

Сведения о выполненных работах и
полученных научных результатах в 2023 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

Реализация проекта направлена на формирование исследовательской команды и развитие новой для нее научной тематики. На первом году выполнение проекта было направлено на разработку подходов к синтезу PdCu, Pd, Cu материалов на основе УНМ и металлоорганических каркасных полимеров (МОКП), в частности со структурой UiO-66, с различным содержанием азотных центров (аминогрупп, пиридиновых центров и т.д.), постановку методик каталитического эксперимента, а также изучение для полученных материалов взаимосвязи их состава, структуры, строения и каталитических свойств в каскадных реакциях восстановительной конверсии HMF до DHMF, DHMTHF и DMF.

Синтезированы пористые координационные полимеры NH₂-UiO-66 с различным содержанием аминотерефталатных линкеров. Структура полученных материалов и их функциональные свойства были подробно изучены методами, РФА, СЭМ, ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии, электрофоретического светорассеяния, низкотемпературной адсорбции азота и адсорбции кислот из водных растворов. Изучены их адсорбционные свойства по отношению к предшественникам Pd и Cu, в частности Cu(NO₃)₂, CuCl₂, H₂PdCl₄, используемым для приготовления нанесенных PdCu катализаторов.

Приготовлены и исследованы комплексом методов, в том числе РФА, УФ-видимой спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, РФЛА, две серии модельных моно- и биметаллических образцов (100-х)Cu_xPd/УНМ (x = 0, 28, 35.6, 50, 62.4, 83.2, 100 масс.%) и (100-х)Cu_xPd/N-УНМ (x = 62.4, 83.2, 100 масс.%) с использованием коллоидов, полученных импульсной лазерной абляцией (ИЛА), а также несколько серий монометаллических и биметаллических (100-х)Cu_xPd/NH₂-UiO-66-X катализаторов с разным содержанием аминотерефталатных линкеров (X = 0, 50, 100) и соотношением металлов (x = 0, 28, 35.6, 50, 62.4, 83.2, 100 масс.%). Каталитические свойства полученных материалов на основе УНМ и NH₂-UiO-66 носителей были исследованы в каскадных реакциях восстановительной конверсии HMF в установленных оптимальных условиях эксперимента (температура 160 С, давление водорода 15 атм, концентрация HMF 0.05 моль/л, мольное отношение HMF/катализатор(в расчете на металл) = 100 для катализаторов на основе NH₂-UiO-66 и 65 для катализаторов на основе УНМ).

Показано, что NH₂-модифицирование UiO-66 не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру МОКП. В то же время установлено,

что NH₂-модифицирование UiO-66 сопровождается изменением пористой структуры, оптических и основных/электронодонорных свойств МОПК. Изменения в распределении микропор по размерам, наблюдаемое по данным низкотемпературной адсорбции азота с увеличением доли аминогрупп в МОКП, были связаны с ограниченным вращением аминотерефталатных линкеров и их преимущественной ориентацией, по крайней мере, при -196 °С. По данным исследования кислотно-основных и адсорбционных свойств материалов показано, что NH₂-группы в UiO-66-NH₂ проявляют слабые основные/электронодонорные свойства, что ограничивает адсорбцию прекурсоров в катионной форме с их участием. При этом количество NH₂-групп в UiO-66-NH₂-X может влиять на сорбционную емкость и силу адсорбционного взаимодействия вследствие реализации многоцентровой адсорбции. Электростатическое взаимодействие между анионами, например PdCl₄⁻, и катионами NH₃⁺ более эффективно, чем координационное взаимодействие между NH₂-группами и катионами металлов, например Cu²⁺, в растворе. Полученные результаты позволили найти подходы к целенаправленному конструированию катализаторов металл/UiO-66-NH₂.

Образцы (100-х)Cu_xPd/УНМ и (100-х)Cu_xPd/N-УНМ, полученные с использованием зольей металлов, приготовленных ИЛА, характеризуются относительно низкой дисперсностью металлических частиц, определяемой дисперсностью частиц в используемом золе. Для данных образцов установлено образование гидроксида палладия в монометаллических палладиевых образцах, металлической меди в монометаллических медных образцах и преимущественное образование метастабильной при обычных условиях фазы α – твердых растворов с ГЦК структурой – в биметаллических образцах, что обусловлено неравновесными условиями получения частиц методом ИЛА. Результаты каталитических исследований (100-х)Cu_xPd/УНМ образцов в реакциях восстановительной конверсии НМФ показали, что с увеличением содержания палладия (х) в образцах увеличивается активность катализаторов. Активность Pd/УНМ на порядок выше активности Cu/УНМ, однако, при этом на Pd/УНМ образуется целый спектр продуктов. Для сплавных катализаторов с низким (27-38 масс.%) содержанием меди наблюдается существенное увеличение селективности катализаторов по сравнению с палладиевым образцом. При этом в зависимости от содержания меди селективность увеличивается в сторону преимущественного (>90%) образования DMF для 37.6Cu62.4Pd/УНМ или DHMF для 37.6Cu62.4Pd/УНМ образца. Использование в качестве носителя N-УНМ способствует существенному увеличению активности (100-х)Cu_xPd/N-УНМ катализаторов, а использование сплавных (100-х)Cu_xPd частиц позволяет наряду с увеличением конверсии НМФ существенно повысить селективность по одному из целевых продуктов в зависимости от количества меди в CuPd сплаве.

Для катализаторов на основе NH₂-UiO-66 с разным содержанием аминотерефталатных линкеров установлено преимущественное формирование металлических частиц/кластеров в пористом пространстве носителя, что обусловлено стабилизацией предшественника металла в пористом пространстве NH₂-UiO-66. Согласно РФА, формирование металлической частицы в пористом пространстве

носителя сопровождается в случае немодифицированного UiO-66 расширением решетки, а то время как в случае NH₂-UiO-66 наблюдается сжатие решетки МОКП, что было связано с взаимодействием аминогрупп линкеров с частицами/кластерами металла в поре. Результаты каталитических исследований палладий содержащих образцов на основе NH₂-UiO-66 с разным содержанием аминотерефталатных линкеров свидетельствуют о их высокой каталитической активности, обусловленной высокой дисперсностью металлических частиц в них. В то же время монометаллические образцы, содержащие медь в качестве активного компонента, в особенности системы на основе NH₂-UiO-66 с содержанием аминотерефталатных линкеров 50 и 100 %, показали низкую каталитическую активность. Характерной особенностью катализаторов на основе UiO-66, независимо от наличия аминогрупп в МОКП и состава активного компонента, является образование в качестве основных продуктов DHMF и DHMTNF. Это может быть связано со стерическими эффектами при протекании реакции гидрирования HMF в пористом пространстве UiO-66, а также возможным образованием индивидуальных частиц/кластеров меди и палладия в биметаллических образцах, что требует уточнения.

По результатам исследования пористых координационных полимеров NH₂-UiO-66 с различным содержанием аминотерефталатных линкеров была опубликована статья: Timofeev K.L., Kulinich S.A., Kharlamova T.S. NH₂-Modified UiO-66: Structural Characteristics and Functional Properties, *Molecules*, 2023, 28(9), 3916. (Издание входит во второй квартиль (Q2), индексируется базами данных WOS, Scopus, RSCI, РИНЦ).

Результаты исследований были представлены на двух научных конференциях:

VII Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, Россия, 16-18 мая 2023; The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8)/ 8-й Азиатский симпозиум по современным материалам (ASAM-8), Новосибирск, Россия, Июль 3-7, 2023.