

гося монослоя алкантиола модифицированный электрод опускался в раствор 1-гексантиола концентрацией 2 мМ на сутки.

Исследование характеристик полученного электрохимического сенсора методом импедансной спектроскопии проводилось после каждого этапа модификации. Так, установлено, что полученные импедансные спектры рабочего электрода, модифицированного золотом, а впоследствии и алкантиолом, соответствуют модели Рэндлса. Сопротивление переноса заряда, рассчитанное из эквивалентной схемы, составляет 45 Ом для

графитового электрода, модифицированного золотом. Однако после обработки 1-гексантиолом происходит увеличение сопротивления переноса заряда до 2400 Ом, что указывает на образование монослоя алкантиола на поверхности электрода.

Таким образом, были определены оптимальные условия создания электрохимического сенсора для детекции ОН-радикалов. В дальнейшем планируется исследование характеристик полученного сенсора и проверка его работы на модельных растворах.

Список литературы

1. Меньщикова Е.Б. *Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты.* – М.: Фирма «Слово», 2006. – 556 с.
2. Babbs C.F. // *Free Radical Biology and Medicine*, 1990. – Vol. 8. – №2. – P. 191–200.
3. Vera-Ramirez L. et al. // *Critical reviews in oncology/hematology*, 2011. – Vol. 80. – №3. – P. 347–368.
4. Zhu A. et al. // *Chemical Communications*, 2011. – Vol. 47. – №14. – P. 4279–4281.

ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА НА Ag, Au, Pd и Pd-Au КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НОСИТЕЛЯ

Д.Ю. Герман¹, Е.Н. Колобова¹, Е.Г. Пакриева¹, S.A.C. Carabineiro², A. Villa³, L. Prati³

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина, 30

²Centro de Química Estrutural
Instituto Superior Técnico Universidade de Lisboa
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

³Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Milano
Via Festa del Perdono 7-20122 Milano, Italy, dyg1@tpu.ru

С ростом численности населения планеты увеличивается потребление ископаемых ресурсов. В связи с этим, всё больший интерес привлекают альтернативные источники химических веществ. Одних из таких источников является соединение-платформа 5-гидроксиметилфурфурол (HMF). Одним из основных продуктов, получаемых в процессе окисления HMF, является 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDCA). Это вещество широко используется в фармацевтике и в производстве янтарной кислоты, а главное, является потенциальным мономером для производства полиэтиленфураноата, биополиэфира, предназначенного для замещения полиэтилентерефталата [1].

Наибольшую активность в процессах окисления HMF с использованием молекулярного

кислорода проявляют катализаторы на основе палладия, платины или золота. Однако каталитическая активность подобных нанесенных катализаторов сильно зависит от различных факторов, таких как дисперсия металла, метод приготовления, свойства носителя, взаимодействие металл-носитель и т.д., поэтому данное исследование требует дальнейшего изучения. Целью настоящей работы является изучение активности моно- и биметаллических катализаторов в процессе окисления HMF.

Окисление HMF проводили в реакторе периодического действия при температуре 60 °С и давлении 3 атмосферы O₂. В качестве растворителя использовали H₂O. Анализ пробы проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1260, оснащённом УФ и

рефрактометрическим детекторами. Катализаторы характеризовали методом РФА, БЭТ, АЭС, ПЭМ, РФЭС и индикаторным методом Гаммета. Модифицирование углеродного носителя (Сибунит) проводили в 20 % (мас.) растворах азотной кислоты или гидроксида аммония. Катализаторы синтезировали методом иммобилизации золя.

В таблице 1 представлены результаты тестов моно- и биметаллических катализаторов в окислении НМФ. Полная конверсия (97–100 %) и углеродный баланс (95–101 %) наблюдаются для всех катализаторов, кроме Ag/CeO₂/TiO₂. В то же время, осаждение серебра на Сибуните приводит к полной конверсии, хотя углеродный баланс остается на низком уровне (69 %). Это го-

ворит о том, что серебро не может остановить разложение НМФ под действием щелочи.

В целом порядок образования FDCA для оставшихся Au и Pd катализаторов был следующим: Au/TiO₂ ≤ Au/Fe₂O₃/TiO₂ < Au/Al₂O₃-V < Au/La₂O₃/TiO₂ ≤ Au/Al₂O₃-V ≤ Au/MgO/TiO₂ < Au/CeO₂/TiO₂ < Au/AlOOH-S ≤ Au/Cp < Pd/AlOOH-S < Pd/Cp < Pd-Au/Cp < Pd-Au/Cp-HNO₃ < Pd-Au/Cp-NH₄OH. Таким образом, как на Au, так и на Pd наибольшая селективность по FDCA была получена при нанесении металлов на Сибунит. Кроме того, биметаллические системы Pd-Au на углеродном носителе оказались более активными, чем соответствующие монометаллические аналоги (табл. 1).

Таблица 1. Активность моно- и биметаллических катализаторов в окислении НМФ

Катализатор	Конверсия, % через 2 часа	Селективность, %		Угл. баланс, %
		HFCA	FDCA	
Без катализатора	0	0	0	100
NaOH	30	100	0	31
Au/TiO ₂	97	94	6	95
Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	98	93	7	95
Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	99	89	11	95
Au/MgO/TiO ₂	99	87	13	95
Au/CeO ₂ /TiO ₂	99	84	16	96
Au/AlOOH-C	99	90	10	95
Au/Al ₂ O ₃ -V	100	88	12	95
Au/AlOOH-S	100	80	20	95
Ag/CeO ₂ /TiO ₂	36	100	0	30
Pd/AlOOH-S	97	50	50	100
Ag/Cp	98	98	2	69
Au/Cp	100	79	21	95
Pd/Cp	99	45	55	97
Pd-Au/Cp	99	40	60	101
Pd-Au/Cp-HNO ₃	99	32	68	96
Pd-Au/Cp-NH ₄ OH	99	30	70	98

Список литературы

1. A. Gandini, et. al., *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 1203–1379.