

## ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ Ru И Pd КАТАЛИЗАТОРОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОКСИДА КРЕМНИЯ

© М. П. Бороноев, И. И. Шакиров, Е. А. Ролдугина, Ю. С. Кардашева, С. В. Кардашев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в Редакцию 1 ноября 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*Синтезированы катализаторы на основе наночастиц Ru и Pd, нанесенных на мезопористые гибридные материалы, состоящие из мезопористых фенолформальдегидных полимеров и оксида кремния. Катализаторы испытаны в гидрировании фурфурола при температурах 150–250°C и давлении водорода 3 МПа. Установлено, что при гидрировании фурфурола в присутствии Pd катализатора выход тетрагидрофурфурилового спирта составлял 99% при проведении реакции в этаноле, в то время как Ru катализатор проявлял высокую селективность по циклопентанону (80%) при гидрировании фурфурола в воде. Показано, что гибридные катализаторы обладают более высокой активностью по сравнению с полимерными аналогами.*

Ключевые слова: мезопористый полимер; оксид кремния; палладий; рутений; фурфурол; гидрирование; фенолформальдегидные полимеры; гибридные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044461823110038; EDN: DQQZXI

Использование возобновляемого сырья может способствовать снижению скорости истощения ископаемых ресурсов [1]. Возобновляемая лигноцеллюлозная биомасса, состоящая из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, является альтернативным ресурсом для получения топлив и нефтехимических продуктов. При кислотно-катализируемом гидролизе сахаров C5 (продуктов первичной переработки гемицеллюлозы) образуется фурфурол, который может служить сырьем для производства топлив и широкого ряда химических продуктов [2, 3].

Большую часть производимого фурфурола (60%) гидрируют до фурфурилового спирта, который применяется в полимерной промышленности для получения устойчивых к коррозии и воздействию растворителей смол [4, 5]. Путем селективного гидрирования

фурфурола можно получать другие ценные вещества, например тетрагидрофурфуриловый спирт [6], который применяется в качестве растворителя из-за его низкой токсичности и высокой стабильности, а также используется в синтезе 1,2-пентандиола — мономера для производства полиэфиров [7], или циклопентанон (используется для производства ароматизаторов, гербицидов, растворителей и лекарственных препаратов [8]). Следует отметить, что в процессах гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт и синтеза циклопентанона используются медно-хромитовые катализаторы и гидроксид бария, что неблагоприятно влияет на состояние окружающей среды [2, 9].

При получении фурфуролсодержащей фракции из полисахаридной биомассы используется вода — «зеленый» растворитель. С точки зрения снижения

нагрузки на окружающую среду ее замена на другой растворитель для дальнейшей переработки фурфурола нерациональна. Однако ввиду того, что большинство органических субстратов обладают невысокой растворимостью в воде, использование воды в качестве растворителя может приводить к снижению каталитической активности вследствие агрегации катализаторов и затруднению доступа субстратов к каталитическим центрам. Поэтому важной технологической задачей является разработка катализаторов, позволяющих перерабатывать фурфурол в необходимые продукты с высокой селективностью в водной среде, без замены растворителя.

Одним из факторов, определяющих активность и селективность катализатора, является скорость диффузии реагентов и продуктов к каталитическим центрам (от каталитических центров), которая зависит от смачиваемости поверхности катализаторов [10]. Изменение смачиваемости возможно путем модификации поверхности — увеличения/уменьшения степени ее гидрофильности. При проведении процессов в водных средах для облегчения массопереноса органических соединений используются катализаторы на основе носителей, обладающих амфифильными свойствами [11, 12]. Нанесение гидрофильного слоя на внешнюю поверхность каталитической системы улучшает дисперсию катализаторов в водных средах, в то время как гидрофобность внутренних полостей материала улучшает массоперенос реагентов. Увеличение каталитической активности в процессе гидрирования  $\alpha$ -пинена в водной среде при применении амфифильного носителя показано в работе [13] на примере мезопористого двухслойного материала, внутренний слой которого представляет собой гидрофобный углеродный материал, внешний слой — гидрофильный оксид кремния.

Ранее было показано, что катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер проявляют высокую активность в гидрировании продуктов первичной переработки биомассы [14]. Мезопористые полимерные наносферы характеризуются высокой удельной площадью поверхности, упорядоченной системой пор и гидрофобными свойствами. Их модификация гидрофильным мезопористым оксидом кремния может способствовать увеличению активности катализаторов на их основе в процессах гидрирования. Использование полиэтиленimina (PEI) в качестве связующего компонента между двумя материалами дополнительно стабилизирует закрепленные наночастицы металлов [15].

Цель работы — оценка возможности использования Ru и Pd катализаторов, иммобилизованных на

гибридных материалах, состоящих из мезопористых фенолформальдегидных полимеров и оксида кремния, в процессе гидрирования фурфурола.

### Экспериментальная часть

В работе использованы: триблок-сополимер плюроник F127 ( $M_n = 12\,600$ , EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub>, кат. номер 9003-11-6, Sigma-Aldrich); плюроник P123 ( $M_n = 5800$ , EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>, кат. номер 435465, Sigma-Aldrich); фенол (ч., ООО ТД «Химмед»); формальдегид (37%-ный водный раствор, кат. номер 50-00-0, Sigma-Aldrich); HCl (х.ч., ООО «Иреа 2000»); RuCl<sub>3</sub> (47.8%, ОАО «Аурат»); NaBH<sub>4</sub> (98%, кат. номер 16940-66-2, Acros Organics); ацетат палладия (98%, кат. номер 98 3375-31-3, Sigma-Aldrich); хлорметилметиловый эфир (техн., кат. номер 100331, Sigma-Aldrich); 1,2,4-триметилбензол (98%, кат. номер 95-63-6, TCI); полиэтиленимин разветвленный ( $M_w \sim 800$ , кат. номер 408719, Sigma-Aldrich); фурфурол (99%, кат. номер 98-01-1, Sigma-Aldrich), метанол (х.ч., кат. номер КА-ВО499080, ООО ТД «Химмед»). В качестве растворителей использовали: этанол (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»), ацетон (х.ч., ООО «Реахим»), метилен хлористый (ч., ООО «Реахим»). Фурфурол перед использованием в каталитических экспериментах перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции, кипящей при 50–52°C.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен при помощи микроскопа JEM-2100 (Jeol) (увеличение от 50 до 1 500 000, разрешение изображения 0.19 нм при 200 кВ) с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F (Jeol). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ. Изотермы адсорбции–десорбции азота были получены при  $T = 77$  К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы дегазировали в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 120°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений ( $P/P_0$ ) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам определяли исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Количественный анализ содержания металла в катализаторах осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрофотометре IRIS Interpid II XDL (Thermo Electron Corp.)

с радиальным и аксиальным наблюдением при длине волны 245.5 нм. Анализ методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями был выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific). ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup> с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45°. Идентификацию продуктов в реакционных пробах проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Pegasus GC-HRT+4D-CF (Leco), снабженном времяпролетным масс-спектрометром и пламенно-ионизационным детектором. Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования фурфурола был использован газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО «Мета-Хром») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры: 25 м × 0.25 мм). Условия анализа: температура колонки 235°C, температура детектора 300°C, температура инжектора 300°C, газ-носитель — гелий. Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению площадей хроматографических пиков, относящихся к субстрату и продуктам. Селективность определяли как отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего субстрата.

Наносферический мезопористый полимер (Nanospherical Mesoporous Polymer, NSMP) получали по методике [16]. Для направленного синтеза гибридного материала на основе мезопористого оксида кремния и упорядоченных фенолформальдегидных полимерных наносфер NSMP-PEI-SiO<sub>2</sub> полимер NSMP был поэтапно модифицирован в следующем порядке: 1) хлорметилирование; 2) пропитка полимера 1,3,5-триметилбензолом; 3) модификация полиэтиленимином; 4) модификация (3-глицидоксипропил)-триметоксисиланом. На первом этапе мезопористый полимер (1.0 г) был модифицирован хлорметильными группами кипячением в хлорметилметиловом эфире (10 мл) в присутствии безводного AlCl<sub>3</sub> (5.0 г) в течение 12 ч. На втором этапе промытый дистиллированной водой (аппарат для дистилляции воды Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG) и этанолом и высушенный полимер NSMP-CH<sub>2</sub>Cl (1.0 г) выдерживали в 10 мл 1,3,5-триметилбензола для закрытия пор материала. Блокировка упорядоченных каналов полимера 1,3,5-триметилбензолом позволяла проводить в большей степени модификацию внешней поверхности материала. На третьем этапе полимер выдерживали при перемешивании в избытке поли-

этиленимином (20 мл) при 80°C в течение 8 ч для нуклеофильного замещения хлора на аминогруппы по SN<sub>2</sub> механизму. Полученный материал NSMP-PEI отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при 80°C. На четвертом этапе к суспензии 0.975 г модифицированного полиэтиленимином полимера в 5 мл этанола по каплям добавляли (3-глицидоксипропил)триметоксисилан в количестве 1 моль эпоксидных групп на 2 моля концевых аминогрупп модифицированного полимера (364 мкл). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 70°C. Полученный модифицированный (3-глицидоксипропил)триметоксисиланом полимер выдерживали при перемешивании в растворе пльороника P123 (0.08 г) в 4.2 мл воды и 26 мкл HCl при 50°C в течение 3 ч. К полученной суспензии добавляли 0.46 мл тетраэтоксисилана и 110 мкл HCl и перемешивали в течение 1 ч. Далее полученную смесь постепенно упаривали при температурах от 60 до 110°C. Для удаления пльороника P123 материал суспензировали в 50 мл водно-этанольного раствора (50 об%) и кипятили в течение 12 ч. Синтезированный гибридный материал NSMP-PEI-SiO<sub>2</sub> промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, сушили на воздухе при 90°C. Нанесение наночастиц металлов проводили по методике [17].

Каталитические эксперименты по гидрированию фурфурола проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой и стеклянной пробиркой-вкладышем. В стеклянный вкладыш помещали рассчитанное количество субстрата, растертого в порошок катализатора, растворителя и якорь магнитной мешалки. Автоклав герметично закрывали, заполняли водородом (марка А, АО «МГПЗ») до давления 3.0 МПа и выдерживали при заданной температуре и перемешивании со скоростью 1000 об·мин<sup>-1</sup> в течение заданного времени. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

## Обсуждение результатов

Успешная модификация полимера хлорметилметиловым эфиром и полиэтиленимином подтверждена элементным анализом и ИК-спектроскопией. Содержание хлора в образце NSMP-CH<sub>2</sub>Cl составляло 0.6 мас%, содержание азота в образце NSMP-PEI — 4.6 мас%. На ИК-спектрах функционализированных материалов наблюдались сигнала-

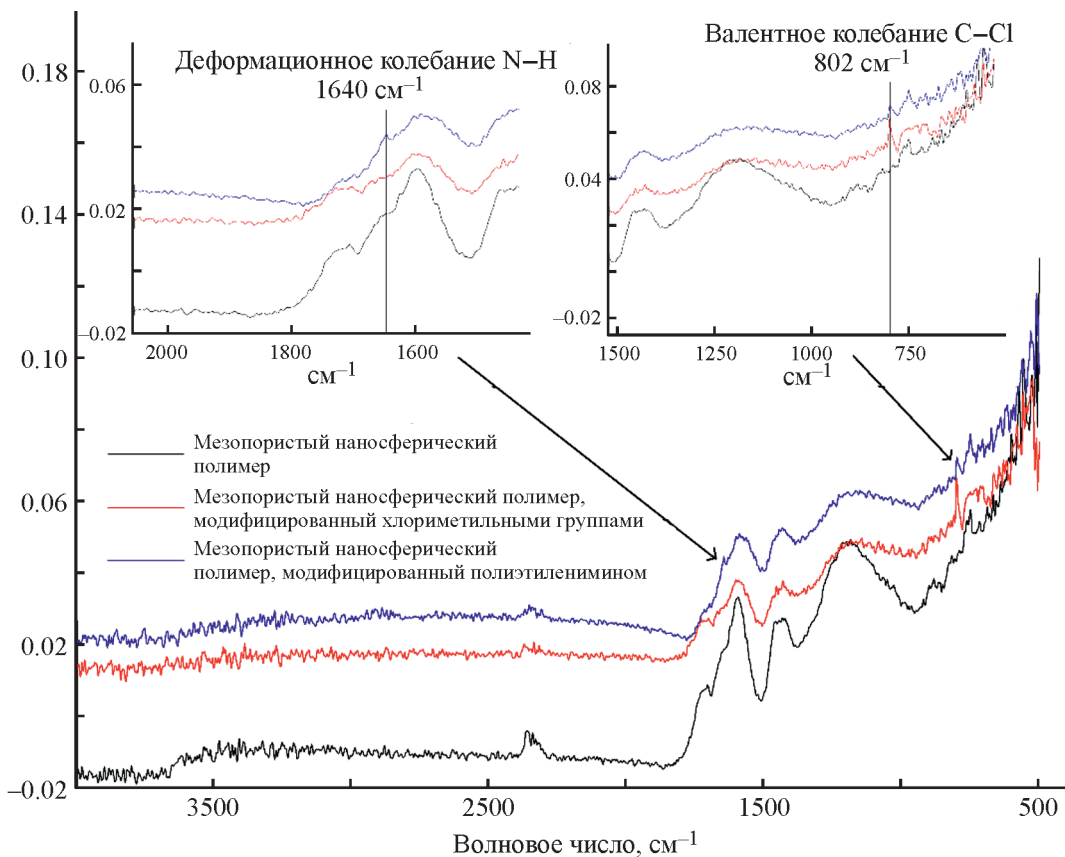


Рис. 1. ИК-спектры мезопористых наносферических полимеров.

лы, характерные для колебаний C—Cl- ( $802\text{ см}^{-1}$ ) и N—H-связей ( $1640\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1).\*

Текстурные характеристики образцов исследованы методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (см. таблицу). Установлено, что полимерный материал NSMP характеризуется изотермой адсорбции, свойственной мезопористым полимерам (рис. 2, а). Удельная площадь поверхности и объем пор составляли  $490\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  и  $0.19\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ , диаметр пор имел узкое распределение и составлял 4 нм. Модификация полимера разветвленным полиэтиленимином с получением образца NSMP–PEI сопровождалась значительным уменьшением площади поверхности до  $14\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ , объем пор при этом составил  $0.002\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ . Снижение удельной площади поверхности и объема пор свидетельствует о блокировке пор пришитым полиэтиленимином, что способствует модификации именно внешней поверхности материала (3-глицидоксипропил)триметоксисиланом и дальнейшей сшивке с оксидом кремния. Площадь поверхности матери-

ала NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> составляла  $98\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ , диаметр пор 6.9 нм, изотерма характеризовалась ступенчатой формой, что предполагает послойное заполнение пор азотом. Это наряду с широким распределением пор по размерам от 3 до 15 нм свидетельствует об иерархической структуре материала (рис. 2, в). Дополнительный гистерезис в области высоких относительных давлений  $P/P_0 = 0.9–0.98$  свидетельствует о наличии макропор — полостей между частицами носителя [18].

Микрофотографии полимерного носителя NSMP демонстрируют однородную сферическую структуру частиц полимера со средним диаметром 330 нм. Структура материала характеризуется мезопористыми каналами диаметром 5–6 нм (рис. 3). На микрофотографиях гибридного материала NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> наблюдается небольшое количество отдельных частиц углеродного носителя и композитный материал, состоящий из мезопористого оксида кремния на сферических частицах полимерного носителя (рис. 4, б). Наличие сигналов C и Si в энергодисперсионном спектре образца подтверждает композитный состав материала. Таким образом, сферические частицы полимерного носителя, модифицированного разветвлен-

\* ИК-спектры основных классов органических соединений: Справ. / Под ред. Б. Н. Тарасевича. М.: МГУ, 2012. С. 28–38.

Текстурные характеристики мезопористых носителей

| Образец  | Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> | Объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> | Диаметр пор, нм |
|--|---|---|-----------------|
| Мезопористый наносферический полимер   | 490   | 0.19  | 4.1             |
| Мезопористый наносферический полимер, модифицированный полиэтиленимином              | 14  | 0.002                                       | 46.9            |
| Мезопористый гибридный материал на основе наносферического полимера и оксида кремния | 98  | 0.20  | 6.9             |

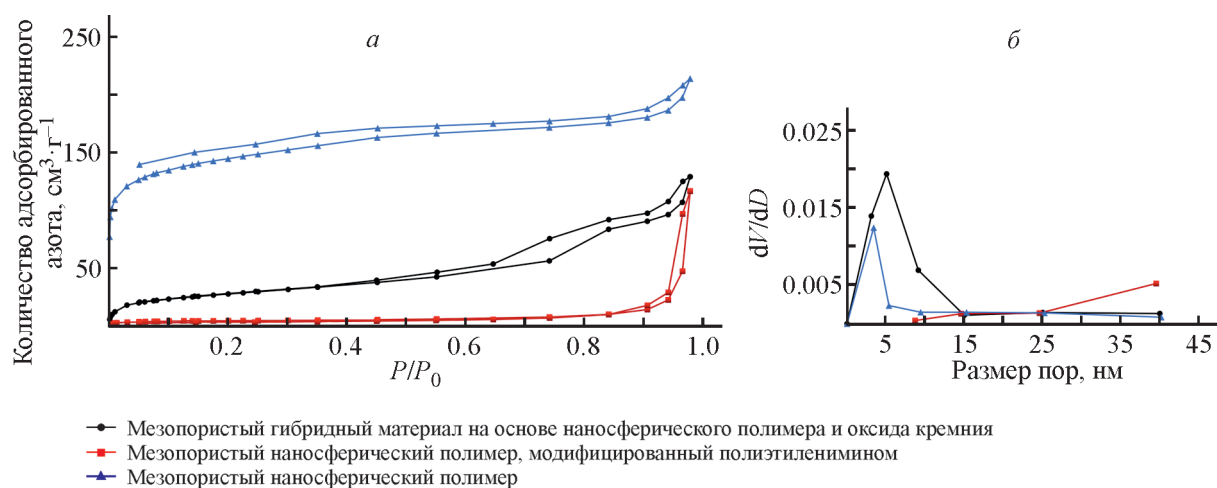


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) мезопористых наносферических полимеров.

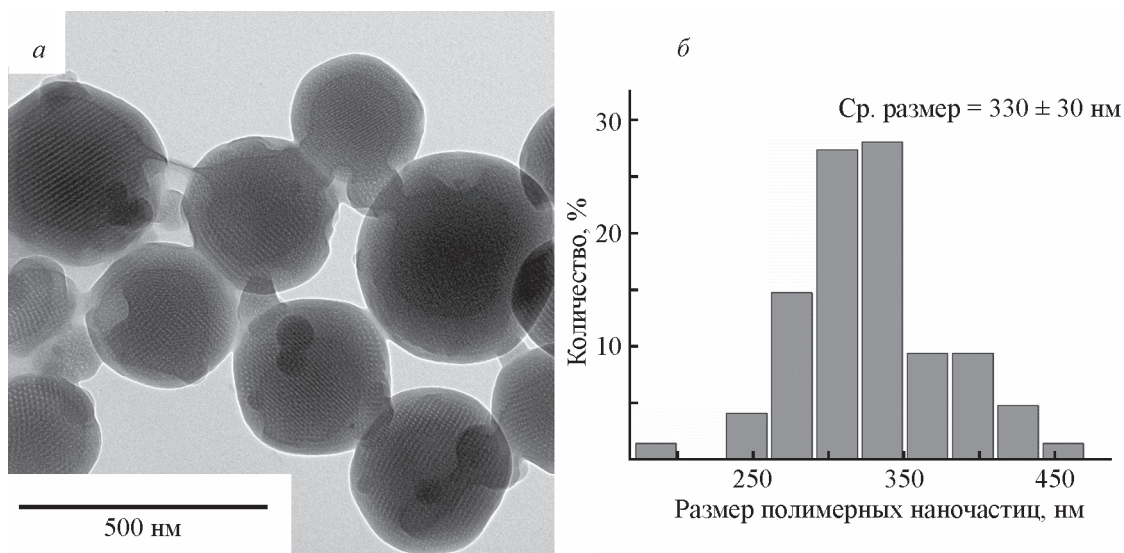


Рис. 3. Микрофотография образца (а) и распределение полимерных сферических частиц по размерам (б) мезопористого наносферического полимера.

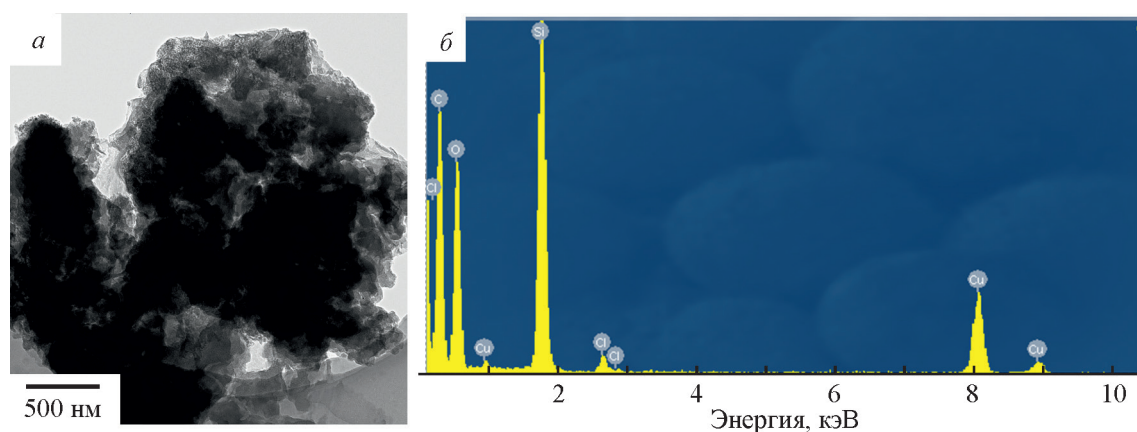


Рис. 4. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) мезопористого гибридного материала на основе наносферического полимера и оксида кремния.

ным полиэтиленимином, преимущественно сшиты с мезопористым оксидом кремния.

Содержание Ru и Pd, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в катализаторах было одинаковым и составляло по 1.9 мас%. Согласно данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, катализатор Pd–NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> представляет собой наночастицы Pd со средним размером 2.9 нм, распределенные по поверхности гибридного носителя, при этом на стыке материалов различной природы наблюдается большее количество наночастиц и агрегатов наночастиц Pd, что может быть связано с высокой концентрацией аминогрупп пришитого полиэтиленимином в этой области (рис. 5). Катализатор Ru–NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> характеризовался равномерным распределением по объему носителя наночастиц Ru со средним размером 1.7 нм.

Установлено, что при проведении процесса гидрирования фурфурола в водной среде в присутствии катализатора Ru–NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> основными продуктами реакции являлись циклопентанон и фурфуроловый спирт (рис. 6, а). Гидрирование фурфурола с конверсией 65% и высокой селективностью по фурфуроловому спирту (92%) проходило при 150°C. Повышение температуры до 170°C приводило к увеличению конверсии до 80%, при этом селективность по фурфуроловому спирту снижалась до 55% с ростом селективности по циклопентанону до 36%. Следует отметить, что в присутствии катализатора Ru–NSMP при проведении реакции при 170°C основным продуктом являлся фурфуроловый спирт (86.5%), что свидетельствует о меньшей активности полимерного катализатора по сравнению с гибридным (рис. 6). При дальнейшем повышении темпера-

туры достигалась полная конверсия субстрата, происходил резкий рост селективности по циклопентанону с максимумом при 200°C (80%). Проведение реакции при температурах выше 220°C характеризовалось образованием циклопентанола (до 26.5%).

В случае катализатора Pd–NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> конверсия фурфурола была количественной уже при проведении реакции при 150°C, и в продуктах обнаруживалось значительное количество продукта гидрирования фуранового кольца — тетрагидрофурфурилового спирта (40%) (рис. 6, б). Количество образующегося тетрагидрофурфурилового спирта (62%) с ростом температуры растет, однако при дальнейшем повышении температуры его доля снижается до 30%, в то время как суммарная селективность по циклопентанону и циклопентанолу возрастает до 64%. Гидрирование фурфурола в присутствии катализатора Pd–NSMP при 170°C протекало преимущественно до циклопентанона (53%) и фурфуролового спирта (26%) с конверсией 88%, что свидетельствует о более низкой каталитической активности по сравнению с гибридным катализатором Pd–NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub>.

Поскольку спирты могут являться донорами водорода в присутствии металлических или льюисовских центров [19], Ru и Pd катализаторы, нанесенные на мезопористый гибридный материал на основе наносферического полимера и оксида кремния, были также испытаны в гидрировании фурфурола в этаноле (220°C, 3 МПа, 6 ч, 50 мкл фурфурола, 15 мг катализатора, 2 мл этанола) (рис. 7). Реакция протекала количественно на обоих катализаторах. В присутствии Ru–NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> гидрирование фурфурола проходило через последовательное образование фурфуролового спирта и 2-метилфурана, основными побочными продуктами являлись тетрагидрофурфу-

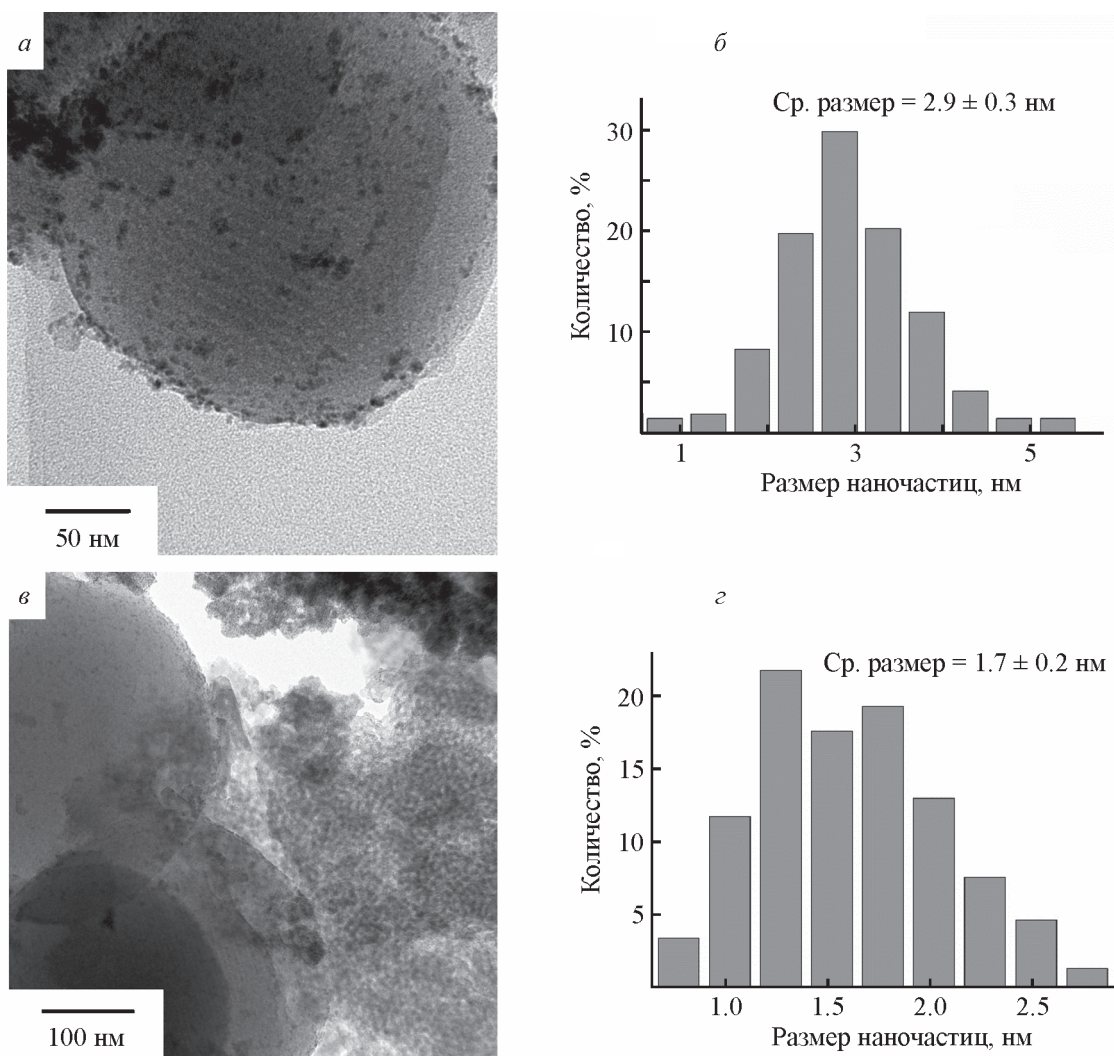


Рис. 5. Микрофотографии Pd (а) и Ru (в) катализаторов, нанесенных на мезопористый гибридный материал на основе наносферического полимера и оксида кремния, и диаграммы распределения частиц Pd (б) и Ru (г) по размерам.

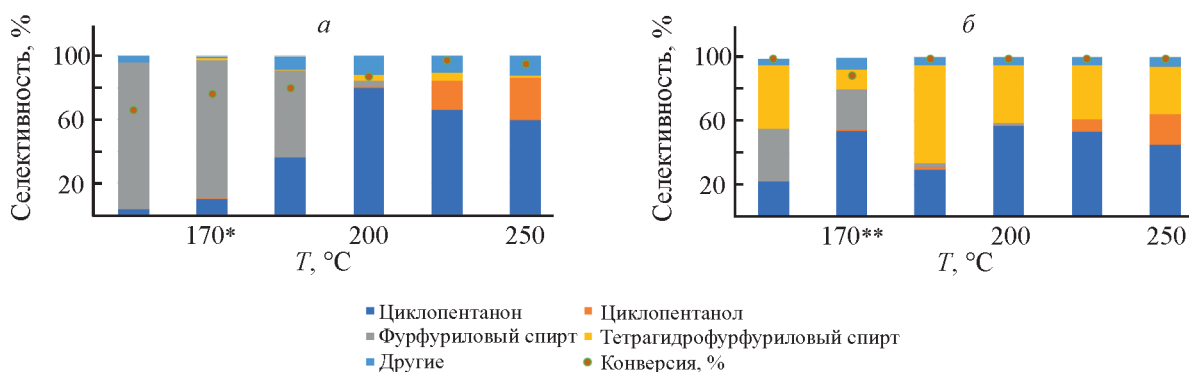


Рис. 6. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования на Ru (а) и Pd (б) катализаторах, нанесенных на мезопористый гибридный материал на основе наносферического полимера и оксида кремния, при различных температурах.

Условия реакции: 3 МПа H<sub>2</sub>, 2 ч, 100 мкл фурфурола, 8 мг катализатора, 2 мл воды; другие: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гидрокси-2-циклопентенон.

\* В присутствии Ru катализатора на основе мезопористого наносферического полимера.

\*\* В присутствии Pd катализатора на основе мезопористого наносферического полимера.

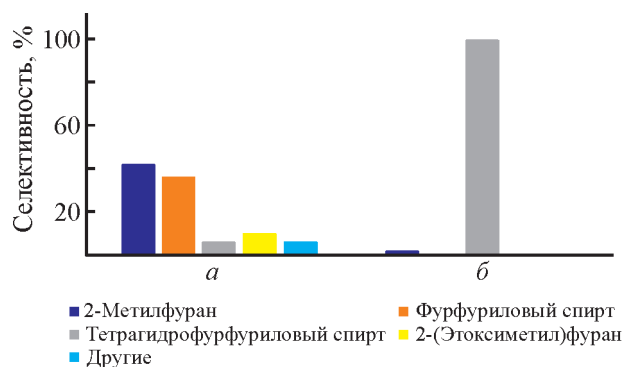


Рис. 7. Селективности образования продуктов гидрирования фурфуrolа в этаноле в присутствии Ru (а) и Pd (б) катализаторов, нанесенных на мезопористый гибридный материал на основе наносферического полимера и оксида кремния.

Условия реакции: 3 МПа  $H_2$ , 220°C, 6 ч, 100 мкл фурфуrolа, 8 мг катализатора, 2 мл этанола; другие: фуран, тетрагидрофуран, бутанол, пентанол, 2-бутилфуран, бутилциклопентан, тетрагидро-2-метилфуран.

риловый спирт (6%) и 2-(этоксиметил)фуран (10%). Катализатор Pd–NSMP–PEI–SiO<sub>2</sub> продемонстрировал высокую селективность по тетрагидрофурфуриловому спирту (99%).

### Выводы

Каталитическая активность Ru и Pd катализаторов в гидрировании фурфуrolа в водной среде увеличивается при модификации поверхности мезопористого наносферического полимера мезопористым оксидом кремния, что может быть связано с увеличением степени гидрофильности поверхности. Температура процесса оказывает существенное влияние на селективность образования продуктов гидрирования фурфуrolа. При температурах до 200°C в присутствии Ru катализатора преимущественно протекает гидрирование альдегидной группы фурфуrolа с образованием фурфурилового спирта, в то время как в присутствии Pd катализатора происходит дальнейшее гидрирование фуранового кольца фурфурилового спирта с образованием тетрагидрофурфурилового спирта. С ростом температуры до 250°C в присутствии как Ru, так и Pd катализатора увеличивается селективность образования продуктов раскрытия цикла и перегруппировки — циклопентанона и циклопентанола. Ввиду высокой активности в гидрировании фурфуrolа синтезированные катализаторы представляются перспективными для использования в других гидропроцессах для получения ценных продуктов нефтехимии.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077>).

### Информация о вкладе авторов

М. П. Бороноев разработал методику синтеза мезопористого гибридного материала на основе наносферического полимера и оксида кремния; И. И. Шакиров синтезировал мезопористый наносферический полимер и провел его модификацию; Е. А. Ролдугина провела каталитические эксперименты; С. В. Кардашев изучил полученные материалы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и ИК-спектроскопии; Ю. С. Кардашева провела качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций методом газовой хроматографии.

### Информация об авторах

*Бороноев Максим Павлович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

*Шакиров Искандер Ильгизович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

*Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>

*Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

*Кардашев Сергей Викторович, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

### Список литературы

- [1] *Mika L. T., Cséfalvay E., Németh Á.* Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: Chemistry and sustainability // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. N 2. P. 505–613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- [2] *Yan K., Wu G., Lafleur T., Jarvis C.* Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 38. P. 663–676. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>
- [3] *Jaswal A., Singh P. P., Mondal T.* Furfural — a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals // *Green Chem.* 2022. V. 24. N 2. P. 510–551. <https://doi.org/10.1039/D1GC03278J>
- [4] *Barr J. B., Wallon S. B.* The chemistry of furfuryl alcohol resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 1971. V. 15. N 5. P. 1079–1090. <https://doi.org/10.1002/app.1971.070150504>



- [5] Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 3. P. 1827–1870. <https://doi.org/10.1021/cr4002269>
- [6] Matsagar B. M., Hsu C.-Y., Chen S. S., Ahamad T., Alshehri S. M., Tsang D. C. W., Wu K. C. W. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over a Rh-loaded carbon catalyst in aqueous solution under mild conditions // *Sustain. Energy Fuels.* 2020. V. 4. N 1. P. 293–301. <https://doi.org/10.1039/C9SE00681H>
- [7] Ma R., Wu X.-P., Tong T., Shao Z.-J., Wang Y., Liu X., Xia Q., Gong X.-Q. The critical role of water in the ring opening of furfural alcohol to 1,2-pentanediol // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 1. P. 333–337. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02845>
- [8] Dutta S., Bhat N. S. Catalytic transformation of biomass-derived furfurals to cyclopentanones and their derivatives: A review // *ACS Omega.* 2021. V. 6. N 51. P. 35145–35172. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05861>
- [9] Deng Q., Gao R., Li X., Wang J., Zeng Z., Zou J.-J., Deng S. Hydrogenative ring-rearrangement of biobased furanic aldehydes to cyclopentanone compounds over Pd/pyrochlore by introducing oxygen vacancies // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 13. P. 7355–7366. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01666>
- [10] Wei M., Kuang Y., Duan Z., Li H. The crucial role of catalyst wettability for hydrogenation of biomass and carbon dioxide over heterogeneous catalysts // *Cell Rep. Phys. Sci.* 2023. V. 4. N 5. ID 101340. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101340>
- [11] Osako T., Srisa J., Torii K., Hamasaka G., Uozumi Y. Iterative preparation of platinum nanoparticles in an amphiphilic polymer matrix: Regulation of catalytic activity in hydrogenation // *Synlett.* 2020. V. 31. N 2. P. 147–152. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1611813>
- [12] Wei X., Zhou M., Zhang X., Wang X., Wu Z. Amphiphilic mesoporous sandwich-structured catalysts for selective hydrogenation of 4-nitrostyrene in water // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. N 42. P. 39116–39124. <https://doi.org/10.1021/acscami.9b14141>
- [13] Liu S.-K., Yu F.-L., Yuan B., Xie C.-X., Yu S.-T. Ru-Ni alloy nanoparticles loaded on N-doped amphiphilic mesoporous hollow carbon@silica spheres as catalyst for the hydrogenation of  $\alpha$ -pinene to cis-pinane // *ChemPlusChem.* 2023. V. 88. N 3. ID 202200443. <https://doi.org/10.1002/cplu.202200443>
- [14] Бороноев М. П., Шакиров И. И., Ролдугина Е. А., Кардашева Ю. С., Кардашев С. В., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Гидрирование гваякола на наноразмерных рутениевых нанесенных катализаторах: влияние размера частиц носителя и присутствия оксигенатов бионефти // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 10. С. 1263–1272. <https://doi.org/10.31857/S004446182210005X> [Shakirov I. I., Boronoev M. P., Roldugina E. A., Kardasheva Yu. S., Kardashev S. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Hydrogenation of guaiacol on nanoscale supported ruthenium catalysts: Influence of support particle size and the presence of bio-oil oxygenates // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 10. P. 1555–1563. <https://doi.org/10.1134/S1070427222100068>].
- [15] Cui Y., Liang B., Zhang J., Wang R., Sun H., Wang L., Gao D. Polyethyleneimine-stabilized palladium nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol // *Transit. Met. Chem.* 2019. V. 44. N 7. P. 655–662. <https://doi.org/10.1007/s11243-019-00330-6>
- [16] Zhang F., Liang C., Wu X., Li H. A nanospherical ordered mesoporous Lewis acid polymer for the direct glycosylation of unprotected and unactivated sugars in water // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. V. 53. N 32. P. 8498–502. <https://doi.org/10.1002/anie.201404353>
- [17] Шакиров И. И., Бороноев М. П., Золотухина А. В., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Рутений- и палладийсодержащие катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер в гидрировании гваякола // *Наногетероген. катализ.* 2020. Т. 5. № 2. С. 120–124. <https://doi.org/10.1134/s2414215820020100> [Shakirov I. I., Boronoev M. P., Zolotukhina A. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Ruthenium- and palladium-containing catalysts based on mesoporous polymer nanospheres in guaiacol hydrogenation // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 10. P. 1136–1140. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100102>].
- [18] McKeown N. B., Budd P. M., Msayib K. J., Ghanem B. S., Kingston H. J., Tattershall C. E., Makhseed S., Reynolds K. J., Fritsch D. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Bridging the void between microporous and polymeric materials // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11. N 9. P. 2610–2620. <https://doi.org/10.1002/chem.200400860>
- [19] Revathi S., Ghatak T. Ethanol as hydrogen donor: An efficient transfer hydrogenation of aldehydes, ketones, and nitroarenes with H-bonded Ru(II)-N-heterocyclic iminium complex // *J. Catal.* 2024. V. 429. ID 115207. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115207>