

Сведения о выполненных работах и
полученных научных результатах в 2024 году
по проекту **«Разработка высокоэффективных каталитических систем
для восстановительной конверсии 5-гидроксиметилфурфурола
в ценные соединения»**,
поддержанному Российским научным фондом
Соглашение № 23-23-00173

Руководитель: канд. хим. наук Харламова Тамара Сергеевна

На втором году выполнение проекта было направлено на исследование UiO-67(bipy) материалов, разработку подходов к синтезу PdAu катализаторов на основе UiO-66-NH₂ и UiO-67(bipy), изучение взаимосвязи их состава, структуры и каталитических свойств в гидрировании ГМФ, а также на изучение стабильности и детализацию маршрутов превращения ГМФ для исследуемых в проекте наиболее перспективных образцов.

С использованием РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ИК и КР спектроскопии исследованы структурные особенности UiO-67(bipy) образцов с разным содержанием bipy линкеров. Показано, что количество bipy линкеров в UiO-67(bipy) можно контролировать по характерным полосам поглощения в ИК спектрах (1367, 1477 см⁻¹). По данным РФА установлено, что увеличение доли bipy линкеров сопровождается уменьшением параметра кристаллической решетки UiO-67. По данным низкотемпературной адсорбции N₂, введение bipy линкеров не оказывает существенного влияния на пористую структуру UiO-67 материалов, которая в большей степени зависит от кристалличности МОКП. Исследованы адсорбционные свойства UiO-67(bipy) и UiO-66-NH₂ материалов по отношению к предшественникам Pd и/или Au в водных растворах. Показано, что свойства немодифицированных МОКП определяются функциональными группами кластеров Zr₆O₄(OH)₄, в то время как введение пиридиновых центров в UiO-67 или NH₂- групп в UiO-66 способствует значительному увеличению адсорбционных характеристик UiO-67(bipy) и UiO-66-NH₂ материалов по отношению к [PdCl₄]²⁻ и [AuCl₄]⁻.

Приготовлены с использованием метода нанесения восстановительным осаждением и исследованы комплексом методов Pd, Au и PdAu катализаторы на основе UiO-66-NH₂-X и UiO-67(bipy)-X с разным содержанием N-содержащих линкеров (X = 0, 50 и 100), в том числе 2 серии монометаллических образцов Pd/UiO-67(bipy)-X и Au/UiO-66-NH₂-X и 3 серии биметаллических образцов (100-x)Pd_xAu/UiO-66-X (x = 0, 25, 50, 75, 100 масс.%). Каталитические свойства полученных материалов исследованы в реакции гидрирования ГМФ при 160 С, 15 атм H₂, HMF 0.05 моль/л, HMF/металл = 100.

Для PdAu и Au образцов на основе UiO-66-NH₂ методами РФА, низкотемпературной адсорбции N₂, ИК и КР спектроскопии показано, что структура UiO-66 в них сохраняется. По данным РФА и УФ-вид спектроскопии, во всех образцах Au/UiO-66-NH₂-X (X = 0, 50, 100) формируются относительно крупные

НЧ Au (21-29 нм), что обусловлено легкостью *in situ* восстановления и агрегации образующихся частиц золота. Все образцы Au/UiO-66-NH₂-X независимо от содержания в них NH₂-групп показали невысокую каталитическую активность (конверсия ГМФ ~30 % за 1.5 ч) с образованием ДГМФ (селективность 70–80 %) в качестве основного продукта, что связано с низкой дисперсностью Au в них и невысокой гидрирующей способностью золота.

В случае биметаллических образцов (100-x)Pd_xAu/UiO-66-NH₂-50 и 50Pd50Au/UiO-66-NH₂-0 установлено образование твердого раствора AuPd. В то же время для образца 50Pd50Au/UiO-66-NH₂-100 наблюдается образование индивидуальных крупных НЧ Au и дисперсных НЧ Pd. Несмотря на присутствие в образцах (100-x)Pd_xAu/UiO-66-NH₂-X крупных металлических НЧ, идентифицируемых РФА, изменение текстурных характеристик образцов по сравнению с UiO-66-NH₂-X указывает на формирование частиц в пористом пространстве МОКП. Результаты исследования каталитических свойств образцов 100-xPd_xAu/UiO-66-NH₂-50 показали, что Pd-содержащие катализаторы обладают высокой активностью, постепенно уменьшающейся с увеличением содержания Au. При этом их селективность по различным целевым продуктам зависит от соотношения Pd:Au в катализаторе. Для образцов с Pd:Au = 100:1 и 75:25 наблюдался относительно высокий выход МФС (18-20% за 0.5 ч) наряду с высокими выходами ДГМТГФ (37-45 %), ДГМФ (17-18 %) и продуктов глубокого гидрирования (11-15 %), в то время как для образцов с Pd:Au = 50:50 и 25:75 образование МФС и продуктов глубокого гидрирования не наблюдали.

Для образцов Pd/UiO-67(bipy)-X на основе данных РФА и низкотемпературной адсорбции азота установлена аморфизация МОКП, что связано с относительно низкой стабильностью UiO-67 в условиях их приготовления. Образцы не проявили заметную каталитическую активность вследствие инкапсуляции частиц Pd внутри полученного аморфного материала на основе UiO-67.

Для наиболее перспективных образцов серии (100-x)Pd_xCu/U-NH₂-50 исследовано изменение структурных характеристик после каталитической реакции с помощью РФА и низкотемпературной адсорбции N₂, а также детализированы основные направления протекания процесса восстановления ГМФ. Установлено, что в условиях реакционной среды происходит агломерация металлических частиц/кластеров в порах МОКП без разрушения его структуры. Результаты исследования стабильности образцов в последовательных циклах показали снижение их активности в первых циклах на 4–9%, что сопровождалось увеличением выхода ДГМФ. В последующих циклах никаких изменений не происходило. В целом, полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой стабильности исследуемых образцов после достижения ими стационарного состояния, связанного с агломерацией металлических частиц в пористом пространстве МОКП. Показано, что основным путем превращений НМФ на образцах (100-x)Pd_xCu/U-NH₂-50 является гидрирование по альдегидной группе с образованием ДГМФ и последующее его гидрирование до ДГТФГФ. Причем, если для образцов Pd/UiO-66-NH₂-50 и 83Pd17Cu/UiO-66-NH₂-50 основным продуктом является ДГМТГФ и наблюдается

большой вклад продуктов глубокого гидрирования, то для образца $^{62}\text{Pd}^{38}\text{Cu}/\text{UiO}-66\text{-NH}_2\text{-50}$ при сохранении высокой активности основным продуктом является ДГМФ, а продукты глубокого гидрирования не наблюдаются. На основе исследования превращений ГМФ и интермедиатов МФ и ДГМФ, для образца $^{62}\text{Pd}^{38}\text{Cu}/\text{UiO}-66\text{-NH}_2\text{-50}$ показано, что превращение ГМФ протекает параллельно по альдегидной (k_1) и гидроксильной (k_2) группам с суммарной константой скорости $k = k_1 + k_2 = 1.8 \text{ с}^{-1}$, $k_1/k_2 = 5.3$. Последующее превращение образующегося МФ в МФС происходит с высокой скоростью ($k_3 = 2.8 \text{ с}^{-1}$), в то время как превращение параллельно образующегося ДГМФ затруднено ($k_4 = 0.41 \text{ с}^{-1}$).

По результатам реализации проекта опубликованы две статьи, подготовлены и представлены доклады на 2-х научных конференциях: XII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-XII), июнь 24–28, 2024, Владимир, Россия; VIII International School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry», 30 сентября–3 октября, 2024, Томск, Россия.