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9 – No. 1. – С. 46-55.
169. Kulikov L.A., Makeeva D.A., Dubiniak A.M., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Egazar'yants S.V., Bikbaeva A.F., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrogenation of Furfural over Ruthenium Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 64. – No. 4. – P. 471-479.
170. Durndell L.J., Zou G., Shanguan W., Lee A.F., Wilson K. Structure-Reactivity Relations in Ruthenium Catalysed Furfural Hydrogenation // *ChemCatChem*. – 2019. – Vol. 11. – No. 16. – P. 3927-3932.
171. Pang S.H., Medlin J.W. Adsorption and Reaction of Furfural and Furfuryl Alcohol on Pd(111): Unique Reaction Pathways for Multifunctional Reagents // *ACS Catalysis*. – 2011. – Vol. 1. – No. 10. – P. 1272-1283.
172. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Talsi V.P., Likholobov V.A. Mechanism of Pd/C-catalyzed hydrogenation of furfural under hydrothermal conditions // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 389. – P. 721-734.

173. Antunes M.M., Lima S., Fernandes A., Ribeiro M.F., Chadwick D., Hellgardt K., Pillinger M., Valente A.A. One-pot hydrogen production and cascade reaction of furfural to bioproducts over bimetallic Pd-Ni TUD-1 type mesoporous catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 237. – P. 521-537.
174. Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., López Granados M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – No. 4. – P. 1144-1189.
175. Ordonsky V.V., J.C. Schouten, van der Schaaf J., Nijhuis T.A. Biphasic single-reactor process for dehydration of xylose and hydrogenation of produced furfural // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 451. – P. 6-13.
176. Li J., Xi Y., Qiao Y., Zhao Z., Liu J., Li F. Solvent Effects on Heterogeneous Catalysis for the Selective Hydrogenation // *ChemCatChem*. – 2024.
177. Pang S.H., Schoenbaum C.A., Schwartz D.K., Medlin J.W. Effects of Thiol Modifiers on the Kinetics of Furfural Hydrogenation over Pd Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4. – No. 9. – P. 3123-3131.
178. Wainwright M.S., Ahn T., Trimm D.L., Cant N.W. Solubility of hydrogen in alcohols and esters // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1987. – Vol. 32. – No. 1. – P. 22-24.
179. Wang C., Wang A., Yu Z., Wang Y., Sun Z., Kogan V.M., Liu Y.Y. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Pd/UiO-66 // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 148.
180. Li Z., Yang H., Feng S., Sun Q., Gao G., Jiang Z., Hu C. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol in isopropanol over hydrotalcite-derived nickel-based catalyst // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 482. – P. 149044.
181. Hu X., Kadarwati S., Song Y., Li C.Z. Simultaneous hydrogenation and acid-catalyzed conversion of the biomass-derived furans in solvents with distinct polarities // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – No. 6. – P. 4647-4656.
182. Jakob A., Grilc M., Teržan J., Likozar B. Solubility Temperature Dependence of Bio-Based Levulinic Acid, Furfural, and Hydroxymethylfurfural in Water, Nonpolar, Polar Aprotic and Protic Solvents // *Processes*. – 2021. – Vol. 9. – No. 6. – P. 924.

183. Gao X., Zhang W., Ruan Y., Zhang S., Wei S., Zhang Y., Liu P., Tian D., Dai Y., Yang Y. Aqueous-phase hydrogenative ring-rearrangement of biomass-derived furfural over Pd catalysts by tuning property of hydrotalcite support // *Molecular Catalysis*. – 2024. – Vol. 555. – P. 113870.
184. Hronec M., Fulajtarová K. Selective transformation of furfural to cyclopentanone // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 24. – P. 100-104.
185. Thongratkaew S., Kiatphuengporn S., Junkaew A., Kuboon S., Chanlek N., Seubsai A., Rungtaweeworanit B., Faungnawakij K. Solvent effects in integrated reaction-separation process of liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over CuAl₂O₄ catalysts // *Catalysis Communications*. – 2022. – Vol. 169. – P. 106468.
186. Gao X., Tian S., Jin Y., Wan X., Zhou C., Chen R., Dai Y., Yang Y. Bimetallic PtFe-Catalyzed Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol: Solvent Effect of Isopropanol and Hydrogen Activation // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – No. 33. – P. 12722-12730.
187. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A. Solvent effect on the rate and direction of furfural transformations during hydrogenation over the Pd/C catalyst // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – Vol. 71. – No. 1. – P. 64-69.
188. Dong M., Luan S., Wu Y., Zhang B., Liu Y., Liu H., Han B. Solvent-Modulated Multiple Active Hydrogen Species in Furfural Hydrogenation // *ACS Catalysis*. – 2024. – P. 9785-9796.
189. Zhao Z., Bababrik R., Xue W., Li Y., Briggs N.M., Nguyen D.-T., Nguyen U., Crossley S.P., Wang S., Wang B., Resasco D.E. Solvent-mediated charge separation drives alternative hydrogenation path of furanics in liquid water // *Nature Catalysis*. – 2019. – Vol. 2. – No. 5. – P. 431-436.
190. Xia X., Gao Y., Li P., Fu M., Zhu L., Li C., Li F. Direct and transfer hydrogenation of furfural over MOF-derived Pd-Cu@C catalysts // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 101. – No. 11. – P. 6482-6493.
191. Biradar N.S., Hengne A.A., Birajdar S.N., Swami R., Rode C.V. Tailoring the Product Distribution with Batch and Continuous Process Options in Catalytic Hydrogenation of Furfural // *Organic Process Research & Development*. – 2014. – Vol. 18. – No. 11. – P. 1434-1442.

192. Zhu Y., Zhao W., Zhang J., An Z., Ma X., Zhang Z., Jiang Y., Zheng L., Shu X., Song H., Xiang X., He J. Selective Activation of C–OH, C–O–C, or C=C in Furfuryl Alcohol by Engineered Pt Sites Supported on Layered Double Oxides // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – No. 15. – P. 8032-8041.
193. Tsatsos S., Ladas S., Kyriakou G. Electronic Properties and Reactivity of Furfural on a Model Pt(111) Catalytic Surface // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – No. 48. – P. 26268-26278.
194. Agote-Arán M., Alijani S., Coffano C., Villa A., Ferri D. Effect of Pt Particle Size and Phosphorous Addition on Furfural Hydrogenation Over Pt/Al₂O₃ // *Catalysis Letters*. – 2022. – Vol. 152. – No. 4. – P. 980-990.
195. Hronec M., Fulajtárova K., Mičušík M. Influence of furanic polymers on selectivity of furfural rearrangement to cyclopentanone // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 468. – P. 426-431.
196. MacIntosh K.L., Beaumont S.K. Nickel-Catalysed Vapour-Phase Hydrogenation of Furfural, Insights into Reactivity and Deactivation // *Topics in Catalysis*. – 2020. – Vol. 63. – No. 15-18. – P. 1446-1462.
197. Meng Q., Zang J., Zhang W., Qiu C., Zhao P., Zhang J., Wang T. Selective furanyl ring hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural at sub-ambient temperature via steric effect on decorated Pd surfaces // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48. – No. 70. – P. 27280-27288.
198. Silva W.R., Matsubara E.Y., Rosolen J.M., Donate P.M., Gunnella R. Pd catalysts supported on different hydrophilic or hydrophobic carbonaceous substrate for furfural and 5-(hydroxymethyl)-furfural hydrogenation in water // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 504. – P. 111496.
199. Tomishige K., Honda M., Sugimoto H., Liu L., Yabushita M., Nakagawa Y. Recent progress on catalyst development for ring-opening C–O hydrogenolysis of cyclic ethers in the production of biomass-derived chemicals // *Carbon Neutrality*. – 2024. – Vol. 3. – No. 1. – P. 17.
200. Luo J., Yun H., Mironenko A.V., Goulas K., Lee J.D., Monai M., Wang C., Vorotnikov V., Murray C.B., Vlachos D.G., Fornasiero P., Gorte R.J. Mechanisms for High Selectivity in the Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural over PtCo Nanocrystals // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 7. – P. 4095-4104.

201. He H., Yang J., Kang B., Lv M., Du E., Chen Z., Xie W., Huai L., Hu H., Chen C., Zhang J. Critical role of the support in the aqueous hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over Pt-based catalysts // *Fuel*. – 2024. – Vol. 372. – P. 132147.
202. Wang X., Zhang C., Jin B., Liang X., Wang Q., Zhao Z., Li Q. Pt–Carbon interaction-determined reaction pathway and selectivity for hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural over carbon supported Pt catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – Vol. 11. – No. 4. – P. 1298-1310.
203. Hellinger M., Carvalho H.W.P., Baier S., Wang D., Kleist W., Grunwaldt J.-D. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 490. – P. 181-192.
204. Yadav G.D., Pathre G.S. Selectivity Engineering of Cation-Exchange Resins over Inorganic Solid Acids in C-Alkylation of Guaiacol with Cyclohexene // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – Vol. 46. – No. 10. – P. 3119-3127.
205. Nie X., Liu X., Song C., Guo X. Brønsted acid-catalyzed tert-butylation of phenol, o-cresol and catechol: A comparative computational study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – Vol. 332. – No. 1-2. – P. 145-151.
206. Ghiaci M., Aghabarari B. Vapor-Phase Alkylation of Phenol with Tert-butyl Alcohol Catalyzed by H₃PO₄/MCM-41 // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2010. – Vol. 31. – No. 7. – P. 759-764.
207. Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 553. – P. 24-35.
208. Zhang J., Li D., Yuan H., Wang S., Chen Y. Advances on the catalytic hydrogenation of biomass-derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2021. – Vol. 49. – No. 12. – P. 1752-1766.
209. Song L., Nie G., Chen X., Wang H., Liu S., Yu H., Liu X., Yang G., Yu S. Insight into the competitiveness of C–C coupling reactions of 5-hydroxymethylfurfural with lignocellulosic compounds in one pot // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2024. – Vol. 137. – No. 4. – P. 1911-1925.

210. Liu Y., Baráth E., Shi H., Hu J., Camaioni D.M., Lercher J.A. Solvent-determined mechanistic pathways in zeolite-H-BEA-catalysed phenol alkylation // *Nature Catalysis*. – 2018. – Vol. 1. – No. 2. – P. 141-147.
211. Liu Y., Cheng G., Baráth E., Shi H., Lercher J.A. Alkylation of lignin-derived aromatic oxygenates with cyclic alcohols on acidic zeolites // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 281. – P. 119424.
212. Jiang X., Zhou J., Zhao J., Shen D. Catalytic conversion of guaiacol as a model compound for aromatic hydrocarbon production // *Biomass and Bioenergy*. – 2018. – Vol. 111. – P. 343-351.
213. Prabhudesai V.S., Yerrayya A., Gurralla L., Castaño P., Vinu R. Hydrodeoxygenation of mixtures of biomass-derived model compound oxygenates over Pt/HY catalysts // *Chemical Engineering Science*. – 2024. – Vol. 288. – P. 119800.
214. Zhao C., Camaioni D.M., Lercher J.A. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 288. – P. 92-103.
215. Yeboah I., Feng X., Rout K.R., Chen D. Versatile One-Pot Tandem Conversion of Biomass-Derived Light Oxygenates into High-Yield Jet Fuel Range Aromatics // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – Vol. 60. – No. 42. – P. 15095-15105.
216. Zhang Y., Pun S.H., Miao Q. The Scholl Reaction as a Powerful Tool for Synthesis of Curved Polycyclic Aromatics // *Chemical Reviews*. – 2022. – Vol. 122. – No. 18. – P. 14554-14593.
217. Weatherford-Pratt J.T., Smith J.A., Bloch J.M., Ericson M.N., Myers J.T., Westendorff K.S., Dickie D.A., Dean Harman W. The double protonation of dihapto-coordinated benzene complexes enables dearomatization using aromatic nucleophiles // *Nature Communications*. – 2023. – Vol. 14. – No. 1. – P. 3145.
218. Solcà N., Dopfer O. Protonation of aromatic molecules: competition between ring and oxygen protonation of phenol (Ph) revealed by IR spectra of $\text{PhH}^+ \cdots \text{Ar}^-$ // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 342. – No. 1-2. – P. 191-199.
219. Gondarry S., Mayer P.M. The Fate of Protonated Guaiacol and Its Derivatives in the Gas Phase // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – Vol. 126. – No. 48. – P. 9051-9058.

220. Zhao X., Li S., Hu Y., Zhang X., Chen L., Wang C., Ma L., Zhang Q. Synthesis of long chain alkanes via aldol condensation over modified chitosan catalyst and subsequent hydrodeoxygenation // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 428. – P. 131368.
221. Paniagua M., Cuevas F., Morales G., Melero J.A. Sulfonic Mesostructured SBA-15 Silicas for the Solvent-Free Production of Bio-Jet Fuel Precursors via Aldol Dimerization of Levulinic Acid // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – No. 17. – P. 5952-5962.
222. Malins K., Kampars V., Brinks J., Neibolte I., Murnieks R. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vols. 176-177. – P. 553-558.
223. Aliu E., Hart A., Wood J. Kinetics of Vanillin Hydrodeoxygenation Reaction in an Organic Solvent Using a Pd/C Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – No. 33. – P. 15162-15172.
224. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – No. 45. – P. 11623-11627.