

## НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕМИТА

А.Р. Газизянова, А.В. Тюкалов, Т.Н. Кропачева

Алина Рафаеловна Газизянова (ORCID 0000-0003-3939-9314), Андрей Владимирович Тюкалов (ORCID 0000-0001-7414-0215), Татьяна Николаевна Кропачева (ORCID 0000-0001-8126-6780)\*

Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, Российская Федерация, 426034

E-mail: alina.r.g@mail.ru, teentyk@mail.ru, krop@uni.udm.ru\*

*Получены новые палладиевые катализаторы на основе координационной гетерогенизации Pd(II) на поверхности синтетического бемита, химически модифицированного нитрилтри(метилефосфоновой) кислотой (НТФ). Катализаторы получали методом пропитки носителя (бемит ( $\gamma$ -AlOOH), НТФ-бемит (НТФ-  $\gamma$ -AlOOH)) раствором PdCl<sub>2</sub> с последующим восстановлением Pd(II) до металлического палладия с помощью формиата калия. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, РФЭС, БЭТ, ИК-спектроскопии. Носители имеют высокую удельную поверхность (100–250 м<sup>2</sup>/г) и мезопористую структуру. Содержание палладия в полученных металлокатализаторах составляет 2–4 мас.%, средний размер частиц 10–50 нм. Анализ РФЭС спектров катализаторов (Pd3d, N1s, P2p) показывает, что в их составе присутствует металлический палладий Pd(0) и ионные формы Pd(II), связанные с атомами кислорода и азота подложки. Возможный состав поверхностных комплексов Pd(II) на бемите и НТФ-бемите был установлен путем моделирования кривой зависимости сорбции от pH с позиции теории комплексообразования на поверхности. В качестве модельной реакции для оценки каталитической активности была выбрана реакция селективного окисления бензилового спирта до бензальдегида в водном растворе (4 об.% спирта, 60 °С, 1 ч) с использованием кислорода воздуха, отвечающая принципам «зеленой химии»: 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH + O<sub>2</sub> = 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO + 2H<sub>2</sub>O. Контроль за ходом окисления осуществлялся путем измерения ИК спектров хлороформного экстракта реакционной смеси на основании интенсивностей полос поглощения спирта (3100–3600 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{O-H}$ )) и альдегида (1700 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ )). Был установлен следующий ряд активности катализаторов: Pd(II) > Pd(0)/НТФ-  $\gamma$ -AlOOH > Pd(0)/  $\gamma$ -AlOOH > Pd(II)/  $\gamma$ -AlOOH >> Pd(II)/НТФ-  $\gamma$ -AlOOH. Для проявления каталитической активности необходима металлическая форма палладия. Координационное закрепление палладия на НТФ-бемите за счет хелатного связывания аминофосфоновой группой повышает активность катализатора по сравнению с монодентатным связыванием гидроксогруппами немодифицированного бемита.*

**Ключевые слова:** гетерогенный металлокатализ, палладиевый катализатор, бемит, аэробное окисления спиртов

## SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS FOR ALCOHOLS OXIDATION BASED ON CHEMICALLY MODIFIED BOEHMITE

A.R. Gazizyanova, A.V. Tyukalov, T.N. Kropacheva

Alina R. Gazizyanova (ORCID 0000-0003-3939-9314), Andrey V. Tyukalov (ORCID 0000-0001-7414-0215), Tatyana N. Kropacheva (ORCID 0000-0001-8126-6780)\*

Udmurt State University, Universitetskaya st., 1, Izhevsk, 426034, Russia

E-mail: alina.r.g@mail.ru, teentyk@mail.ru, krop@uni.udm.ru\*

*New palladium catalysts based on Pd(II) coordination heterogenization on the surface of synthetic boehmite chemically modified with nitrilotris(methylenephosphonic) acid (NTP) were obtained. The catalysts were prepared by impregnating the carrier (boehmite ( $\gamma$ -AlOOH), NTP-*

*boehmite (NTP- $\gamma$ -AlOOH)) with a PdCl<sub>2</sub> solution followed by the reduction of Pd(II) to metallic palladium with potassium formate. The resulting samples were characterized by XPA, SEM, XPS, BET, and IR spectroscopy. The carriers have a high specific surface area (100–250 m<sup>2</sup>/g) and a mesoporous structure. The content of palladium in the obtained metal catalysts is 2–4 wt%, with an average particle size of 10–50  $\mu$ m. An analysis of the XPS spectra of the catalysts (Pd3d, N1s, P2p) shows that they contain metallic palladium Pd(0) and ionic forms of Pd(II) bonded to the oxygen and nitrogen atoms of the support. The possible composition of Pd(II) surface complexes on boehmite and NTP-boehmite was established by modeling the sorption vs. pH curve according to the theory of surface complexation. The reaction of the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in an aqueous solution (4 vol.% alcohol, 60 °C, 1 h) using atmospheric oxygen was chosen as a model reaction for evaluating the catalytic activity, which corresponds to the principles of "green chemistry":  $2C_6H_5CH_2OH + O_2 = 2C_6H_5COH + 2H_2O$ . The oxidation process was monitored by measuring the IR spectra of the chloroform extract of the reaction mixture using the intensities of the absorption bands of alcohol (3100–3600 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{O-H}$ )) and aldehyde (1700 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ )). The following series of catalyst activity was established: Pd(II) > Pd(0)/NTP-  $\gamma$ -AlOOH > Pd(0)/  $\gamma$ -AlOOH > Pd(II)/  $\gamma$ -AlOOH >> Pd(II)/NTP-  $\gamma$ -AlOOH. The metallic form of palladium is required for the catalytic activity. The coordination fixation of palladium on NTP-boehmite due to chelate binding by an aminophosphonic group increases catalyst activity compared to monodentate binding by hydroxo groups of unmodified boehmite.*

**Key words:** heterogeneous metalocatalysis, palladium catalysts, boehmite, aerobic oxidation of alcohols

**Для цитирования:**

Газизянова А.Р., Тюкалов А.В., Кропачева Т.Н. Нанесенные палладиевые катализаторы окисления спиртов на основе химически модифицированного бемита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 20–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6621.

**For citation:**

Gazizyanova A.R., Tyukalov A.V., Kropacheva T.N. Supported palladium catalysts for alcohols oxidation based on chemically modified boehmite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 20–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6621.

**ВВЕДЕНИЕ**

Задача получения эффективных металлокатализаторов напрямую связана с выбором подходящего носителя, который должен обеспечивать равномерное распределение частиц катализатора по поверхности и в объеме пор и их прочное закрепление. Из числа неорганических оксидов, используемых как носители в гетерогенном катализе, большое применение находят оксиды и оксигидроксиды алюминия благодаря их дешевизне, доступности, термической и химической устойчивости, большой удельной поверхности и наличию на поверхности активных центров для закрепления катионных, анионных и нейтральных частиц [1]. Для решения одной из важных задач тонкого органического синтеза – селективного окисления спиртов до карбонильных соединений в качестве катализаторов используются благородные металлы, такие как золото, серебро, платина, палладий, рутений, родий [2]. Так, аэробное окисление бензилового спирта и его производных до соответствующих альдегидов катализируется палладием, нанесен-

ным на различные подложки на основе (гидр)оксидов алюминия: Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4–8], Pd/ $\gamma$ -AlO(OH) [9]. Во многом каталитическая активность палладия определяется его хорошим диспергированием, небольшим размером частиц (2–10 нм) и их прочным удерживанием на поверхности, что напрямую зависит от условий нанесения палладия на оксидную поверхность. В широко применяемом методе пропитки ионная форма палладиевого катализатора связывается с (гидр)оксидной подложкой за счет взаимодействия Pd(II) с гидроксогруппами, содержащимися на поверхности. Можно предположить, что замена поверхностных гидроксогрупп на комплексообразующие лиганды, более прочно связывающие ионы палладия, приведет к стабилизации катализатора на поверхности, что положительно скажется на его активности. Подобная координационная гетерогенизация, в ходе которой ион металла связывается с функциональной группой поверхности, выступающей в качестве лиганда, широко используется для получения металлокатализаторов [10]. Это, в частности, позволяет преодолеть проблемы, связанные с десорбцией и агрегацией палладия с поверхности носителя.

Так, при получении катализаторов для закрепления Pd(II) поверхность оксидных носителей была предварительно модифицирована азотсодержащими лигандами – аденином [11], 2-аминопиридином [12], допамином [13], гуанидином [14]. Ранее нами было показана возможность получения новых комплексообразующих носителей, способных связывать ионы различных металлов, на основе бемита, химически модифицированного азотсодержащими фосфоновыми комплексонами, такими как нитрил-три(метиленфосфоновая) кислота (НТФ), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновая) кислота (ГЭИДФ), имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфовая кислота (ИДУМФ) [15, 16]. В связи с этим, целью настоящей работы являлось сравнительное исследование каталитической активности нанесенных палладиевых катализаторов, где в роли носителя выступает бемит и бемит, поверхностно-модифицированный НТФ. В качестве модельной каталитической реакции исследовалась реакция окисления бензильного спирта до бензальдегида в водном растворе, кислородом воздуха, соответствующая принципам «зеленой» химии.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Носители.* Препарат синтетического бемита  $\gamma$ -AlO(OH) был получен методом щелочного гидролиза  $Al(NO_3)_3$ , как это подробно описано в [15]. Для химического модифицирования поверхности полученного бемита использовали нитрилтри(метиленфосфоновую) кислоту (НТФ) (производитель Zschimmer and Schwarz, продукт AP 1, серия Cublen®A). Модифицирование поверхности проводили путем обработки бемита раствором НТФ (соотношение 1 ммоль НТФ/ 1 г бемита в течение 6 ч при 20 °С, кислотность среды pH 2), затем сорбент был промыт и высушен при 60 °С. Для определения содержания гидроксогрупп на поверхности бемита была использована реакция их замещения фторид-ионами  $\equiv Al-OH + F^- \rightarrow \equiv Al-F + OH^-$ . Для этого навеска бемита (0,05 г) обрабатывалась растворами NaF объемом 50 мл с концентрацией 0,5-5,0 ммоль/л (pH 5), и полученная суспензия перемешивалась в течении 24 ч. Далее бемит отфильтровывался и остаточная концентрация фторид-ионов в растворе определялась с помощью фторид-селективного электрода ЭЛИТ 221. Определение содержания НТФ на поверхности проводили по остаточной концентрации НТФ в растворе после модифицирования бемита путем окисления НТФ до фосфата под действием  $(NH_4)_2S_2O_8$ , как это подробно описано в [15]. Содержание фосфат-ионов

в полученном растворе определяли спектрофотометрическим методом по реакции образования фосфорномолибденовой сини.

*Изучение условий нанесения палладия на носители.* Исходный раствор Pd(II) с концентрацией 0,05 моль/л был приготовлен путем растворения навески  $PdCl_2$  (х.ч) в HCl (0,1 моль/л). Сорбция Pd(II) из растворов с концентрацией 0,1 ммоль/л изучалась в статическом режиме в присутствии фонового электролита (0,1 моль/л KCl) при температуре  $20 \pm 1$  °С в течение 24 ч при различных значениях кислотности среды. Сорбент отделяли путем центрифугирования, и остаточную концентрацию Pd(II) в растворе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом по реакции образования окрашенного комплекса с нитрозо-R-солью. Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре UNICO 1201. Моделирование процессов комплексообразования Pd(II) на поверхности проводили с помощью программы HyperSpec [17] как это описано в [15].

*Приготовление палладиевых катализаторов.* Нанесенные палладиевые катализаторы получали методом пропитки. Для этого 0,25 г носителя обрабатывали 25 мл раствора Pd(II) с концентрацией 7 ммоль/л при исходном pH 6,3 в присутствии 0,1 моль/л KCl при 20 °С в течение 24 ч при постоянном перемешивании. Полученные катализаторы отделяли от раствора путем центрифугирования, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 20 °С течение 24 ч. Содержание палладия в катализаторе определяли путем растворения навески катализатора в  $HNO_3$  и последующим спектрофотометрическим определением Pd(II) в полученном растворе. Восстановление Pd(II) до металлического Pd на поверхности проводилось путем обработки катализатора водным раствором формиата калия. Для этого катализатор массой ~0,5 г обрабатывался водным раствором формиата калия (20 мл с концентрацией ~1 моль/л с pH 6). Полученные катализаторы отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при 20 °С в течение 24 ч. Таким образом были получены катализаторы, обозначенные далее как Pd(II)/ $\gamma$ -AlOOH, Pd(0)/ $\gamma$ -AlOOH, Pd(II)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH, Pd(0)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH.

*Физико-химические методы изучения катализаторов.* Дифрактограммы носителей регистрировали на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматическом  $FeK_\alpha$  излучении. Исследование образцов методом РФЭС проводили на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего  $MgK_\alpha$  –излучения в режиме постоянной энергии пропускания 15 эВ энергоанализатора

Phoibos-150 [15]. Исследование морфологии частиц проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI INSPECT S50 с системой рентгеновского дисперсионного анализа. ИК спектры твердых образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 в диапазоне частот 400–4000 см<sup>-1</sup> (шаг 2 см<sup>-1</sup>) в таблетках КВг. Для измерения ИК-спектров хлороформных растворов использовали приставку МНПВО-36 в интервале 650–4000 см<sup>-1</sup>.

#### *Изучение активности палладиевых катализаторов*

Химическое окисление бензилового спирта проводили по методике [18]. Для этого в круглодонную колбу с обратным холодильником поместили 20 мл 4 об.% водного раствора бензилового спирта и бихромат калия массой 0,8 г (рН ~7). Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч, при этом окраска смеси изменилась с оранжевой на грязно-зеленую. Далее осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой, продукты реакции, содержащиеся в фильтрате, экстрагировали 2 мл хлороформа.

Каталитические испытания проводили с помощью установки, состоящей из трехгорлой круглодонной колбы, снабженной обратным холодильником, помещенной в водяную баню для поддержания температуры 60 °С, при непрерывной продувке реакционной смеси (20 мл 4 об.% водный раствор бензилового спирта в присутствии катализатора) током воздуха (скорость 140 л/ч) в течение 1 ч. После окончания реакции катализатор отфильтровывали, промывали водой, полученный фильтрат экстрагировали 2 мл хлороформа и измеряли ИК спектр полученного раствора.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурно-морфологических характеристик синтезированных носителей (бемит, НТФ- бемит) методом БЭТ показывает, что они имеют высокую удельную поверхность (230–250 м<sup>2</sup>/г для бемита и 90–110 м<sup>2</sup>/г для НТФ-бемита), мезопористую структуру (средний диаметр пор 4–6 нм, объем пор 0,11–0,12 мл/г). Концентрация поверхностных функциональных групп составляет: ОН-группы бемита 0,86 ммоль/г (2,1 групп/нм<sup>2</sup>) и –N(CH<sub>2</sub>PO(OH)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> для НТФ-бемита 0,77 ммоль/г (4,8 групп/нм<sup>2</sup>) [15, 16].

Полученный рентгенодифракционный спектр катализатора Pd(0)/НТФ-γ-AlOОН (рис. 1а) состоит из линий, положение и ширина которых свидетельствуют о том, что образец является высокодисперс-

ным бемитом [19] со средним размером кристаллитов, рассчитанным по уравнению Дебая- Шеррера, равным 5,0±0,5 нм. В спектре отсутствуют линии, относящиеся к кристаллической фазе палладия, вероятно ввиду его низкого содержания в образце (2,8–3,8 % мас.%). По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 1б), образец катализатора состоит преимущественно из частиц размером 20–50 мкм. Рентгенодисперсионный анализ образца Pd(0)/НТФ-γ-AlOОН указывает на присутствие атомов, относящихся к подложке (О (25 ат.%), Al (67 ат.%), Р (6 ат.%)), а также Pd (2 ат. %) (рис. 1в). По данным СЭМ-ЭДА картирования для катализатора характерно равномерное распределение палладия по поверхности.

Сопоставление обзорного РФЭ спектра НТФ-γ-AlOОН [15] и Pd(0)/НТФ-γ-AlOОН показывает, что при закрепление палладия на поверхности наблюдается появление новой характерной линии, соответствующей палладию (Pd3d) (рис. 2). Спектры Pd3d состоят из дублета пиков 3d<sub>3/2</sub> и 3d<sub>5/2</sub>, обусловленных спин-орбитальным расщеплением. Разложение спектров на компоненты показывает, что каждый из дублетов состоит из трех компонентов, отвечающих электронейтральному (металлическому) палладию Pd(0) (340,5 эВ и 335,3 эВ) и ионному состоянию палладия Pd(II), (341,7 эВ и 336,5 эВ) [3, 20, 21], образующего связь Pd–О с атомами кислорода фосфоновых групп НТФ). Наиболее высокоэнергетические компоненты дублетов (343,6 эВ и 338,3 эВ) вероятно отвечают Pd(II), связанному с атомом азота НТФ. Наличие взаимодействия палладия с атомом азота НТФ проявляется и в спектрах N1s. В случае НТФ-γ-AlOОН полоса N1s содержит два компонента с приблизительно равной интенсивностью, принадлежащие третичному атому азота (400,1 эВ) [22, 23] и его протонированной форме (402,5 эВ) бетаиновой структуры НТФ.

В спектре катализатора Pd(0)/НТФ-γ-AlOОН компонент, относящийся к протонированному атому азота, отсутствует, а вместо него в этой области появляются два новых компонента, вероятно относящиеся к азоту, связанному с атомом Pd(0) (401,7 эВ), и к азоту, связанному с ионной формой Pd(II) (403,3 эВ). Таким образом, данные РФЭС доказывают наличие в составе катализатора Pd(0)/НТФ-γ-AlOОН как металлической фазы палладия, так и его ионных форм, связанных с атомами кислорода и азота НТФ.

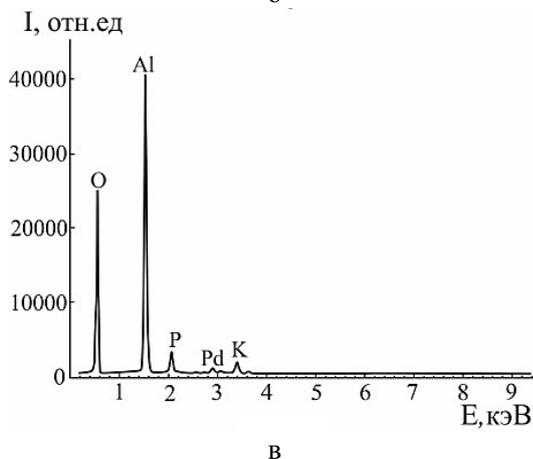
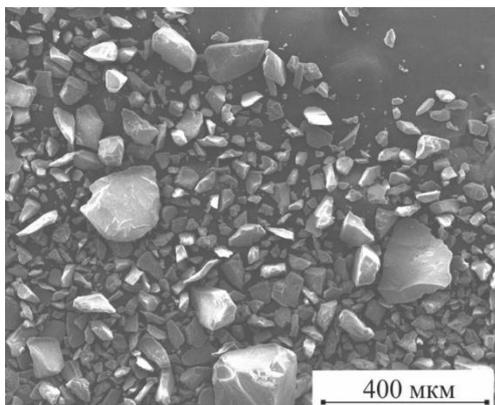
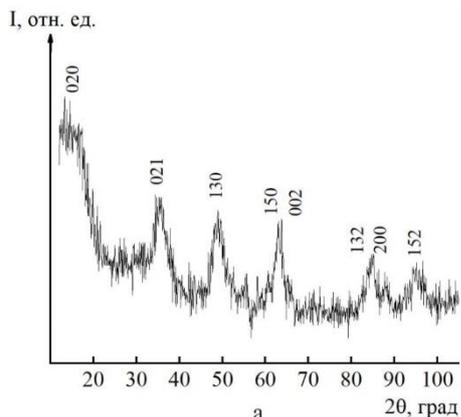
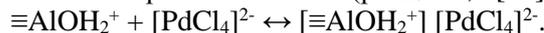


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма (а), СЭМ изображение (б), рентгеновский энергодисперсионный спектр (в) Pd(0)/ НТФ-γ-AlOOH

Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern (а), SEM image (б), energy-dispersive X-ray spectrum (в) of Pd(0)/NTP-γ-AlOOH

Для изучения условий нанесения палладия на бемит и НТФ-бемит методом пропитки было предварительно исследовано влияние кислотности среды на сорбцию Pd(II). С уменьшением кислотности среды степень сорбции Pd(II) на бемите и НТФ-бемите увеличивается (рис. 3). Моделирование сорбционных кривых Pd(II) было проведено с

позиций теории комплексообразования на поверхности, которая рассматривает сорбцию как химическую реакцию иона металла с функциональными группами поверхности, выступающими в качестве лигандов. Согласно представлениям о возможном механизме сорбции Pd(II) из хлоридных растворов на оксидах алюминия [24, 25], можно предположить, что в кислой среде сорбция Pd(II) на бемите, носит электростатический характер, связанный с притяжением анионов  $[PdCl_4]^{2-}$  к положительно-заряженной поверхности бемита ( $pH_{ТНЗ} = 8,5$  [15]):



При увеличении pH возможно более прочное связывание Pd(II) за счет замещения части хлорид-ионов гидроксогруппами бемита:

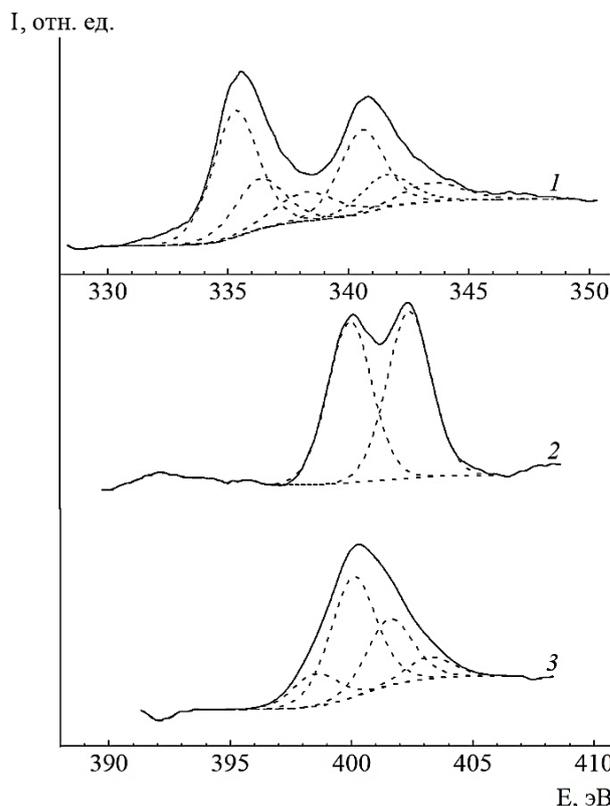
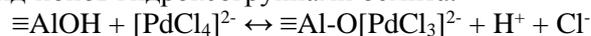


Рис. 2. РФЭ- спектры Pd3d образца Pd(0)/НТФ-γ-AlOOH (1), N1s образца НТФ-γ-AlOOH (2), N1s образца Pd(0)/НТФ-γ-AlOOH (3)

Fig. 2. XPS spectra of Pd3d of Pd(0)/NTP-γ-AlOOH (1), N1s of NTP-γ-AlOOH (2), N1s of Pd(0)/NTP-γ-AlOOH (3)

Распределение поверхностных комплексов на бемите в зависимости от кислотности среды приведено на рис. 3а, где также представлена и структура комплекса, доминирующего на поверхности при получении нанесенного катализатора.

При моделировании сорбции Pd(II) на НТФ-бемите были приняты во внимание данные по составу гомогенных комплексов Pd(II) с НТФ в водных растворах. Согласно [26], в системе  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ –НТФ в зависимости от pH раствора существуют комплексы состава  $\text{PdH}_3\text{LCl}_2^{3-}$ ,  $\text{PdH}_2\text{LCl}_2^{4-}$ ,  $\text{PdHLCl}_2^{5-}$ ,  $\text{PdLCl}_2^{6-}$ . Моделирование сорбционной кривой проводилось в предположении образования на поверхности аналогичных по составу комплексов по схеме:  $\equiv\text{AlLH}_5 + [\text{PdCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \equiv\text{AlLH}_{5-i}\text{PdCl}_2^{2-i} + i\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$ . Результаты показывают, что сорбция Pd(II) на поверхности НТФ-бемита может быть удовлетворительно описана образованием комплексов состава  $\equiv\text{Al-LH}_i\text{PdCl}_2^{i-5}$ , где  $i = 3-0$  (рис. 3б). Предположение о строении поверхностных комплексов можно сделать исходя из строения комплексов Pd(II) с НТФ в растворах [26], где в кислой среде реализуется бидентатная [N, O] координация НТФ через атом азота и атом кислорода одной из фосфоновых групп НТФ. Согласно диаграмме распределения в условиях нанесения Pd(II) на НТФ-бемит (pH ~ 5) при приготовлении катализатора на поверхности образуется комплекс  $\equiv\text{Al-LH}_3\text{PdCl}_2^{2-}$ , схематическое строение которого представлено на рис. 3б.

Полученные палладиевые катализаторы на основе бемита ( $\text{Pd}(0)/\gamma\text{-AlOOH}$ ,  $\text{Pd}(\text{II})/\gamma\text{-AlOOH}$ ) содержат Pd в количестве 2,8-3,8 мас.%, а в случае модифицированного бемита ( $\text{Pd}(0)/\text{НТФ-}\gamma\text{-AlOOH}$ ,  $\text{Pd}(\text{II})/\text{НТФ-}\gamma\text{-AlOOH}$ ) содержание палладия несколько ниже 1,7-2,4 мас.%. Это сопоставимо с данными по известным коммерческим катализаторам, таким как Pd/ $\gamma\text{-AlOOH}$  (Sigma, 0,5 мас.% Pd), Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Precious Metal Corporation, 5 мас.% Pd), а также другим катализаторам на основе оксидов алюминия, содержащим 1,8 мас.% Pd [5], 5 мас.% Pd [7, 8, 27]. Для восстановления нанесенных ионов Pd(II) до металлического состояния в настоящей работе был использован водный раствор формиата калия. Восстановление протекает при комнатной температуре и без образования побочных трудноудаляемых продуктов, что выгодно отличает его от использования в качестве восстановителя водорода [4] или  $\text{NaBH}_4$  [28].

Изучение каталитической активности полученных катализаторов проводили на примере реакции аэробного окисления бензилового спирта (БС) до бензальдегида (БА), которая часто используется в качестве модельной при исследовании различных катализаторов, включая палладиевые [4, 9, 28].

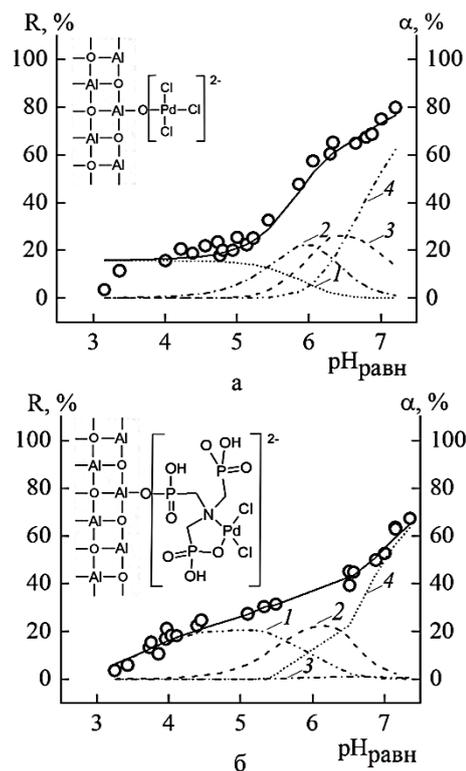
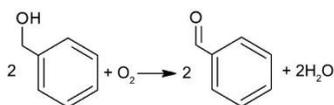


Рис. 3. Зависимость степени сорбции Pd(II) на  $\gamma\text{-AlOOH}$  (а) и НТФ- $\gamma\text{-AlOOH}$  (б) от кислотности среды и диаграмма распределения поверхностных комплексов. (а): 1- $[\equiv\text{AlOH}_2^+][\text{PdCl}_4]^{2-}$ , 2- $\equiv\text{Al-OH}[\text{PdCl}_3]^-$ , 3- $\equiv\text{Al-O}[\text{PdCl}_3]^{2-}$ , 4- $\equiv\text{Al-O}[\text{PdCl}_2]\text{OH}$ ; (б): 1- $\equiv\text{Al-LH}_3\text{PdCl}_2^{2-}$ , 2- $\equiv\text{Al-LH}_2\text{PdCl}_3^{3-}$ , 3- $\equiv\text{Al-LHPdCl}_2^{4-}$ , 4- $\equiv\text{Al-LPdCl}_2^{5-}$ .  $C_{\text{Pd(II)}} = 0,1$  ммоль/л,  $C_{\text{сорбент}} = 1$  г/л

Fig. 3. Dependence of Pd(II) sorption degree onto  $\gamma\text{-AlOOH}$  (a) and NTP- $\gamma\text{-AlOOH}$  (b) on solution acidity and distribution diagram of surface complexes. (a): 1- $[\equiv\text{AlOH}_2^+][\text{PdCl}_4]^{2-}$ , 2- $\equiv\text{Al-OH}[\text{PdCl}_3]^-$ , 3- $\equiv\text{Al-O}[\text{PdCl}_3]^{2-}$ , 4- $\equiv\text{Al-O}[\text{PdCl}_2]\text{OH}$ ; (b): 1- $\equiv\text{Al-LH}_3\text{PdCl}_2^{2-}$ , 2- $\equiv\text{Al-LH}_2\text{PdCl}_3^{3-}$ , 3- $\equiv\text{Al-LHPdCl}_2^{4-}$ , 4- $\equiv\text{Al-LPdCl}_2^{5-}$ .  $C_{\text{Pd(II)}} = 0.1$  mmol/l,  $C_{\text{сорбент}} = 1$  g/l

Контроль за процессом окисления БС проводится чаще с использованием методов газовой хроматографии [5, 28-31], ЯМР-спектроскопии [9] и с помощью ИК-спектроскопии [4, 7, 8]. Используемый в настоящей работе подход основан на измерении ИК спектров поглощения хлороформных растворов, полученных в результате экстракции реакционной водной смеси, содержащей как исходный БС, так и продукты его окисления (рис. 4). ИК спектры БС и БА имеют близкие по положению полосы поглощения в районе  $1205\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$ ),  $1440$  и  $1510\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C, ap}}$ ),  $3073\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ). Однако, в спектре БС в отличие от БА, имеется широкая полоса  $3100\text{-}3600\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), в то время как для БА характерной является узкая полоса карбонильной группы при  $1700\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Как видно из рис. 4, окисление БС, до БА сопровождается уменьшением полосы  $3200\text{-}3600\text{ см}^{-1}$  с одновременным ростом полосы при  $1700\text{ см}^{-1}$ . Для количественной

оценки эффективности окисления БС до БА наиболее удобно использовать интенсивность полосы поглощения образующегося альдегида, условно приняв за 100% интенсивность этой полосы при химическом окислении БС с использованием  $K_2Cr_2O_7$ .

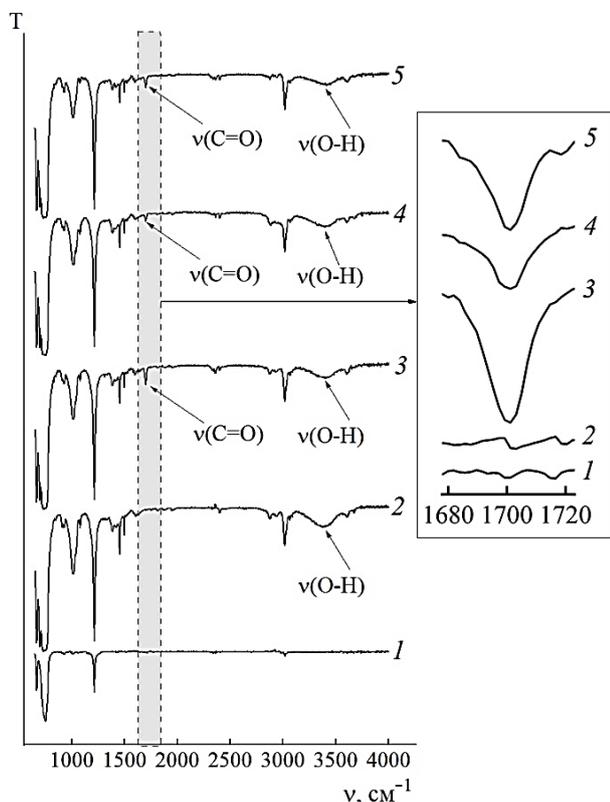


Рис. 4. ИК спектры хлороформа (1), хлороформного экстракта исходного бензилового спирта из 4% (об.) водного раствора (2), хлороформного экстракта реакционной смеси, полученной в результате окисления 4% (об.) водного раствора бензилового спирта с использованием  $K_2Cr_2O_7$  (3), Pd(0)/ $\gamma$ -AlOOH (4), Pd(0)/HTF- $\gamma$ -AlOOH (5)

Fig. 4. IR spectra of chloroform (1), chloroform extract of the original benzyl alcohol from 4% (vol.) aqueous solution (2), chloroform extract of the reaction mixture obtained by oxidation of a 4% (vol.) aqueous solution of benzyl alcohol using  $K_2Cr_2O_7$  (3), Pd(0)/ $\gamma$ -AlOOH (4), Pd(0)/HTF- $\gamma$ -AlOOH (5)

В таблице представлены результаты испытаний различных катализаторов в реакции специфического окисления бензилового спирта до бензальдегида. Выход БА при химическом окислении выше, чем при каталитическом. Однако химическое окисление сопряжено с использованием в качестве окислителя высокотоксичных соединений Cr(VI) и образованием побочного продукта ( $Cr_2O_3$ ), который необходимо отделять и утилизировать. Кроме того, необходима более высокая температура синтеза (кипячение при 100 °C). Все это противоречит принципам «зеленой химии», в то время

как каталитический процесс использует экологически чистый и безопасный окислитель – кислород и не дает побочных продуктов.

Таблица

Окисление бензилового спирта на гомогенных и гетерогенных палладиевых катализаторах. Условия: водный раствор БС (4 об. % БС); окислитель – воздух; температура 60 °C; время 1 ч  
 Table. Oxidation of benzyl alcohol on homogeneous and heterogeneous palladium catalysts. Conditions: aqueous solution of benzyl alcohol (4 vol.% benzyl alcohol); oxidizing agent - air; temperature 60 °C; time 1 h

Катализатор	Выход БА, % *	
	3 мг Pd (0,36 мол.%)	6 мг Pd (0,72 мол.%)
отсутствует	0	0
Гомогенный катализатор		
Pd(II)	65	31
Гетерогенный катализатор		
Pd(II)/HTF- $\gamma$ -AlOOH	1	2
Pd(II)/ $\gamma$ -AlOOH	7	32
Pd(0)/ $\gamma$ -AlOOH	35	56
Pd(0)/HTF- $\gamma$ -AlOOH	55	65

Примечание: \* Относительно выхода БА при химическом окислении БС с использованием  $K_2Cr_2O_7$ . Погрешность определения выхода составляет не более 5% от приведенного значения

Note: \* Relative to the yield of benzaldehyde upon chemical oxidation of benzyl alcohol using  $K_2Cr_2O_7$ . The error in determining the yield is no more than 5% of the given value

Было установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает раствор Pd(II), в котором в ходе реакции происходит самопроизвольное восстановление иона палладия до металла (Pd(II) → Pd(0)). Недостатком этого катализатора является сложность отделения и регенерации полученной палладиевой черни, а также потеря каталитической активности при повторном использовании за счет агрегации мелкодисперсных частиц палладия. Закрепление ионов Pd(II) на бемите (Pd(II)/ $\gamma$ -AlOOH) приводит к небольшому увеличению их каталитической активности. При этом, как и в случае раствора Pd(II), в ходе реакции происходит восстановление Pd(II). После окончания реакции часть восстановленного палладия десорбируется с поверхности бемита, что осложняет повторное использование этого катализатора. По данным табл. 1, ионы Pd(II), закрепленные на поверхности HTF-бемита (Pd(II)/HTF- $\gamma$ -AlOOH), вообще не катализируют процесс окисления БС. Это связано с тем, что восстановление Pd(II) до металлического палладия не происходит, о чем свидетельствует отсутствие изменений цвета этого катализатора в ходе

реакции. Таким образом, более высокая устойчивость поверхностных комплексов Pd(II) с привитыми группами НТФ стабилизирует ионное состояние палладия и полностью подавляет его каталитическую активность.

Активность катализатора с восстановленным палладием на бемите (Pd(0)/ $\gamma$ -AlOOH) и НТФ-бемите (Pd(0)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH) значительно выше, чем их ионных форм (Pd(II)/ $\gamma$ -AlOOH и Pd(II)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH) (таблица). Этот результат согласуется с данными работ [5, 7, 28], где показано, что металлический палладий в реакции окисления БС проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с оксидами палладия. Данные настоящей работы также доказывают, что именно металлический палладий является каталитически активной формой в реакции окисления БС. Таким образом, по каталитической эффективности полученные образцы катализаторов можно расположить в следующий ряд: Pd(0)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH > Pd(0)/ $\gamma$ -AlOOH > Pd(II)/ $\gamma$ -AlOOH >> Pd(II)/ $\gamma$ -НТФ-AlOOH. Наилучшими каталитическими свойствами обладает металлический палладий на поверхности бемита, модифицированного НТФ. Вероятной причиной может служить более высокая устойчивость закрепленного на этом носителе палладия за счет хелатного связывания иона Pd(II) (прекурсора катализатора) аминофосфоновыми группами привитого комплексона.

Сопоставление используемых в настоящей работе условий каталитического окисления БС до БА с параметрами аналогичного процесса, исследованного для других катализаторов на основе палладия, нанесенного на подложку (гидр)оксидов алюминия [4, 5, 6-9, 28], следует провести по нескольким критериям, таким как: 1) количество используемого катализатора; 2) применение в качестве окислителя чистого кислорода или воздуха; 3) использование растворителя; 4) температура и время синтеза; 5) дополнительные условия (добавки щелочи, ультразвук и др.). Экономичность применения катализатора во многом определяется используемым мольным соотношением БС: Pd, которое в данной работе составляет 0,3-0,7 мол. % Pd (по отношению к БС). Это сопоставимо с условиями, приводимыми для каталитического окисления БС с использованием палладиевых катализаторов на подложках (гидр)оксидов алюминия другими авторами: 0,12-0,24 мол.% [9], 0,005-1,0 мол. % [6], 0,03 мол.% [28], 0,19 мол. % [4], 0,01 мол. % [5], 1,0 мол. % [7], 0,6 мол. % [8]. В данной работе окисление БС проводилось в соответствии с прин-

ципами «зеленой химии» при использовании в качестве растворителя воды, а не органических растворителей, как это было сделано в работах [4, 6-8, 28] с применением толуола, трифтортолуола, ксилола, этилацетата, циклогексана. Использование водных растворов БС для аэробного окисления, упоминаемое в одной из работ, требовало длительного кипячения при 100 °С в течение 6 ч [6], а окисление чистого БС без использования растворителя делало необходимым добавление щелочи и применение ультразвука в ходе реакции [9] или повышения температуры до 100-150 °С и увеличении времени до 35 ч [6]. В настоящей работе окисление БС проходило под действием кислорода воздуха, в то время как в большинстве работ процесс окисления ведут с использованием чистого кислорода [5, 7-9, 28]. Таким образом, каталитическое окисление бензилового спирта до бензальдегида с применением синтезированных палладиевых катализаторов происходит в безопасных и мягких условиях.

#### ВЫВОДЫ

Результаты работы показали возможность применения нового способа получения палладиевых катализаторов методом пропитки путем координационной гетерогенизации ионов Pd(II) на поверхности оксигидроксида алюминия ( $\gamma$ -AlOOH), содержащего привитые группы фосфонового комплексона – нитрилтри(метилфосфоновой) кислоты (НТФ). По данным РФА, РФЭС, БЭТ, СЭМ исследований, полученный катализатор Pd(0)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH имеет высокую удельную поверхность (90-110 м<sup>2</sup>/г), мезопористую структуру (диаметр пор 4-6 нм) и состоит из частиц со средним размером 10-50 мкм с равномерным распределением палладия (содержание 2-4 мас.%) по поверхности. Применение полученных катализаторов для окисления бензилового спирта до бензальдегида позволяет осуществить процесс в соответствии с принципами «зеленой химии» с использованием в качестве растворителя воды, а окислителя – кислорода воздуха. Установленный ряд активности катализаторов (Pd(0)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH > Pd(0)/ $\gamma$ -AlOOH > Pd(II)/ $\gamma$ -AlOOH >> Pd(II)/НТФ- $\gamma$ -AlOOH) показывает, что каталитически активной формой является металлический, а не ионный палладий. Взаимодействие палладия с аминофосфоновыми группами модифицированного носителя способствует прочному закреплению палладия на поверхности, что приводит к повышению эффективности каталитического процесса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией физики и химии материалов ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета, доктору техн. наук Харанжевскому Е.В. за помощь в проведении СЭМ измерений и заведующему лабораторией атомной структуры и анализа поверхности Физико-технического института УдмФИЦ Уральского отделения РАН, кандидату физ.-мат. наук Гильмутдинову Ф.З. за помощь в проведение РФЭ исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Busca G.** Structural, surface, and catalytic properties of aluminas. *Adv. Catal.* 2014. V. 57. P. 319–404. DOI: 10.1016/b978-0-12-800127-1.00003-5.
2. **Оленин А.Ю., Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В.** Парциальное каталитическое окисление спиртов: катализаторы на основе металлов и металлокомплексных соединений (обзор). *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 4. С. 367–383. DOI: 10.1134/S0028242118040184.
3. **Chen J., Zhang Q., Wang Y., Wan H.** Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols. *Adv. Synth. Catal.* 2008. V. 350. N 3. P. 453–464. DOI: 10.1002/adsc.200700350.
4. **Ferri D., Mondelli C., Krumeich F., Baiker A.** Discrimination of active palladium sites in catalytic liquid-phase oxidation of benzyl alcohol. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 46. P. 22982–22986. DOI: 10.1021/jp065779z.
5. **Wang X., Wu G., Guan N., Li L.** Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites. *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 115–116. P. 7–15. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.12.01.
6. **Kwon M. S., Kim N., Park C. M., Lee J. S., Kang K. Y., Park J.** Palladium nanoparticles entrapped in aluminum hydroxide: dual catalyst for alkene hydrogenation and aerobic alcohol oxidation. *Org. Lett.* 2005. V. 7. N 6. P. 1077–1079. DOI: 10.1021/ol047381w.
7. **Grunwaldt J.-D., Caravati M., Baiker A.** Oxidic or metallic palladium: which is the active phase in Pd-catalyzed aerobic alcohol oxidation. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 51. P. 25586–25589. DOI: 10.1021/jp066949a.
8. **Mondelli C., Ferri D., Grunwaldt J.-D., Krumeich F., Mangold S., Psaro R., Baiker A.** Combined liquid-phase ATR-IR and XAS study of the Bi-promotion in the aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* 2007. V. 252. N 1. P. 77–87. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.09.013.
9. **Goksu H., Sen F.** Handy and highly efficient oxidation of benzylic alcohols to the benzaldehyde derivatives using heterogeneous Pd/AlO(OH) nanoparticles in solvent-free conditions. *Sci. Rep.* 2020. V. 10. N 1. P. 1–7. DOI: 10.1038/s41598-020-62695-4.
10. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит. 2003. 592 с.

The authors declare the absence of conflict of interest warranting disclosure in this article.

The authors are grateful to the Head of the Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, Udmurt State University, Doctor of Engineering. Sciences Kharanzhevsky E.V. for assistance in carrying out SEM measurements and to the Head of the Laboratory of Atomic Structure and Surface Analysis of the Physico-Technical Institute of the Ural Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Candidate of Physics and Mathematics. Sciences Gilmutdinov F.Z. for assistance in conducting XPS studies.

#### REFERENCES

1. **Busca G.** Structural, surface, and catalytic properties of aluminas. *Adv. Catal.* 2014. V. 57. P. 319–404. DOI: 10.1016/b978-0-12-800127-1.00003-5.
2. **Olenin A.Yu., Mingalev P.G., Lisichkin G.V.** Partial catalytic oxidation of alcohols: catalysts based on metals and metal coordination compounds (a review). *Pet. Chem.* 2018. V. 58. N 8. P. 577–592. DOI: 10.1134/S0965544118080182.
3. **Chen J., Zhang Q., Wang Y., Wan H.** Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols. *Adv. Synth. Catal.* 2008. V. 350. N 3. P. 453–464. DOI: 10.1002/adsc.200700350.
4. **Ferri D., Mondelli C., Krumeich F., Baiker A.** Discrimination of active palladium sites in catalytic liquid-phase oxidation of benzyl alcohol. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 46. P. 22982–22986. DOI: 10.1021/jp065779z.
5. **Wang X., Wu G., Guan N., Li L.** Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: Effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites. *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 115–116. P. 7–15. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.12.01.
6. **Kwon M. S., Kim N., Park C. M., Lee J. S., Kang K. Y., Park J.** Palladium nanoparticles entrapped in aluminum hydroxide: dual catalyst for alkene hydrogenation and aerobic alcohol oxidation. *Org. Lett.* 2005. V. 7. N 6. P. 1077–1079. DOI: 10.1021/ol047381w.
7. **Grunwaldt J.-D., Caravati M., Baiker A.** Oxidic or metallic palladium: which is the active phase in Pd-catalyzed aerobic alcohol oxidation. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 51. P. 25586–25589. DOI: 10.1021/jp066949a.
8. **Mondelli C., Ferri D., Grunwaldt J.-D., Krumeich F., Mangold S., Psaro R., Baiker A.** Combined liquid-phase ATR-IR and XAS study of the Bi-promotion in the aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* 2007. V. 252. N 1. P. 77–87. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.09.013.
9. **Goksu H., Sen F.** Handy and highly efficient oxidation of benzylic alcohols to the benzaldehyde derivatives using heterogeneous Pd/AlO(OH) nanoparticles in solvent-free conditions. *Sci. Rep.* 2020. V. 10. N 1. P. 1–7. DOI: 10.1038/s41598-020-62695-4.
10. Chemistry of grafted surface compounds. Ed. by G.V. Lisichkin. M.: Fizmatlit. 2003. 592 p. (in Russian)
11. **Tahmasbi B., Ghorbani-Choghamarani A., Moradi P.** Palladium fabricated on boehmite as an organic–inorganic hybrid nanocatalyst for C–C cross coupling and homoselective cycloaddition reactions. *New J. Chem.* 2020. V. 44. N 9. P. 3717–3727. DOI: 10.1039/c9nj06129k.

11. **Tahmasbi B., Ghorbani-Choghamarani A., Moradi P.** Palladium fabricated on boehmite as an organic–inorganic hybrid nanocatalyst for C–C cross coupling and homogeneous cycloaddition reactions. *New J. Chem.* 2020. V. 44. N 9. P. 3717–3727. DOI: 10.1039/c9nj06129k.
12. **Zohreh N., Hosseini S.H., Tavakolizadeh M., Busuioic C., Negrea R.** Palladium pincer complex incorporation onto the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-entrapped cross-linked multilayered polymer as a high loaded nanocatalyst for oxidation. *J. Mol. Liq.* 2014. V. 266. P. 393–404. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.076.
13. **Guo H., Zheng R., Jiang H., Xu Z., Xia A.** Preparation of large-size, superparamagnetic, and highly magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA core–shell submicrosphere-supported nano-palladium catalyst and its application to aldehyde preparation through oxidative dehydrogenation of benzyl alcohols. *Molecules.* 2019. V. 24. N 9. P. 1730–1740. DOI: 10.3390/molecules24091730.
14. **Jafari F., Ghorbani-Choghamarani A., Hasanzadeh N.** A new palladium heterogeneous complex (Pd-Gu@BOEH): chemoselective, phosphine-free and practical nanocatalyst in carbon–carbon cross-coupling reaction. *Res. Chem. Intermed.* 2020. V. 47. N 3. P. 1033–1049. DOI: 10.1007/s11164-020-04315-4.
15. **Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З.** Новые комплексообразующие минерально-органический носитель на основе оксигидроксида алюминия, модифицированного нитрилтри(метилефосфоновой) кислотой. *Журн. неорг. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1044–1054. DOI: 10.31857/S0044457X2008007.
16. **Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Корнев В.И.** Получение и свойства сорбентов на основе высокодисперсного бемита, поверхностно-модифицированного фосфоновыми комплексами. *Журн. неорг. химии.* 2022. Т. 67. № 2. С. 156–167. DOI: 10.31857/S0044457X22020088.
17. **Pettit L.D., Powell H.K.J.** IUPAC Stability Constants Database, version 4.74, Academic Software. [www.acadsoft.co.uk/](http://www.acadsoft.co.uk/).
18. **Голубчиков О.А.** Органический практикум: учеб. пособие. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2014. 139 с.
19. **Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Васильев М.Г., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.** Влияние кислой среды на гидротермальный синтез бемита. *Журн. неорг. химии.* 2020. Т. 65. № 10. С. 1325–1330. DOI: 10.31857/S0044457X20100141.
20. **Цырульников П.Г., Афонсенко Т.Н., Кошечев С.В., Боронин А.И.** Исследование методом РФЭС состояния палладия в палладийалюмосиликатных катализаторах и их каталитическая активность в глубоком окислении метана. *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48. № 5. С. 778–784.
21. **Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Исайкина О.Я., Тренихин М.В.** Палладий–кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродегидрохлорировании хлорбензола. *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 10. С. 1584–1600. DOI: 10.1134/S0044453719100121.
22. **Wang S.H., Liu C.S., Shan F.J., Qi G.C.** Amino-tris(methylenephosphonic acid) layers adsorption on Aa6061 aluminum alloy. *Acta Metall. Sin. (Engl.Lett).* 2008. V. 21. N 5. P. 355–361. DOI: 10.1016/s1006-7191(08)60059-9.
23. **Rao B.V.A. Rao M.V., Rao S.S., Sreedhar B.** Surface analysis of carbon steel protected from corrosion by a new ternary inhibitor formulation containing phosphonated glycine, Zn<sup>2+</sup> and citrate. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2013. V. 3. P. 28–42. DOI: 10.4236/jsemat.2013.31005.
24. **Bel'skaya O.B., Maevskaya O.V., Arbuzov A.B., Kireeva T.V., Duplyakin V.K., Likhobolov V.A.** Effect of the concentration of Pt(IV) and Pd(II) chloro complexes on the proportions of their ion-exchanged and coordinatively bound species on the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. *Kinet. Catal.* 2010. V. 51. N 1. P. 98–104. DOI: 10.1134/S0023158410010167.
12. **Zohreh N., Hosseini S.H., Tavakolizadeh M., Busuioic C., Negrea R.** Palladium pincer complex incorporation onto the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-entrapped cross-linked multilayered polymer as a high loaded nanocatalyst for oxidation. *J. Mol. Liq.* 2014. V. 266. P. 393–404. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.076.
13. **Guo H., Zheng R., Jiang H., Xu Z., Xia A.** Preparation of large-size, superparamagnetic, and highly magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA core–shell submicrosphere-supported nano-palladium catalyst and its application to aldehyde preparation through oxidative dehydrogenation of benzyl alcohols. *Molecules.* 2019. V. 24. N 9. P. 1730–1740. DOI: 10.3390/molecules24091730.
14. **Jafari F., Ghorbani-Choghamarani A., Hasanzadeh N.** A new palladium heterogeneous complex (Pd-Gu@BOEH): chemoselective, phosphine-free and practical nanocatalyst in carbon–carbon cross-coupling reaction. *Res. Chem. Intermed.* 2020. V. 47. N 3. P. 1033–1049. DOI: 10.1007/s11164-020-04315-4.
15. **Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Gil'mutdinov F.Z.** New complex-forming organomineral support based on aluminum oxyhydroxide modified with nitrilotris(methylene phosphonic) Acid. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. N 8. P. 1150–1159. DOI: 10.1134/S0036023620080070.
16. **Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Kornev V.I.** Sorbents based on highly boehmite surface-modified with phosphonic complexones: preparation and characterization. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. N 2. P. 139–147. DOI: 10.1134/S0036023622020085.
17. **Pettit L.D., Powell H.K.J.** IUPAC Stability Constants Database, version 4.74, Academic Software. [www.acadsoft.co.uk/](http://www.acadsoft.co.uk/).
18. **Golubchikov O.A.** Organic workshop: textbook. Ivanovo: Ivan. gos. khim.-tekhnol. un-t. 2014. 139 p. (in Russian)
19. **Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Vasil'ev M.G., Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N.** How acid medium affects the hydrothermal synthesis of boehmite. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. N 10. P. 1529–1534. DOI: 10.1134/s0036023620100149.
20. **Tsyru'nikov P.G., Afonassenko T.N., Koshcheev S.V., Boronin A.I.** State of palladium in palladium-aluminosilicate catalysts as studied by XPS and the catalytic activity of the catalysts in the deep oxidation of methane. *Kinet. Catal.* 2007. V. 48. N 5. P. 728–734. DOI: 10.1134/s0023158407050187.
21. **Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Isaikina O.Y., Trenikhin M.V.** Carbon-supported palladium–cobalt catalysts in chlorobenzene hydrodechlorination. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. N 10. P. 1986–2002. DOI: 10.1134/s0036024419100121.
22. **Wang S.H., Liu C.S., Shan F.J., Qi G.C.** Amino-tris(methylenephosphonic acid) layers adsorption on Aa6061 aluminum alloy. *Acta Metall. Sin. (Engl.Lett).* 2008. V. 21. N 5. P. 355–361. DOI: 10.1016/s1006-7191(08)60059-9.
23. **Rao B.V.A. Rao M.V., Rao S.S., Sreedhar B.** Surface analysis of carbon steel protected from corrosion by a new ternary inhibitor formulation containing phosphonated glycine, Zn<sup>2+</sup> and citrate. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2013. V. 3. P. 28–42. DOI: 10.4236/jsemat.2013.31005.
24. **Bel'skaya O.B., Maevskaya O.V., Arbuzov A.B., Kireeva T.V., Duplyakin V.K., Likhobolov V.A.** Effect of the concentration of Pt(IV) and Pd(II) chloro complexes on the proportions of their ion-exchanged and coordinatively bound species on the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. *Kinet. Catal.* 2010. V. 51. N 1. P. 98–104. DOI: 10.1134/S0023158410010167.

24. **Бельская О.Б., Маевская О.В., Арбузов А.Б., Киреева Т.В., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.** Влияние содержания хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) на соотношение их ионообменно- и координационно- закрепленных форм на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 1. С. 106–113.
25. **Ogata F., Kawasaki N.** Adsorption of Pt(IV) and Pd(II) by calcined dried aluminum hydroxide gel from aqueous solution system. *J. Environ. Chem. Eng.* 2013. V. 1. N 4. P. 1013–1019. DOI: 10.1016/j.jece.2013.08.011.
26. **Козачкова А.Н., Царик Н.В., Трачевский В.В., Роженько А.Б., Пехньо В.И.** Строение комплексов палладия (II) нитрилотриметиленфосфоновой кислотой в водных растворах по данным ЯМР <sup>31</sup>P и <sup>1</sup>H. *Коорд. хим.* 2009. Т. 35. № 9. С. 684–690.
27. **Долуда В.Ю., Сидоров А.И., Сульман Э.М., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В., Лефедова О.В.** Синтез, структура и каталитические свойства наноструктурных Pd материалов в каталитической гидрогенизации п-нитроанилина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 60–68. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.6041.
28. **Savara A., Chan-Thaw C.E., Rossetti I., Villa A., Prati L.** Benzyl alcohol oxidation on carbon-supported Pd nanoparticles: elucidating the reaction mechanism. *ChemCatChem*. 2014. V. 5. N 12. P. 3464–3473. DOI: 10.1002/cctc.201402552.
29. **Feng J., Ma C., Miedziak P., Edwards J., Brett G., Li D., Du Y., Morgan D., Hutchings G.** Au–Pd nanoalloys supported on Mg–Al mixed metal oxides as a multifunctional catalyst for solvent-free oxidation of benzyl alcohol. *Dalton Trans.* 2013. V. 42. N 40. P. 14498–14508. DOI: 10.1002/cctc.201402552.
30. **Ma C.Y., Cheng J., Wang H.L., Hu Q., Tian H., He C., Hao Z.P.** Characteristics of Au/HMS catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Catal. Today*. 2010. V. 158. N 3–4. P. 246–251. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.080.
31. **Мингалева П.Г., Лисичкин Г.В.** Маггемит как катализатор окисления спиртов воздухом. *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 341–346. DOI: 10.31857/S0028242120030156.
25. **Ogata F., Kawasaki N.** Adsorption of Pt(IV) and Pd(II) by calcined dried aluminum hydroxide gel from aqueous solution system. *J. Environ. Chem. Eng.* 2013. V. 1. N 4. P. 1013–1019. DOI: 10.1016/j.jece.2013.08.011.
26. **Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Trachevskii V.V., Rozhenko A.B., Pekhnyo V.I.** Structure of palladium(II) complexes with nitrilotrimethylenephosphonic acid in aqueous solutions according to <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR data. *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. V. 35. N 9. P. 674–680. DOI: 10.1134/s1070328409090085.
27. **Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Sulman E.M., Latypova A.R., Filippov D.V., Lefedova O.V.** Synthesis, structure and catalytic properties of Pd nanostructured materials in p-nitroaniline catalytic hydrogenation. *ChemChemTech [Изв. Высш. Учебн. Завед. Хим. Хим. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 6. P. 60–68. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.6041.
28. **Savara A., Chan-Thaw C.E., Rossetti I., Villa A., Prati L.** Benzyl alcohol oxidation on carbon-supported Pd nanoparticles: elucidating the reaction mechanism. *ChemCatChem*. 2014. V. 5. N 12. P. 3464–3473. DOI: 10.1002/cctc.201402552.
29. **Feng J., Ma C., Miedziak P., Edwards J., Brett G., Li D., Du Y., Morgan D., Hutchings G.** Au–Pd nanoalloys supported on Mg–Al mixed metal oxides as a multifunctional catalyst for solvent-free oxidation of benzyl alcohol. *Dalton Trans.* 2013. V. 42. N 40. P. 14498–14508. DOI: 10.1002/cctc.201402552.
30. **Ma C.Y., Cheng J., Wang H.L., Hu Q., Tian H., He C., Hao Z.P.** Characteristics of Au/HMS catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Catal. Today*. 2010. V. 158. N 3–4. P. 246–251. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.080.
31. **Mingalev P.G., Lisichkin G.V.** Maghemite as a catalyst for oxidation of alcohols with air. *Pet. Chem.* 2020. V. 60. N 3. P. 310–315. DOI: 10.1134/S0965544120030159.

Поступила в редакцию 18.04.2022  
Принята к опубликованию 01.06.2022

Received 18.04.2022  
Accepted 01.06.2022