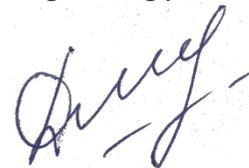


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Макеева Дарья Андреевна

**Селективное гидрирование непредельных соединений с
использованием палладиевых катализаторов на основе
азотсодержащих пористых ароматических каркасов**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Научные
руководители:**

Караханов Эдуард Аветисович
доктор химических наук, профессор

Куликов Леонид Андреевич
кандидат химических наук

**Официальные
оппоненты:**

Флид Виталий Рафаилович
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова,
заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина

Сульман Михаил Геннадьевич
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Химико-технологический факультет, профессор,
заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации

Голубина Елена Владимировна
кандидат химических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
доцент кафедры физической химии

Защита диссертации состоится «15» сентября 2023 г. в 12 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь), d-makeeva95@yandex.ru (соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.7/2576>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук

Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В нефтехимической промышленности гидрирование ацетиленов и диенов представляет собой способ очистки олефинового сырья для последующего синтеза полимеров и функционализированных ароматических соединений. Среди всех известных каталитических систем наибольшая селективность по моноенам достигается для катализаторов на основе металлического палладия. Между тем, их использование с традиционными носителями без добавления каталитических ядов (свинец, амины и т.д.) может приводить к полному гидрированию субстрата, особенно при повышенных давлениях и температурах.

В то же время, подобного каталитическим ядам действия можно добиться подбором носителя определенной структуры и состава. На селективность реакции влияют как особые взаимодействия наночастиц палладия с носителем, так и их дисперсность, распределение по размерам, электронные и геометрические характеристики поверхности металла. Целенаправленная модификация носителей для Pd-катализаторов функциональными группами способствует равномерному распределению частиц и обеспечивает контроль электронных свойств поверхности. Функционализация такого рода возможна как для традиционных носителей на основе оксида кремния и силикатов, так и для углеродных материалов, металл-органических каркасов и пористых органических полимеров.

Одним из перспективных материалов для создания гетерогенных катализаторов с использованием данного подхода являются пористые ароматические каркасы (PAFs, Porous Aromatic Frameworks) – полимерные материалы, состоящие из ароматических колец, соединенных друг с другом ковалентными C–C связями. Они характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности наряду с высокой химической и термической стабильностью. Широкий спектр доступных мономеров и способов функционализации ароматических колец открывают путь к созданию каркасов, способных к иммобилизации в их структуру наночастиц переходных металлов, в том числе палладия. Грамотный выбор мономеров для синтеза материалов и его условий позволяет регулировать как текстурные характеристики носителя и расположение функциональных групп, так и массоперенос реагентов и продуктов, морфологию частиц, эффективность их стабилизации и каталитические свойства. Использование таких носителей представляется актуальным в том числе и для создания катализаторов селективного гидрирования ацетиленов и диенов.

Степень разработанности темы диссертации

Анализ литературных данных по влиянию различных подходов модификации носителей на активность Pd-катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетиленов и диенов

демонстрирует, что ввод в структуру материалов различной природы гетероатомов N, P, S является эффективным инструментом, способствующим стабилизации частиц активной фазы. При этом текстурные характеристики материалов и, как следствие, морфология и каталитические параметры частиц активной фазы в значительной мере зависят от того, была ли произведена модификация на стадии синтеза или пост-обработки носителя. Между тем, отсутствуют систематические исследования, посвященные сравнительному анализу активности и селективности Pd-катализаторов на основе носителей, полученных подходами пре- и пост-модификации. Также ограничено количество работ, посвященных изучению Pd-катализаторов на основе пористых органических полимеров в селективном гидрировании ацетиленов и диенов.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей селективного гидрирования ряда алкинов и диенов с использованием катализаторов на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в структуру пористых ароматических каркасов, модифицированных азотсодержащими функциональными группами. В рамках работы были поставлены **следующие задачи**:

- синтезировать пористые ароматические каркасы, функционализированные аминогруппами и диэтаноломином, используя методы пре- и пост-модификации; установить закономерности влияния методов модификации пористых ароматических каркасов на их текстурные характеристики;
- на основе полученных каркасов синтезировать катализаторы, содержащие наночастицы палладия, иммобилизованные в пористую структуру материалов; с помощью комплекса физико-химических методов изучить их структуру и свойства;
- определить основные особенности протекания селективного гидрирования ацетиленов и диенов на синтезированных катализаторах; установить связь между каталитической активностью полученных систем, свойствами наночастиц палладия, нанесенных на катализатор, и строением носителя.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – гидрирование ацетиленов и диенов с использованием палладиевых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов, модифицированных азотсодержащими функциональными группами. Предмет исследования – взаимосвязь синтетического подхода и образующейся структуры пористых ароматических каркасов с особенностями строения палладиевых катализаторов и их каталитическими параметрами в селективном гидрировании непредельных соединений.

Методология и методы исследования

Состав и структуру синтезированных пористых ароматических каркасов подтверждали методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа. Состав и структуру палладиевых катализаторов на основе полученных материалов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Каталитические эксперименты проводили в стальных автоклавах периодического действия; анализ состава продуктов реакции осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии.

Научная новизна

- 1) Разработаны новые методики синтеза модифицированных азотсодержащими функциональными группами пористых ароматических каркасов, впервые синтезированы пористые ароматические каркасы, функционализированные диэтаноломином.
- 2) Впервые исследована зависимость текстурных характеристик пористых ароматических каркасов (удельная площадь поверхности, объем пор, распределение пор по размерам) от выбранной стратегии модификации: пост-, пре- или комбинации двух методов.
- 3) Показано, что структура материала и тип функциональных групп определяют морфологию наночастиц палладия наряду с электронными характеристиками их поверхности, способствуют их стабилизации и регулярному распределению в порах материала.
- 4) Установлена взаимосвязь между каталитической активностью полученных систем в селективном гидрировании ацетиленов и диенов, свойствами наночастиц палладия, нанесенных на пористые ароматические каркасы, и строением носителя.

Теоретическая и практическая значимость

Предложены новые гибридные катализаторы на основе наночастиц палладия, инкапсулированных в поры ароматических каркасов, модифицированных азотсодержащими функциональными группами. Показано, что структура носителя и природа функциональных групп определяют морфологию формирующихся наночастиц палладия и существенно влияют на активность и селективность каталитических систем в гидрировании ацетиленовых и диеновых субстратов. Синтезированные в работе катализаторы могут быть многократно использованы без потери активности. Полученные в ходе выполнения диссертации результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области нефтехимии и катализа.

Положения, выносимые на защиту:

- структурные характеристики пористых ароматических каркасов, а также морфология и распределение наночастиц палладия определяются выбранной стратегией модификации носителя азотсодержащими группами;
- палладиевые катализаторы на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов проявляют высокую активность в селективном гидрировании непредельных соединений;
- активность и селективность катализатора в гидрировании непредельных субстратов различного строения зависят как от морфологии наночастиц палладия, так и от стерических ограничений, создаваемых структурой каркаса.

Личный вклад автора

Автор лично осуществляла синтез пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе, проводила каталитические эксперименты и обработку полученных результатов. Автор участвовала в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занималась подготовкой публикаций, участвовала в научных конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад Макеевой Д.А. является основополагающим.

Публикации

По материалам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и РИНЦ и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия, и 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, 2019); 18th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18) (Москва, 2019); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021); 7th International School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» (Томск, 2022).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 236 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, указана их апробация.

Глава **Обзор литературы** посвящена краткому описанию эффектов, определяющих активность и селективность наночастиц палладия в селективном гидрировании ацетиленов и диенов, а также анализу данных о влиянии стратегий модификации носителей разных классов на их структурные характеристики, морфологию и свойства нанесенных частиц, каталитическую активность данных систем в селективном гидрировании непредельных соединений.

Экспериментальная часть описывает методы синтеза и модификации азотсодержащих пористых ароматических каркасов, а также палладиевых катализаторов на их основе. Перечислены физико-химические методы исследования характеристик синтезированных материалов, приведены методики проведения каталитических экспериментов и анализа продуктов реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Синтез и модификация азотсодержащих пористых ароматических каркасов

Синтез азотсодержащих пористых ароматических каркасов проводили, используя три стратегии модификации – *post*-, *pre*-функционализацию и их сочетание (рис. 1).

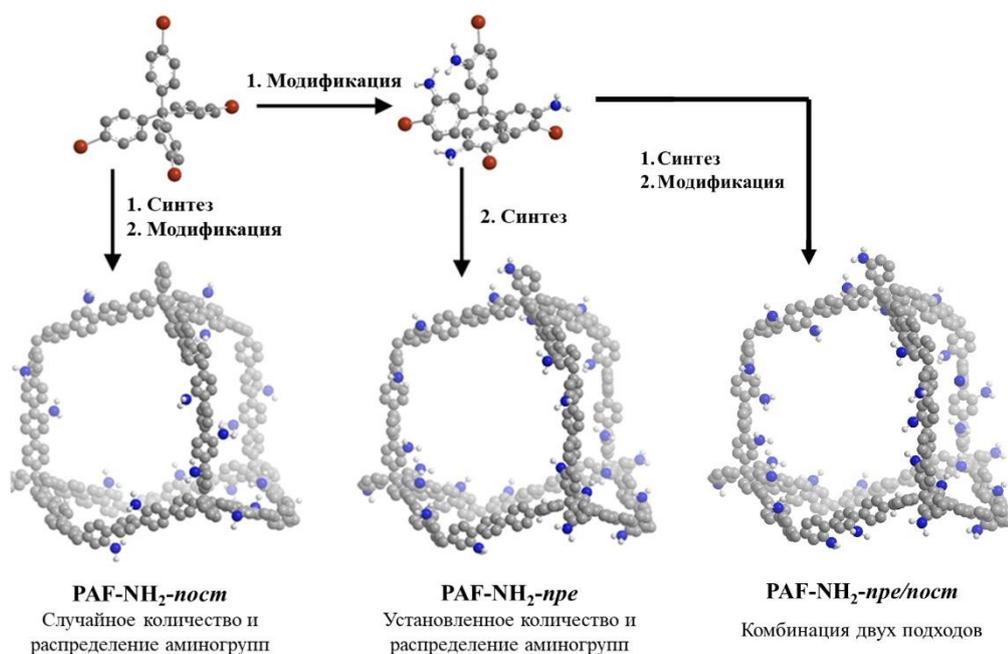


Рисунок 1. Схема использования различных подходов модификации на примере пористых ароматических каркасов, модифицированных аминогруппами.

Первый подход подразумевает модификацию синтезированного ранее каркаса. Хотя этот метод проще в исполнении, расположение функциональных групп в материале оказывается случайным. Они также могут блокировать поры вблизи поверхности материала, таким образом создавая «мертвое пространство» в объеме. При втором подходе в синтезе носителей используют мономеры, модифицированные азотсодержащими функциональными группами, что позволяет задать их количество и расположение в материале, однако синтез таких мономеров зачастую трудоемкий.

При использовании стратегии пост-модификации первоначально посредством кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с использованием *тетраakis*-(4-бромфенил)метана и 1,4-фенилендиборной либо 4,4'-бифенилдиборной кислоты получали каркасы *PAF-20* и *PAF-30*, соответственно. Катализатором реакции выступал образующийся *in situ* из ацетата палладия (II) и трифенилфосфина комплекс $Pd(PPh_3)_4$. Данные материалы отличаются друг от друга количеством бензольных колец между углеродными узлами тетрафенилметановых фрагментов: для *PAF-20* их три, для *PAF-30* – четыре (рис. 2). Выбор линкера позволяет регулировать пористые характеристики материала: например, значение удельной площади поверхности для материала *PAF-20* ($579 \text{ м}^2/\text{г}$) оказывается выше, чем для *PAF-30* ($514 \text{ м}^2/\text{г}$).

На основе полученных каркасов синтезировали материалы, модифицированные аминогруппами и фрагментами диэтаноламина (рис. 2).

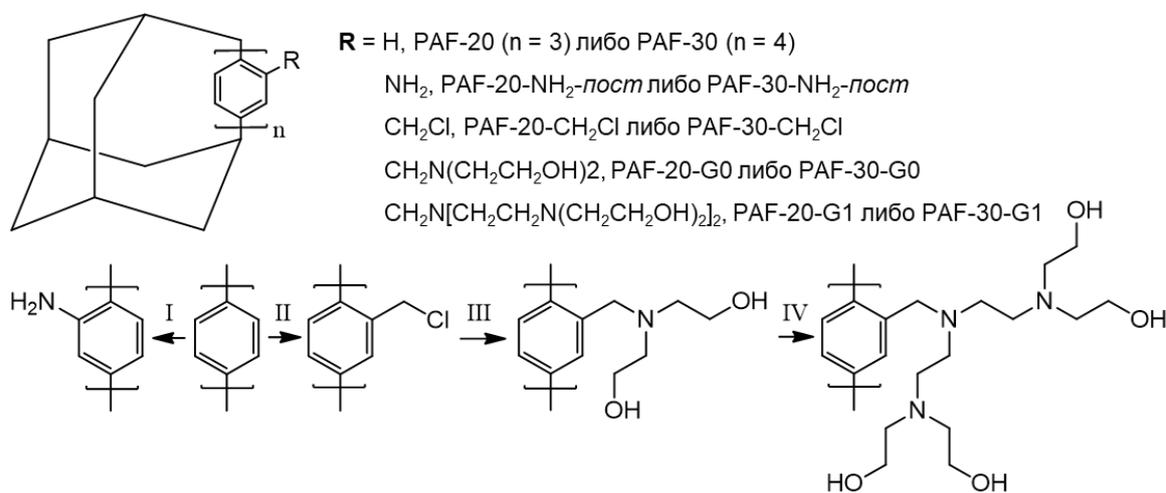


Рисунок 2. Пост-модификация материалов *PAF-20* и *PAF-30*. Реагенты: (I) 1. HNO_3 , CF_3COOH ; 2. $SnCl_2$, ТГФ; (II) CH_2O , HCl , P_2O_5 , CH_3COOH ; (III) диэтаноламин; (IV) 1. $SOCl_2$, диоксан; 2. диэтаноламин, диоксан.

Для ввода аминогрупп каркасы нитровали смесью азотной и трифторуксусной кислот, затем проводили восстановление хлоридом олова (II) в ТГФ, в результате чего получали материалы *PAF-20-NH₂-пост* и *PAF-30-NH₂-пост* (рис. 2, I). Для функционализации каркасов

диэтаноламином использовали двухстадийную схему синтеза. На первой стадии материалы PAF-20 и PAF-30 модифицировали хлорметильными группами путем их обработки соляной кислотой и формальдегидом в среде уксусной и фосфорной кислот (рис. 2, II). Полученные таким образом хлорметелированные каркасы обрабатывали диэтаноламином в присутствии йодида калия с получением материалов *PAF-20-G0-OH* и *PAF-30-G0-OH*, соответственно (рис. 2, III). Материалы серии *G0-OH* затем последовательно обрабатывали тионилхлоридом и диэтаноламином для получения каркасов *PAF-20-G1-OH* и *PAF-30-G1-OH*, соответственно (рис. 2, IV).

При реализации стратегии пре-модификации на первом этапе проводили синтез содержащего аминогруппы мономера *тетракис*-(3-амино-4-бромфенил)метана. На втором этапе из данного мономера и 1,4-фенилендиборной либо бифенил-4,4'-диборной кислот путем кросс-сочетания Сузуки получали пре-модифицированные каркасы *PAF-20-NH₂-pre* и *PAF-30-NH₂-pre*, соответственно (рис. 3).

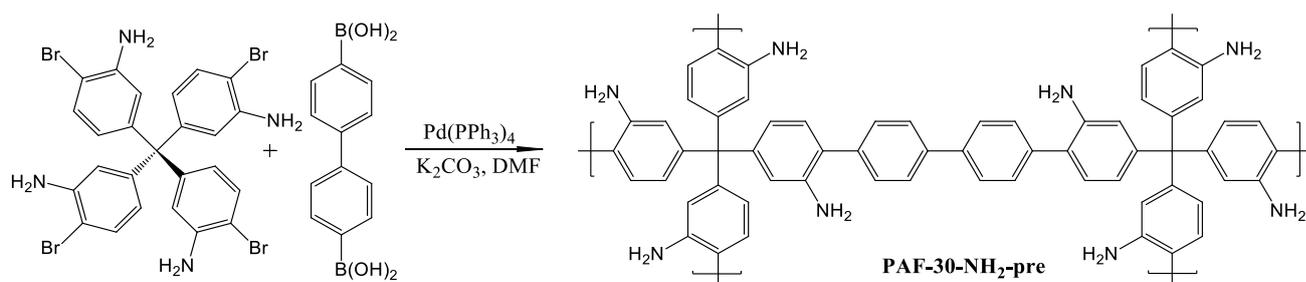


Рисунок 3. Синтез аминосодержащих PAF путем стратегии пре-модификации на примере PAF-30-NH₂-pre.

Посредством комбинации подходов *post*- и *pre*-модификации были синтезированы пористые ароматические каркасы, содержащие аминогруппы в структуре как тетрафенилметановых фрагментов, так и фениленовых линкеров. Сначала путем кросс-сочетания *тетракис*-(3-нитро-4-бромфенил)метана с 1,4-фенилендиборной либо бифенил-4,4'-диборной кислотами синтезировали каркасы *PAF-20-NO₂-pre* и *PAF-30-NO₂-pre*, которые затем нитровали смесью азотной и трифторуксусной кислот для введения в структуру дополнительных нитрогрупп с получением материалов *PAF-20-NO₂-pre/nost* и *PAF-30-NO₂-pre/nost*. Затем путем восстановления нитрогрупп хлоридом олова (II) в ТГФ синтезировали каркасы *PAF-20-NH₂-pre/nost* и *PAF-30-NH₂-pre/nost* (рис. 4).

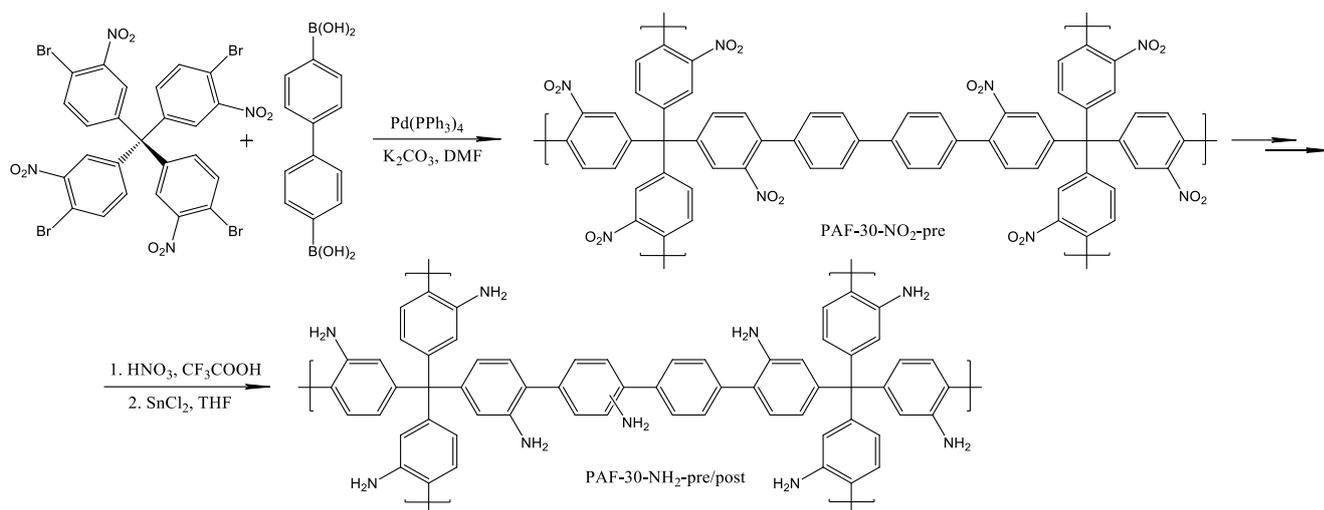


Рисунок 4. Схема синтеза азотсодержащего материала путем совмещения стратегий пост- и пре-модификации на примере PAF-30-NH₂-pre/post.

Исчезновение в ИК-спектрах полученных материалов сигнала при 1076 см⁻¹, характерного для связи C–Br, указывало на полноту протекания реакции кросс-сочетания. Эффективность модификации содержащих аминогруппы пористых ароматических каркасов определяли по исчезновению полос поглощения при 1344 и 1529 см⁻¹, относящихся к нитрогруппам, и появлению сигналов в областях 1484, 1608 и 3300–3500 см⁻¹, соответствующих аминогруппам. Для материалов серии G0-OH и G1-OH, модифицированных диэтаноломином, метод ИК-спектроскопии мало информативен, поскольку характерные для данных функциональных групп полосы поглощения не видны в спектре ввиду малого содержания заместителя.

Спектры твердотельного ¹³C ЯМР всех полученных материалов содержат сигналы при 60–70 м.д., соответствующие четвертичным атомам углерода в узлах тетрафенилметановых фрагментов, и в области 110–150 м.д., относящиеся к sp²-гибридизованным атомам углерода ароматических колец. Деконволюция спектров (рис. 5, а, б) позволяет примерно оценить соотношение атомов углерода с определенным расположением относительно аминогрупп и подтвердить, что при использовании метода *пост*-модификации нитрованию могут подвергаться бензольные кольца как в узловых тетрафенилметановых фрагментах, так и в фениленовых линкерах.

Модификацию каркасов PAF-20 и PAF-30 хлорметильными группами подтверждали появлением нового сигнала в спектрах твердотельного ЯМР ¹³C при 44 м.д. (рис. 5, в); замещение атома хлора диэтаноломином приводило к снижению его интенсивности и смещению к 49–50 м.д. (рис. 5, г). Включение фрагментов диэтанолamina в структуру каркасов серий PAF-20-G0-OH, PAF-30-G0-OH, PAF-20-G1-OH и PAF-30-G1-OH определяли по наличию в спектрах сигналов при 56–58 м.д.

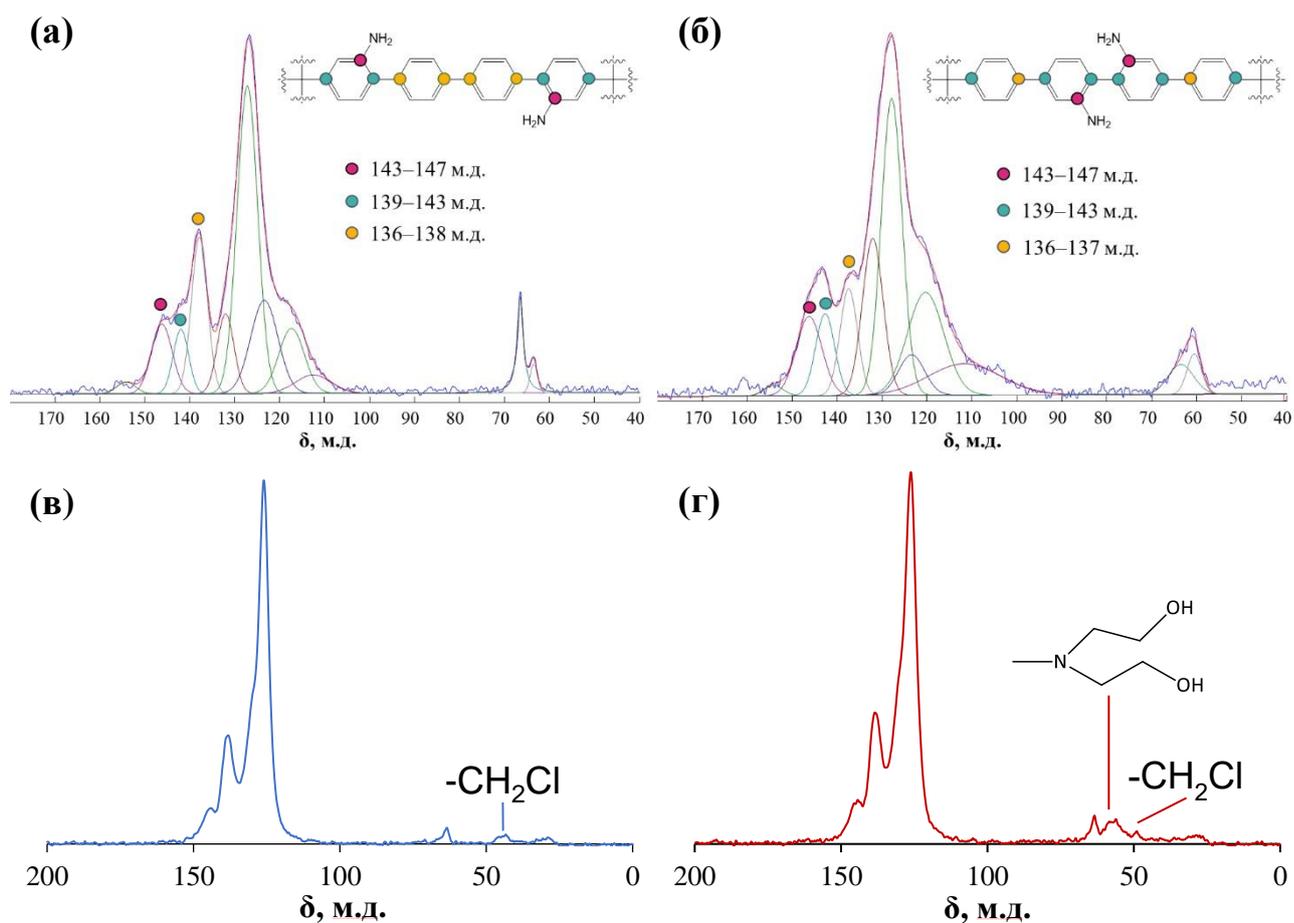


Рисунок 5. Спектры ^{13}C CP-MAS NMR пористых ароматических каркасов (а) PAF-30-NH₂-*pre*, (б) PAF-30-NH₂-*post*, (в) PAF-30-CH₂Cl и (г) PAF-30-GO-OH.

Исследование синтезированных материалов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показало, что в результате *post*-модификации значения удельной площади поверхности снижались по сравнению с исходными каркасами PAF-20 и PAF-30, по-видимому, вследствие блокировки пор функциональными группами (Табл. 1). Особенно это заметно на примере модифицированных объемным диэтаноломином каркасов, площадь поверхности которых падает с увеличением размера заместителя (PAF-20 \gg PAF-20-GO-OH $>$ PAF-20-G1-OH). Использование подхода *pre*-модификации, например, в случае PAF-20-NH₂-*pre* и PAF-30-NH₂-*pre*, способствовало сохранению значений удельной площади поверхности на уровне исходных материалов PAF-20 и PAF-30.

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных в работе азотсодержащих пористых ароматических каркасов.

№	Материал	Удельная площадь поверхности (СВЕТ), м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Содержание азота, масс. %
1	PAF-20	579	0.32	-
2	PAF-30	514	0.31	-
3	PAF-20-NH ₂ -носм	382	0.21	6.0
4	PAF-30-NH ₂ -носм	345	0.20	7.0
5	PAF-20-NH ₂ -пре	480	0.35	6.0
6	PAF-30-NH ₂ -пре	461	0.31	5.1
7	PAF-20-NH ₂ -пре/носм	600	0.42	5.1
8	PAF-30-NH ₂ -пре/носм	439	0.27	5.9
9	PAF-20-CH ₂ Cl	472	0.26	-
10	PAF-30-CH ₂ Cl	436	0.26	-
11	PAF-20-G0	29	0.03	1.8
12	PAF-30-G0	61	0.05	1.7
13	PAF-20-G1	5	0.001	1.9
14	PAF-30-G1	38	0.007	2.2

2. Синтез палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов

Внедрение наночастиц Pd в структуру PAF осуществляли путем пропитки носителей раствором ацетата палладия (II) в хлористом метиле с последующим восстановлением боргидридом натрия (рис. 6).

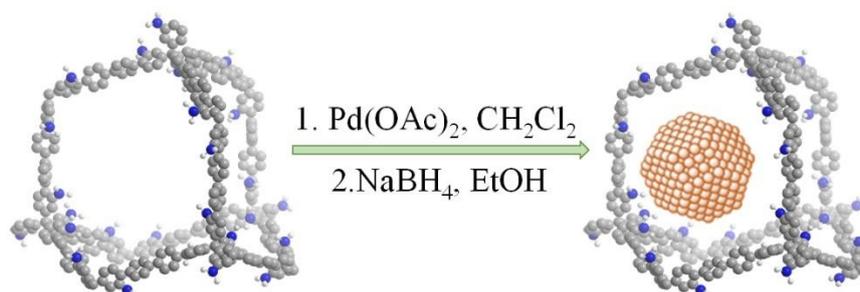


Рисунок 6. Схема синтеза Pd-катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов.

Согласно данным ПЭМ, катализатор Pd-PAF-30 на основе каркаса, не модифицированного азотсодержащими группами, характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам с максимумами в 2.4 нм и 11.1 нм (рис. 7). Наблюдаемое распределение может быть результатом ограниченной диффузии раствора ацетата палладия в поры PAF-30.

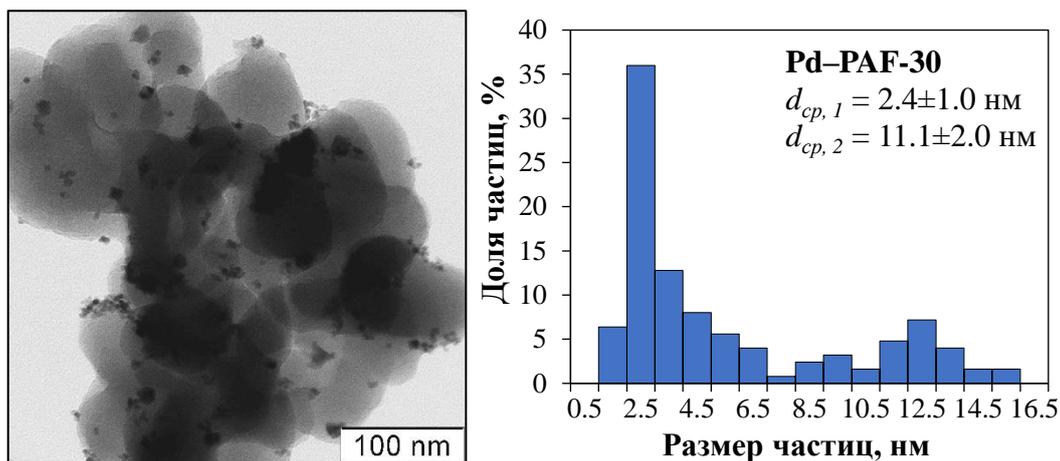


Рисунок 7. Микрофотография и распределение частиц по размерам для катализатора Pd-PAF-30.

Функционализация материалов аминогруппами приводит к более глубокому проникновению Pd(OAc)₂ в поры носителя, благодаря возможности комплексообразования, и, как следствие, более равномерному распределению частиц по размерам (рис. 8). Исключение составляют катализаторы Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH, отличающиеся наличием крупных агломератов частиц палладия на поверхности, что связано с блокировкой пор носителей PAF-20-G1-OH и PAF-30-G1-OH диэтаноламинными дендронами 2-го поколения, которые препятствуют диффузии ионов палладия вглубь структуры. Отсутствие пространственных ограничений структуры каркаса приводит к агломерации частиц (рис. 8, л и м).

Распределение частиц палладия по размерам в Pd-PAF-20-NH₂-*ност* и Pd-PAF-30-NH₂-*ност* близко к нормальному с максимумами при 2.9 нм и 3.5 нм, соответственно (рис. 8, а, б). Катализаторы Pd-PAF-20-NH₂-*нре* и Pd-PAF-30-NH₂-*нре* характеризуются более широким γ -распределением частиц по размерам с максимумами 2.6 нм и 4.2 нм, соответственно (рис. 8, в, г).

На основе материалов серии *-нре/ност* были получены катализаторы с наименьшим средним размером частиц – 2 нм (рис. 8, д-з), что обусловлено преобладанием в структуре носителей PAF-20-NH₂-*нре/ност* и PAF-30-NH₂-*нре/ност* микропор. На примере катализаторов серии *-нре/ност* было показано, что концентрация используемого для пропитки раствора ацетата палладия (II) существенно влияет на распределение частиц по размерам. В случае использования 2 мМ раствора распределение частиц было близко к нормальному с максимумами при 2.0 нм и 2.1 нм для 2%Pd-PAF-20-NH₂-*нре/ност* и 2%Pd-PAF-30-NH₂-*нре/ност*, соответственно (рис. 8, д и е). При использовании раствора концентрацией 5 мМ для катализаторов 5%Pd-PAF-20-NH₂-*нре/ност* и 5%Pd-PAF-30-NH₂-*нре/ност* возрастает доля частиц до 1–2 нм; одновременно на поверхности катализатора образуются частицы размером 4–6 нм (рис. 8, ж и з). Таким образом, при использовании более концентрированного раствора наблюдали большую глубину проникновения ионов палладия в структуру каркасов, но при этом возрастала доля частиц на поверхности носителя.

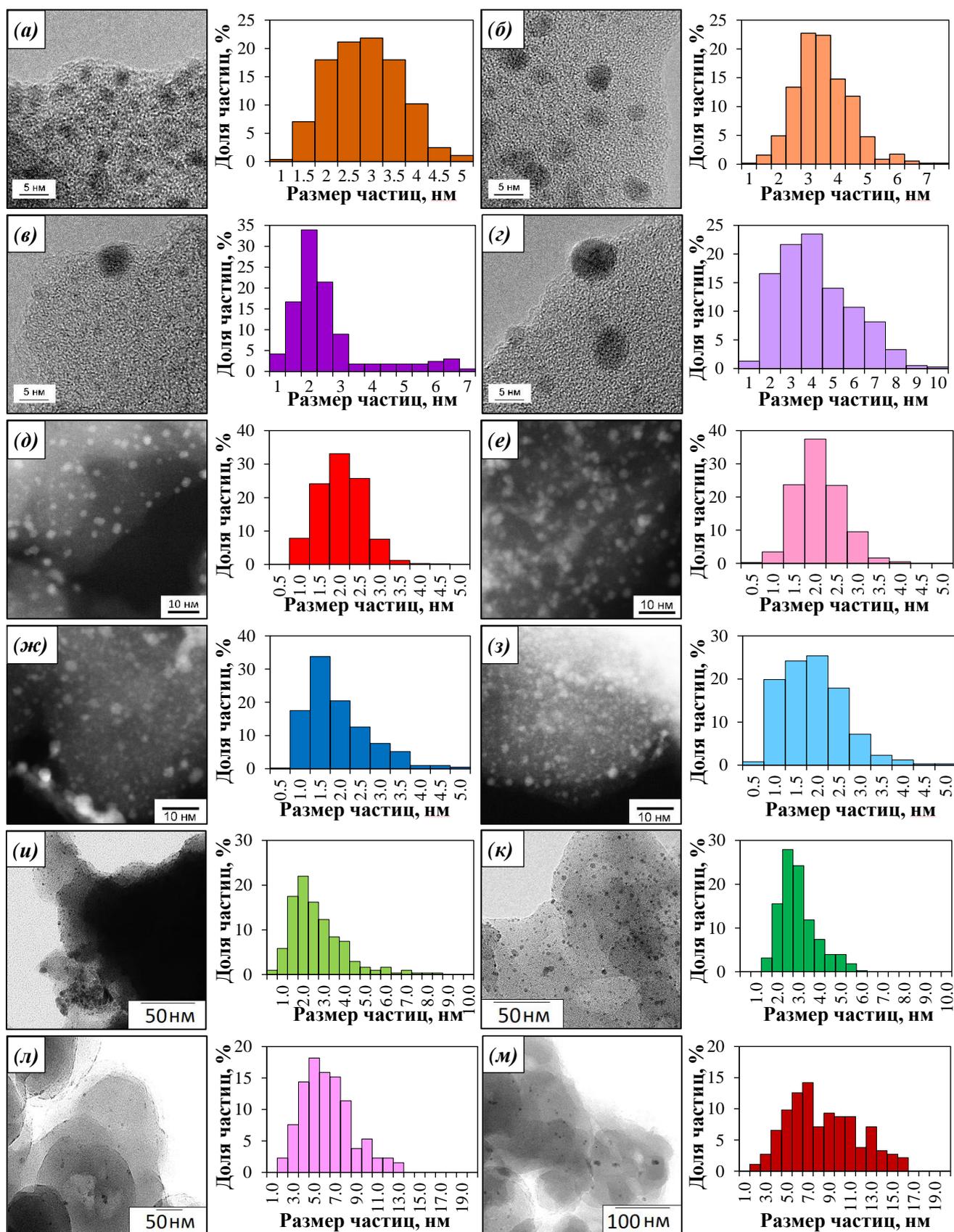


Рисунок 8. Микрофотографии синтезированных в работе катализаторов и соответствующие им распределения частиц по размерам: (а) Pd-PAF-20-NH₂-нос_т, (б) Pd-PAF-30-NH₂-нос_т, (в) Pd-PAF-20-NH₂-пре, (г) Pd-PAF-30-NH₂-пре, (д) 2%Pd-PAF-20-NH₂-пре/нос_т, (е) 2%Pd-PAF-30-NH₂-пре/нос_т, (ж) 5%Pd-PAF-20-NH₂-пре/нос_т, (з) 5%Pd-PAF-30-NH₂-пре/нос_т, (и) Pd-PAF-20-G₀, (к) Pd-PAF-30-G₀, (л) Pd-PAF-20-G₁, (м) Pd-PAF-30-G₁.

Группы диэаноламина в структуре Pd-PAF-20-G0-OH и Pd-PAF-30-G0-OH способствуют равномерному распределению частиц палладия в порах носителей, средний размер наночастиц для первого катализатора составил 2.6 нм, для второго – 3.0 нм (рис. 8, и, к).

В спектрах РФЭС синтезированных катализаторов можно выделить два основных валентных состояния Pd, одно из которых соответствует Pd⁰, а второе – Pd²⁺ (табл. 2). Наличие фазы Pd²⁺ может быть обусловлено неполным восстановлением ацетата палладия, частичным окислением металла при хранении на воздухе, а также координационными взаимодействиями наночастиц палладия с азотсодержащими группами носителей.

Таблица 2. Физико-химические характеристики катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов.

№	Катализатор	ω(Pd), масс. %	Средний размер, нм	РФЭС, эВ
1	Pd-PAF-30	4.2	2.4±1.0 11.1±2.0	61% Pd ⁰ : 336.2 3d _{5/2} , 341.5 3d _{3/2} 39% Pd ²⁺ : 337.4 3d _{5/2} , 342.7 3d _{3/2}
2	Pd-PAF-20-NH ₂ - <i>nocm</i>	3.2	2.9±0.8	31% Pd ⁰ : 335.6 3d _{5/2} , 341.0 3d _{3/2} 69% Pd ²⁺ : 337.4 3d _{5/2} , 342.6 3d _{3/2}
3	Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>nocm</i>	5.0	3.5±1.0	44% Pd ⁰ : 335.8 3d _{5/2} , 341.2 3d _{3/2} 56% Pd ²⁺ : 337.0 3d _{5/2} , 342.4 3d _{3/2}
4	Pd-PAF-20-NH ₂ - <i>npe</i>	7.5	2.6±1.4	42% Pd ⁰ : 335.4 3d _{5/2} , 340.7 3d _{3/2} 58% Pd ²⁺ : 337.2 3d _{5/2} , 342.4 3d _{3/2}
5	Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>npe</i>	6.4	4.2±1.7	58% Pd ⁰ : 335.4 3d _{5/2} , 340.7 3d _{3/2} 42% Pd ²⁺ : 336.9 3d _{5/2} , 342.2 3d _{3/2}
6	2%Pd-PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nocm</i>	1.7	2.0±0.6	66% Pd ⁰ : 335.9 3d _{5/2} , 341.0 3d _{3/2} 34% Pd ²⁺ : 338.1 3d _{5/2} , 343.1 3d _{3/2}
7	2%Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nocm</i>	1.8	2.0±0.5	60% Pd ⁰ : 335.6 3d _{5/2} , 340.8 3d _{3/2} 40% Pd ²⁺ : 337.8 3d _{5/2} , 342.8 3d _{3/2}
8	5%Pd-PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nocm</i>	1.8	1.9±0.8	65% Pd ⁰ : 335.8 3d _{5/2} , 340.9 3d _{3/2} 35% Pd ²⁺ : 337.9 3d _{5/2} , 343.0 3d _{3/2}
9	5%Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nocm</i>	2.4	1.9±0.8	56% Pd ⁰ : 335.8 3d _{5/2} , 341.0 3d _{3/2} 44% Pd ²⁺ : 337.8 3d _{5/2} , 343.0 3d _{3/2}
10	Pd-PAF-20-G0-OH	2.4	2.6±1.3	53% Pd ⁰ : 335.3 3d _{5/2} , 340.6 3d _{3/2} 47% Pd ²⁺ : 336.8 3d _{5/2} , 342.1 3d _{3/2}
11	Pd-PAF-30-G0-OH	1.0	3.0±0.9	48% Pd ⁰ : 335.1 3d _{5/2} , 340.4 3d _{3/2} 52% Pd ²⁺ : 337.0 3d _{5/2} , 342.2 3d _{3/2}
12	Pd-PAF-20-G1-OH	0.6	6.3±2.4	24% Pd ⁰ : 335.5 3d _{5/2} , 340.7 3d _{3/2} 76% PdO: 337.0 3d _{5/2} , 342.3 3d _{3/2}
13	Pd-PAF-30-G1-OH	1.8	8.5±3.3	68% Pd ⁰ : 336.2 3d _{5/2} , 341.5 3d _{3/2} 32% Pd ²⁺ : 337.8 3d _{5/2} , 343.3 3d _{3/2}

3. Гидрирование ацетиленовых и диеновых субстратов

Использование различных алкинов и диенов в качестве модельных субстратов позволяет оценить влияние способа модификации и природы функциональных групп на структурные и электронные свойства наночастиц Pd и, как следствие, на активность и селективность полученных катализаторов.

3.1. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов серии $-NH_2$ -*пост* и $-NH_2$ -*пре*

В гидрировании октина-1 наиболее активным оказался катализатор Pd-PAF-20- NH_2 -*пост*, демонстрировавший за 15 минут конверсию 51%, которая достигала максимума в ~95% за 90 минут (рис. 9). Одновременно данный катализатор показал худшую селективность по октену-1, которая составляла лишь 59% при конверсии 51%, а впоследствии падала до нуля. Катализатор Pd-PAF-30- NH_2 -*пост*, напротив, позволял достигнуть максимальной конверсии лишь в 73% за 90 минут, однако селективность по октену-1 сохранялась в его присутствии на уровне 87% даже при максимальной конверсии и

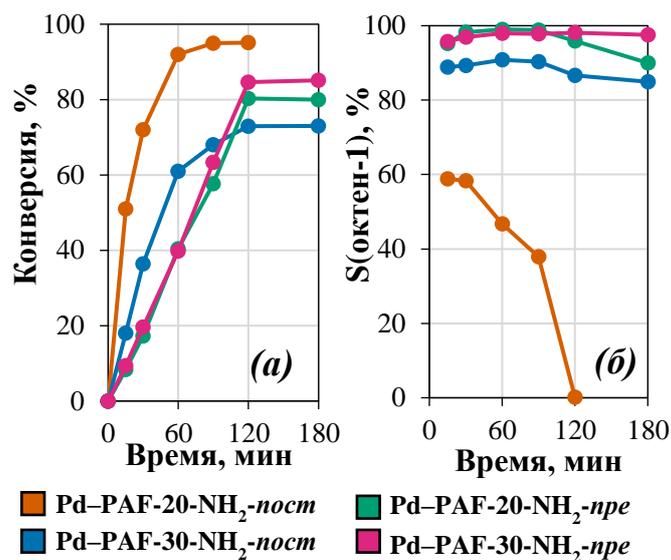


Рисунок 9. Гидрирование октина-1: а) кинетические профили, б) селективность по октену-1. Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H₂.

продолжительности реакции 180 минут. В присутствии катализаторов Pd-PAF-20- NH_2 -*пре* и Pd-PAF-30- NH_2 -*пре* реакция характеризовалась кривыми нулевого порядка: скорость реакции не зависела от концентрации субстрата, а конверсия линейно возрастала со временем и за 120 минут достигала максимума в 80% и 85%, соответственно. При этом для катализатора Pd-PAF-20- NH_2 -*пре* селективность по октену-1 начинала снижаться еще до достижения максимальной конверсии, оставаясь, тем не менее, на уровне 90% при продолжительности реакции 180 минут. Использование же катализатора Pd-PAF-30- NH_2 -*пре* позволяло почти полностью избежать последующей изомеризации и гидрирования октена-1, обеспечивая селективность 98% на всем протяжении реакции.

Увеличение соотношения субстрат/Pd для Pd-PAF-20- NH_2 -*пост* с 20000 до 40000 ведет к резкому росту селективности образования октена-1 и падению конверсии с 92% до 44% (табл. 3). При снижении соотношения субстрат/Pd с 20000 до 10000 для всех других катализаторов наблюдали рост конверсии, при этом существенно отличались значения селективности по октену-1: для Pd-PAF-30- NH_2 -*пост* она снижалась почти до нуля, для Pd-PAF-20- NH_2 -*пре* – до ~90%, а для Pd-PAF-30- NH_2 -*пре* сохранялась на уровне 98%.

Таблица 3. Гидрирование октина-1 при различных отношениях субстрат/Pd.

Катализатор	Субстрат/ Pd (мольн.)	Селективность, %			Конверсия, %
		Октен-1	Октан	Изо- октены	
Pd-PAF-20- NH ₂ - <i>пост</i>	40000	82	16	2	44
	20000	47	48	5	92
Pd-PAF-30- NH ₂ - <i>пост</i>	20000	91	9	<1	61
	10000	<1	65	35	86
Pd-PAF-20- NH ₂ - <i>пре</i>	20000	100	<1	<1	40
	8500	88	9	3	64
Pd-PAF-30- NH ₂ - <i>пре</i>	20000	100	<1	<1	39
	10000	98	2	<1	84

Условия реакции: 1 мг кат., 60°C, 1 МПа H₂, 1 ч.

Аминосодержащие катализаторы *пост*- и *пре*-серий были также испытаны в гидрировании фенилацетилена и разветвленных сопряженных диенов – 2,5-диметилгексадиена-2,4 и изопрена. Гидрирование фенилацетилена в присутствии Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* в основном протекало аналогично гидрированию октина-1 (рис. 10). Pd-PAF-20-NH₂-*пост* демонстрировал самую высокую активность, однако он также был наименее селективен по отношению к стиролу. Вид кинетических профилей гидрирования фенилацетилена для катализаторов Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* соответствует реакции I-го порядка, их отличает также более высокая селективность по стиролу на всех этапах реакции.

Скорость реакции в гидрировании 2,5-диметилгексадиена-2,4 для катализаторов серии *пост*- и *пре*- уменьшалась в ряду: Pd-PAF-20-NH₂-*пост* > Pd-PAF-30-NH₂-*пост* > Pd-PAF-20-NH₂-*пре* >> Pd-PAF-30-NH₂-*пре* (рис. 11). Для всех катализаторов среди продуктов гидрирования преобладал 2,5-диметилгексен-2, продукт 1,2-присоединения. Подобные

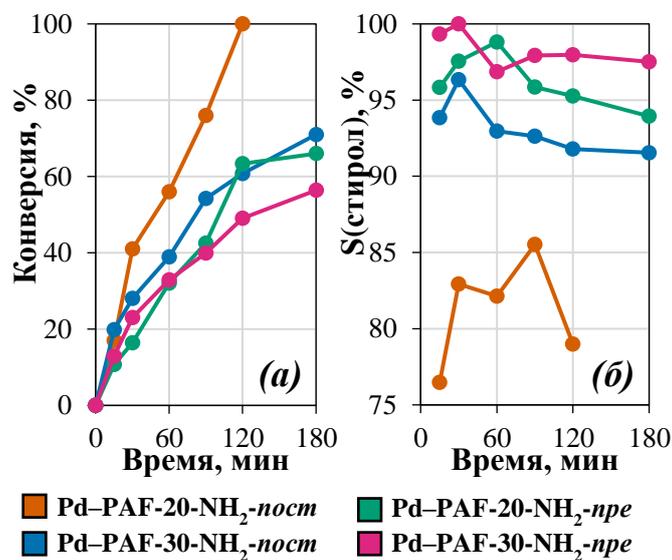


Рисунок 10. Гидрирование фенилацетилена: (а) кинетические профили, (б) селективность по стиролу. Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H₂.

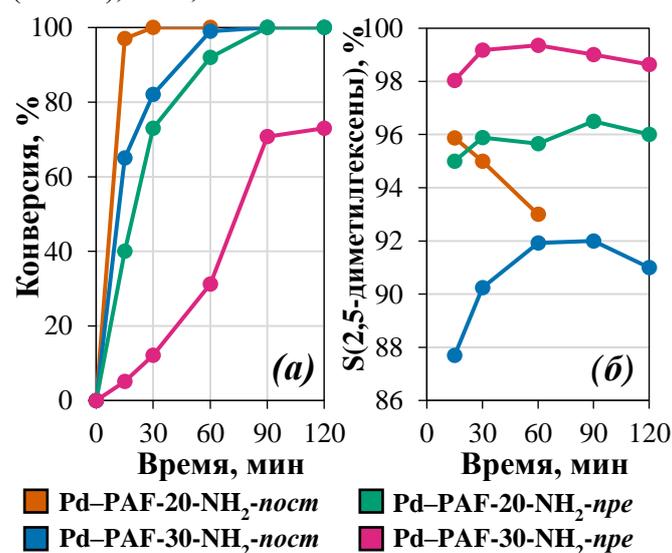


Рисунок 11. Гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4: а) кинетические профили, б) селективность по моноенам. Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H₂.

результаты могут указывать на преимущественно кинетический контроль реакции. Гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4 на Pd-PAF-30-NH₂-*пре* протекает по иному пути: в начале реакции наблюдается индукционный период, максимальная конверсия субстрата составляет 73%, также для него характерен высокий выход 2,5-диметилгексена-3. Данные результаты, по-видимому, свидетельствуют об ином характере адсорбции 2,5-диметилгексадиена-2,4 на поверхности наночастиц металла.

Основным продуктом гидрирования изопрена для всех катализаторов был 2-метил-2-бутен – продукт 1,4-присоединения (рис. 12). Поскольку изопрен характеризуется меньшей длиной цепи, чем 2,5-диметилгексадиен-2,4, то адсорбция субстрата по обеим двойным связям реализуется даже на частицах <3 нм, характерных для катализаторов серии PAF-20. Вид кинетических профилей гидрирования изопрена для катализаторов Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* соответствует таковым для 2,5-диметилгексадиена-2,4, однако в данном случае катализатор Pd-PAF-30-NH₂-*пост* был более активен. В то же время

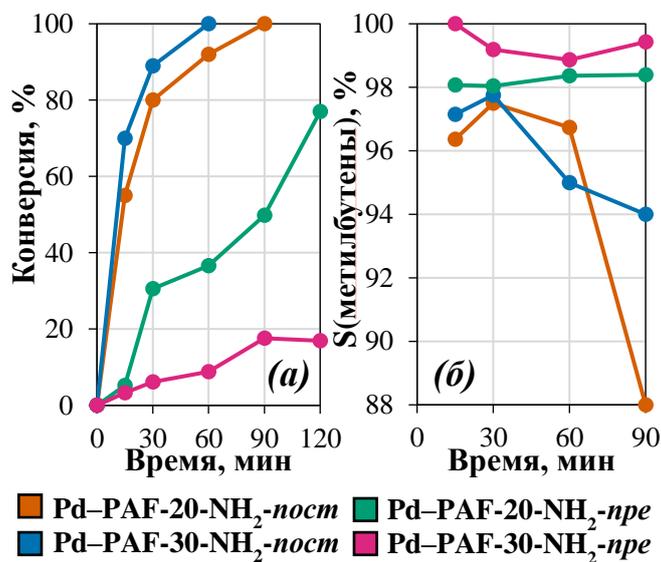


Рисунок 12. Гидрирование изопрена: а) кинетические профили, б) селективность по метилбутенам. Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H₂.

для Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* вид кинетических профилей и распределение продуктов реакции значительно отличается: оба катализатора демонстрируют более низкую конверсию субстрата, но большую селективность по метилбутенам. Данные результаты в случае Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* подтверждают влияние аминогрупп, выражающееся в блокировке обратной адсорбции образовавшегося алкена, в результате чего не происходит его дальнейшее гидрирование.

3.2. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов серии -NH₂-*пре/пост*

Палладиевые катализаторы с различным содержанием металла, синтезированные на основе материалов PAF-20-NH₂-*пре/пост* и PAF-30-NH₂-*пре/пост*, испытывали в гидрировании C₅-C₈ непредельных углеводородов различного строения (Табл. 4). Для изопрена, 2,5-диметилгексадиена-2,4 и октина-4 уже после 30 минут реакции наблюдали полную конверсию субстратов с относительно низкой селективностью по олефинам, связанной, вероятнее всего, со стерическими ограничениями структуры каркаса, из-за которых образующиеся алкены не могут покинуть пространство вблизи наночастиц металла. Высокая же

скорость реакции связана с высокой дисперсностью активной фазы. В гидрировании терминальных алкинов – гексина-1, октина-1 и фенилацетилена – для всех катализаторов, за исключением 5%Pd–PAF-20-NH₂-*пре/пост* в случае октина-1, наблюдали более низкую активность наряду с более высокой селективностью (более 90%).

Таблица 4. Распределение продуктов гидрирования ряда непредельных субстратов при использовании синтезированных палладиевых катализаторов.

Субстрат	Продукт	Выход, %			
		2%Pd–PAF-20-NH ₂ - <i>n/n</i>	2%Pd–PAF-30-NH ₂ - <i>n/n</i>	5%Pd–PAF-20-NH ₂ - <i>n/n</i>	5%Pd–PAF-30-NH ₂ - <i>n/n</i>
Фенилацетилен	Стирол	70	60	75	38
	Этилбензол	5	5	6	3
Гексин-1	Гексен-1	10	7	25	9
	Гексан	<1	<1	<1	<1
	Изопродукты	<1	<1	<1	<1
Октин-1	Октен-1	31	19	45	17
	Октан	3	1	19	4
	Изопродукты	<1	<1	22	<1
Октин-4	Октен-4	79	73	69	85
	Октан	17	20	26	13
	Изопродукты	4	7	5	2
2,5-Диметилгексен-2,4	2,5-Диметилгексен-3	21	17	16	16
	2,5-Диметилгексен-2	75	78	80	79
	2,5-Диметилгексан	4	5	4	5
Изопрен	2-Метилбутен-1	<1	<1	<1	<1
	2-Метилбутан	35	15	68	44
	3-Метилбутен-1	4	9	1	3
	2-Метилбутен-2	61	76	31	52

Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 10 атм H₂, 30 мин.

Для катализаторов 2%Pd–PAF-20-NH₂-*пре/пост* и 5%Pd–PAF-20-NH₂-*пре/пост* также была изучена зависимость активности и селективности от отношения субстрат/Pd в гидрировании октина-1 (Табл. 5). Уменьшение соотношения субстрат/Pd до 10000 для 2%Pd–PAF-20-NH₂-*пре/пост* ведет к росту конверсии с 34% до 83% с сохранением селективности по октену-1 на уровне 90%, что соотносится с результатами для Pd–PAF-20-NH₂-*пре*, характеризующегося схожими текстурными параметрами материала и дисперсностью частиц. Для 5%Pd–PAF-20-NH₂-*пре/пост* увеличение соотношения субстрат/Pd до 40000 ведет к снижению конверсии со 100% до 30% и росту селективности по октену-1 до 97%. Данная закономерность подобна таковой для катализатора Pd–PAF-20-NH₂-*пост*; при этом более высокая селективность катализатора 5%Pd–PAF-20-NH₂-*пре/пост* обусловлена более выраженным электронным эффектом аминогрупп вследствие их иного расположения и большего содержания относительно палладия.

Таблица 5. Варьирование соотношения субстрат/Pd в гидрировании октина-1.

Катализатор	Субстрат/Pd	Конв., %	Селективность, %		
			Октен-1	Октан	Изо-октены
2%Pd-PAF-20-NH ₂ -n/n	20000	34	91	9	<1
	10000	83	90	6	4
5%Pd-PAF-20-NH ₂ -n/n	40000	30	97	3	<1
	20000	100	45	19	22

Условия реакции: 1 мг кат., 60°C, 10 атм H₂, 30 мин.

3.3. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов, содержащих фрагменты диэтанолamina

Катализаторы на основе материалов, содержащих фрагменты диэтанолamina, были испытаны в гидрировании гексина-1, октина-1, фенилацетилена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (рис. 13). Активность катализаторов существенно зависела как от типа каркаса (PAF-20 или PAF-30), так и от поколения привитого диэтанолaminного дендрона.

Для катализатора Pd-PAF-20-G0-OH наблюдали

уменьшение конверсии с увеличением размера субстрата: так, при переходе от гексина-1 к большему по длине цепи октину-1 конверсия уменьшалась с 90% до 8%, а селективность по целевому моноену – с 94–95% до 80–85%. Переход от каркаса PAF-20 к PAF-30, обладающему более свободной пористой структурой, способствовал заметному повышению активности для катализатора Pd-PAF-30-G0-OH по сравнению с Pd-PAF-20-G0-OH: так, конверсия фенилацетилена увеличилась с 22% до 73%, октина-1 – с 8% до 98%, а 2,5-диметилгексадиена-2,4 – с 24% до 100%.

Последующий рост поколения дендронов приводил к резкому падению активности по всем субстратам, то есть проявлению сильного отрицательного дендритного эффекта. Гидрированию в присутствии катализаторов Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH подвергался только небольшой линейный гексин-1, для которого были получены значения конверсии 11% и 37% за 30 минут, соответственно.

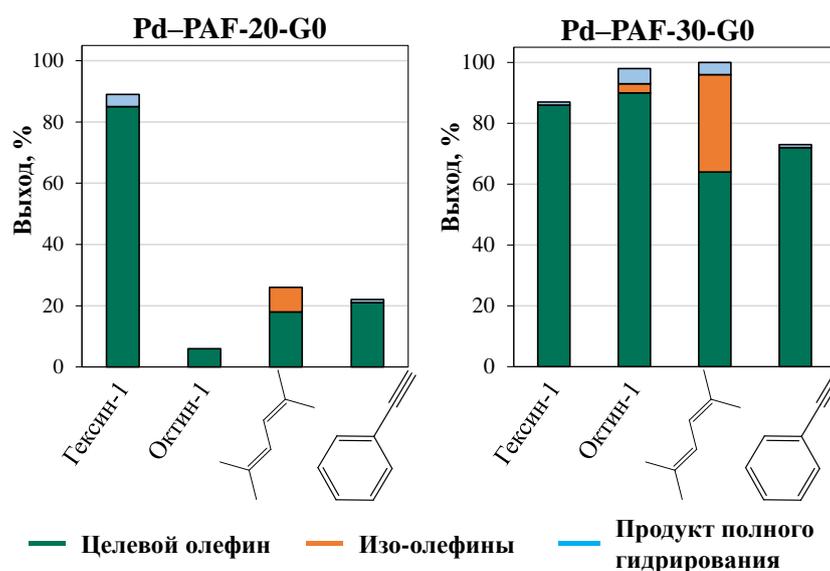


Рисунок 13. Кинетические профили гидрирования для катализаторов на основе материалов серии G0-OH. Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000, 80°C, 1 МПа H₂, 30 мин.

3.4. Сравнение полученных в работе каталитических систем с палладиевым катализатором на основе немодифицированного пористого ароматического каркаса

Сравнение синтезированных в работе палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов серии PAF-30 с полученным катализатором Pd-PAF-30 в гидрировании октина-1 показало, что последний наиболее активен; наименее же активны катализаторы серии *-npe/nost*: 5%Pd-PAF-30-NH₂-*npe/nost* и 2%Pd-PAF-30-NH₂-*npe/nost* (рис. 14). Общее снижение активности катализаторов на основе азотсодержащих материалов по сравнению с Pd-PAF-30 может быть обусловлено блокировкой части активных центров на поверхности частиц палладия ввиду координации функциональными группами.

Селективность для Pd-PAF-30 обеспечивается, прежде всего, эффективным вытеснением олефина алкином до полного превращения последнего. Схожее значение при наличии аминогрупп для катализатора Pd-PAF-30-NH₂-*nost* может быть обусловлено меньшим размером частиц по сравнению с Pd-PAF-30. Катализатор 5%Pd-PAF-30-NH₂-*npe/nost* отличается не только преобладанием в своей структуре малых пор (≤ 2 нм) и высокодисперсных частиц (~1–2 нм), но и плотным расположением последних, что также ведет к снижению селективности. Наибольшей селективностью по целевому моноену ($\geq 95\%$) характеризовались катализаторы Pd-PAF-30-NH₂-*npe*, 2%Pd-PAF-30-NH₂-*npe/nost* и Pd-PAF-30-G0.

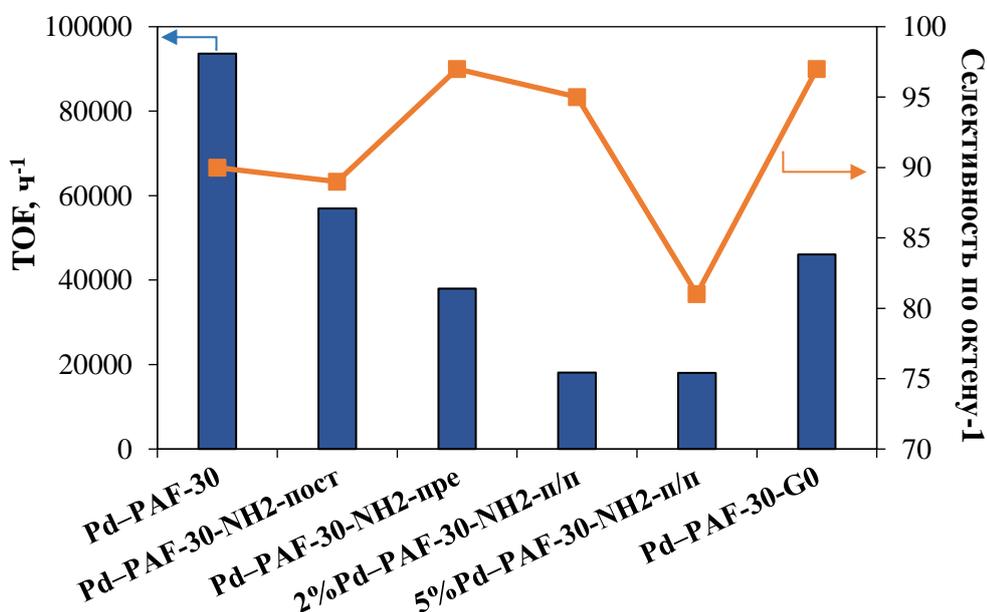


Рисунок 14. Сравнение активности и селективности палладиевых катализаторов на основе немодифицированного и модифицированных азотсодержащими группами пористых ароматических каркасов в гидрировании октина-1. Условия реакции: 1 мг кат., субстрат:Pd = 20000:1 (мольн.), 60°C, 1 МПа H₂, 30 мин.

Для всех синтезированных катализаторов была показана принципиальная возможность повторного использования (табл. 6). Как видно, в отличие от катализатора PAF 30 на основе

немодифицированного пористого ароматического каркаса, который демонстрировал падение конверсии с каждым новым реакционным циклом, Pd-катализаторы на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов в целом демонстрируют лучшую устойчивость к вымыванию металла и для них, как правило, уже к третьему циклу наблюдали стабилизацию конверсии.

Таблица 6. Исследование стабильности полученных в работе Pd-катализаторов.

№	Катализатор	Субстрат	Конверсия, %					
			1	2	3	4	5	6
1	Pd-PAF-30	Октин-1	35	29	21	17	15	11
2	Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>пост</i>		36	25	15	13	10	8
3	Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>пре</i>		20	26	33	35	31	29
4	2%Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>n/n</i>	Фенилацетилен	65	44	35	28	20	16
5	5%Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>n/n</i>		31	26	23	19	17	18
6	Pd-PAF-30-G0	Гексин-1	86	85	69	73	74	-

Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 1 МПа Н₂, 30 мин, (1–5) 60°C, (6) 80°C.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получен ряд азотсодержащих пористых ароматических каркасов с использованием стратегии пост-модификации, подразумевающей функционализацию исходных материалов PAF-20 или PAF-30 аминогруппами/диэтаноломином (PAF-20-NH₂-*пост* и PAF-30-NH₂-*пост*/PAF-20-G0-OH и PAF-30-G0-OH, PAF-20-G1-OH и PAF-30-G1-OH), и подхода пре-модификации, при котором в синтезе материалов используют функционализированные ранее аминогруппами мономеры (PAF-20-NH₂-*пре* и PAF-30-NH₂-*пре*). Путем комбинации двух методов были синтезированы материалы PAF-20-NH₂-*пре/пост* и PAF-30-NH₂-*пре/пост*. Установлено, что пре-модификация позволяет предотвратить падение значений удельной площади поверхности по сравнению с исходными материалами при функционализации.

2. Азотсодержащие пористые ароматические каркасы были использованы для иммобилизации наночастиц палладия. Показано, что характер распределения и средний размер образующихся частиц зависят от стратегии модификации каркаса. Так, для катализаторов Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* распределение близко к нормальному с максимумами при 2.9 и 3.5 нм, в то время как Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* описываются гамма-распределениями с максимумами при 2.6 и 4 нм, соответственно. Для палладиевых катализаторов на основе серии *пре-/пост-* было характерно наибольшее соотношение N/Pd и наибольшая доля частиц менее 2 нм. На примере данных систем показано, что пропитка материалов более концентрированным раствором ацетата палладия ведёт к росту доли как ультрамалых (менее 2 нм) частиц в порах, так и крупных (4–6 нм) частиц на поверхности носителя. Для катализаторов

на основе каркасов, модифицированных фрагментами диэтанолamina, средний размер частиц определяло поколение заместителя: для Pd-PAF-20-G0-OH и Pd-PAF-30-G0-OH он составил 3 нм, для Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH – 6 нм и 9 нм, соответственно.

3. Показано, что катализаторы Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* демонстрируют более высокую активность (TOF более 50 тыс. ч⁻¹ в случае ацетиленов и более 100 тыс. ч⁻¹ для диенов) по сравнению с Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* (не более 50 тыс. ч⁻¹). В то же время, катализаторы на основе материалов *пре*-серии были более селективны: в случае всех исследованных субстратов – октина-1, фенилацетилена, изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 – селективность по моноенам превышала 95%.

4. Установлено, что высокая доля частиц размером менее 2 нм и структурные ограничения каркасов в случае серии *пре*-/*пост*- определяли высокую активность и низкую селективность данных катализаторов в гидрировании диенов и октина-4. Для терминальных алкинов (гексин-1, октин-1, фенилацетилен) была характерна обратная закономерность – активность катализаторов была значительно ниже, но селективность по моноенам превышала 90%.

5. Показано, что активность и селективность катализаторов на основе материалов, модифицированных фрагментами диэтанолamina, были обусловлены поколением заместителя. Катализатор Pd-PAF-20-G0-OH был наиболее активен в гидрировании гексина-1 (TOF ≈ 100 тыс. ч⁻¹, селективность 96%), в то время как Pd-PAF-30-G0-OH был также активен в гидрировании C₈-субстратов с селективностью по моноенам более 95% (TOF более 100 тыс. ч⁻¹). Катализаторы Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH демонстрировали активность только в гидрировании гексина-1.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия:

1. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., **Makeeva D.**, Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // Catalysis Today. – 2020. – V. 357. – P. 176–184. **Impact factor: 6.562 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021), 40%.**

2. Kulikov L., Kalinina M., **Makeeva D.**, Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks, Modified with Ethanolamino-Groups, for Hydrogenation of Alkynes, Alkenes and Dienes // Catalysts. – 2020. – V. 10. – № 10. – P. 1106. **Impact factor: 4.501 (Web of Science, 2021), SJR Q2 (2021), 50%.**

3. **Makeeva D.**, Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. – 2022. – V. 517. – P. 112012. **Impact factor: 5.089 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021), 60%**.
4. **Макеева Д.А.**, Куликов Л.А., Оськина Е.Д., Уваров О.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Палладиевые катализаторы на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов для гидрирования непредельных соединений // *Нефтехимия*. – 2022. – Т. 62. – № 6. – С. 907–920. **Импакт-фактор РИНЦ: 0.559** // Перевод: **Makeeva D.**, Kulikov L., Oskina E., Uvarov O., Maximov A., Karakhanov E. Palladium Catalysts Based on Nitrogen-Containing Porous Aromatic Frameworks for Hydrogenation of Unsaturated Compounds // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – V. 62. – № 10. – P. 1183–1194. **Impact factor: 1.258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021), 50%**.

Иные публикации (тезисы докладов):

1. **Makeeva D.A.**, Kulikov L.A. Pd-catalysts based on amino-containing porous aromatic frameworks for the semi-hydrogenation of alkynes and dienes // *CATALYSIS: from science to industry: Proceedings of VII International scientific school-conference for young scientists “Catalysis: from science to industry”* / Tomsk State University. – Tomsk: TSU Publishing House, 2022. – С. 61.
2. **Makeeva D.A.**, Kulikov L.A. Directed Synthesis of Porous Aromatic Frameworks as Supports for Transition Metal Nanoparticles in Various Hydrogenation Processes // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts (May 16-19, 2021, Novosibirsk, Russia)* [Electronic resource] / eds.: Prof. V.I. Bukhtiyarov, Prof. O.N. Martyanov – Novosibirsk: Boreskov institute of Catalysis SB RAS, 2021 – С. 239.
3. **Makeeva D.A.**, Kulikov L.A., Karakhanov E.A. Hydrogenation of unsaturated compounds over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *18th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18): book of abstracts (Russia, Moscow, June 10–13, 2019)* / Editors: E.A. Karakhanov, A.L. Maximov – М: Издательство Проспект, 2019. – С. 93.
4. **Макеева Д.А.**, Куликов Л.А. Палладиевые катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов для селективного гидрирования непредельных соединений // *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»* / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). Секция «Химия», подсекция «Катализ», № 45.
5. **Макеева Д.А.**, Куликов Л.А. Pd-катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов для гидрирования непредельных соединений // *Сборник тезисов докладов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (17–21 сентября 2018 г., г. Звенигород)*. – М.: ИНХС РАН, 2018. – С. 366.