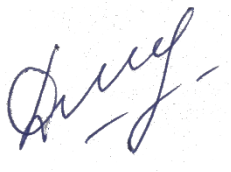
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Макеева Дарья Андреевна

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

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор
Караханов Эдуард Аветисович
кандидат химических наук
Куликов Леонид Андреевич

Москва – 2023

Оглавление

1. Введение ... 4
2. Обзор литературы ... 9
2.1. Основные факторы, определяющие активность наночастиц палладия в селективном гидрировании непредельных соединений ... 10
2.2. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе силикатных материалов ... 13
2.3. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе углеродных материалов ... 23
2.4. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе металл-органических каркасов ... 38
2.5. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе пористых органических полимеров ... 45
2.5.1. Сверхсшитые полимеры ... 46
2.5.2. Дендримерные матрицы ... 50
2.5.3. Ковалентные органические каркасы и пористые органические клетки ... 53
2.5.4. Сопряженные микропористые и пористые ароматические каркасы ... 58
3. Экспериментальная часть ... 66
3.1. Реактивы, использованные в работе ... 66
3.2. Синтез мономеров для пористых ароматических каркасов ... 67
3.3. Синтез и модификация пористых ароматических каркасов ... 68
3.4. Синтез катализаторов и проведение каталитических испытаний ... 75
3.5. Аналитическое оборудование ... 77
4. Обсуждение результатов ... 79
4.1. Синтез и модификация азотсодержащих пористых ароматических каркасов ... 80
4.1.1. Синтез материалов, модифицированных аминогруппами ... 80
4.1.2. Синтез материалов, модифицированных диэтаноламинными дендронами ... 92
4.2. Синтез палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов ... 97
4.3. Гидрирование ацетиленовых и диеновых субстратов с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов ... 109

4.3.1. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов серии –NH_2-пост и –NH_2-пре 111
4.3.2. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов серии –NH_2-пре/пост 123
4.3.3. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов, содержащих фрагменты диэтаноламина 127
4.3.4. Сравнение полученных в работе каталитических систем с палладиевым катализатором на основе немодифицированного пористого ароматического каркаса ... 131
5. Заключение 134
6. Основные результаты и выводы 135
Список сокращений 137
7. Список литературы 138

1. Введение

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 диэтаноламином, 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 диэтаноламином.
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 принимала участие в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занималась подготовкой статей и тезисов докладов к публикации, 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 и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 236 наименований.

2. Обзор литературы

Жидкофазное селективное гидрирование углеводородов ацетиленового и диенового ряда широко используется как в нефтехимии, так и в тонком органическом синтезе. Данный процесс критически значим для очистки олефинов – ценного сырья полимерной промышленности – от образующихся в качестве побочных продуктов ацетиленов, выступающих каталитическими ядами процесса полимеризации [1,2]. Ацетиленовые и диеновые углеводороды C_5–C_8 также входят в состав пироконденсата – фракции 36–204°C, образующейся в процессах термического, парового или каталитического крекинга нафты [3,4]. Пироконденсат может быть использован для получения светлых нефтеполимерных смол, как растворитель для лакокрасочных материалов, в качестве добавки к моторным топливам, либо как источник олефинов. Ацетиленовые и диеновые углеводороды отличаются высокой реакционной способностью, поэтому для хранения и дальнейшего использования пироконденсат необходимо стабилизировать, причем экономически более выгодным представляется не выделение данных углеводородов, а их селективное гидрирование. Важную роль селективное гидрирование играет и в тонком органическом синтезе, где является, например, ключевой стадией синтеза витаминов E, K и β-каротина [5,6].

Известно, что ряд переходных металлов, включая Pt [7], Ni [8,9], Cu [10] и Ag [11], демонстрирует высокую активность в гидрировании ненасыщенных C–C связей; между тем, палладий характеризуется наивысшей селективностью по олефинам в гидрировании алкинов и диенов [12]. При этом следует отметить, что после полного превращения субстратов образующиеся моноены, как правило, довольно легко гидрируются до соответствующих алканов, особенно в условиях высоких давлений и температур [13,14]. Для достижения наиболее высокой селективности по целевым олефинам необходимо учитывать ряд факторов, который помимо условий проведения реакции включает дисперсность металла, концентрацию реагентов и продуктов, диффузионные ограничения в системе. Другой проблемой видится агрегация частиц активной фазы, приводящая к потере каталитической активности [15].

Для стабилизации активной фазы и получения максимального выхода олефинов распространено использование промоторов (Cu [16], Ag [17], Zn [18], Ni [19] и др.) или модификаторов – монооксида углерода либо соединений, содержащих атомы азота или серы [20,21]. Различие двух групп состоит в принадлежности либо к каталитической системе (промоторы), либо к реакционной массе (модификаторы). Механизм их действия в целом можно объяснить двояким образом: частичной блокировкой активных центров на поверхности палладия и лигандным эффектом, отвечающим за изменение электронной плотности металла, влияющей в свою очередь на адсорбцию субстратов и промежуточных продуктов реакции. Промышленный катализатор селективного гидрирования алкинов – промотированный свинцом палладий на

$CaCO_3$ с добавлением хинолина, известный как катализатор Линдлара, – сочетает обе эти стратегии [22,23]. При этом к минусам данной системы можно отнести обусловленную присутствием свинца токсичность, отсутствие возможности настройки морфологии активной фазы и большой расход хинолина.

Следует отметить, что подобного влиянию модификаторов действия можно добиться путем выбора носителя оптимальной структуры и состава [24]. Взаимодействия с носителем определяют ключевые характеристики активной фазы – размер, форму и распределение наночастиц, электронные и геометрические свойства их активных центров [25]. Именно поэтому в последние годы помимо катализатора Линдлара и традиционных систем на основе оксидных материалов, алюмосиликатов и активированного угля, интерес ученых также привлекают носители, содержащие в структуре азот, серу или фосфор. Введение данных гетероатомов в структуру носителя позволяет, кроме того, отказаться от использования модификаторов и исключить стадию их выделения из реакционной смеси.

Внедрение азота, серы или фосфора может осуществляться как на стадии синтеза носителя при использовании содержащих гетероатомы исходных соединений, так и при обработке синтезированного ранее материала соответствующими реагентами. Использование первого подхода позволяет задать определенное расположение гетероатомов в материале, однако синтез носителя зачастую становится более трудоемким [26–28]. Второй метод чаще оказывается менее сложен с точки зрения синтеза, однако расположение содержащих гетероатомы функциональных групп в материале оказывается случайным [29,30]. Возможно также осуществление комбинации двух подходов, что позволяет варьировать содержание и положение гетероатомов в носителе, и, следовательно, влиять на доступность наночастиц, их стабильность и каталитические свойства.

Данный литературный обзор посвящен изучению влияния стратегий модификации носителей разных классов на их структурные характеристики, морфологию и свойства нанесенных частиц палладия, а также каталитическую активность данных систем в селективном гидрировании непредельных соединений.

2.1. Основные факторы, определяющие активность наночастиц палладия в селективном гидрировании непредельных соединений

Классическое объяснение возможности селективного получения соответствующего алкена в гидрировании ацетиленов и диенов на палладии заключается в том, что активность и селективность катализатора регулируются термодинамическими эффектами, то есть специфическими взаимодействиями активных центров с различными ненасыщенными C–C связями. Благодаря более высокой энтальпии адсорбции алкинов, почти вся поверхность металла оказывается покрыта ими вплоть до почти полного их исчезновения. Это означает, что алкин

либо вытесняет алкен с поверхности, либо блокирует его реадсорбцию [31,32]. Между тем, скорость гидрирования индивидуального алкена зачастую выше, чем соответствующего алкина при тех же условиях, ввиду чего после полного превращения алкина, а также при высоких давлениях и температурах образующийся олефин, как правило, легко подвергается дальнейшему гидрированию до соответствующего алкана. Кроме того, в ряде работ была доказана возможность прямого превращения алкина в алкан [33]. Таким образом, механизм гидрирования алкинов с образованием либо олефина, либо алкана может осуществляться двумя путями (рис. 1). Путь (а) представляет собой гидрирование алкина до алкена, за которым следует десорбция и реадсорбция последнего с последующим гидрированием до алкана. Путь (б) осуществляется через многократно связанные с поверхностью алкиновые интермедиаты, которые напрямую гидрируются в алкан. Подбор структуры катализатора и параметров реакции позволяет направлять реакцию по определенному пути и, таким образом, регулировать селективность.

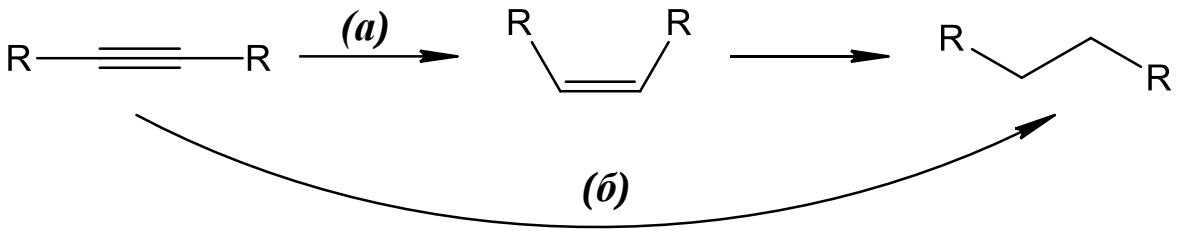


Рисунок 1. Схема гидрирования ацетиленов на поверхности палладия.

Активность и селективность катализатора в гидрировании непредельных соединений определяет множество факторов. Прежде всего, это эффекты морфологии наночастиц – их размер и форма, наличие специфических типов активных центров.

Размер частиц металла влияет как на активность, так и на селективность катализатора. Установлено, что уменьшение дисперсности может способствовать снижению удельной активности, поскольку кристаллографические плоскости с высокими координационными числами, характерные для более крупных частиц (более 4 нм), обычно менее активны в гидрировании [34]. В то же время, для них часто отмечают более высокую селективность по целевым олефинам.

Увеличение дисперсности, в свою очередь, также может приводить к снижению активности ввиду образования стабильных комплексов богатых электронами ненасыщенных алкинов с атомами низкой координации, наличие которых характерно для металлических частиц малых размеров (≤2 нм) [35–37]. Для подобных частиц зачастую отмечают падение селективности, так как для активации связи C≡C необходимо присутствие многоатомного

активного центра, а вероятность его образования значительно уменьшается по мере уменьшения размера наночастиц металла (т.н. «геометрический эффект»). Между тем, высокая активность катализаторов, характеризующихся высокой дисперсностью палладия, была подтверждена в ряде экспериментальных работ [34,38].

Варьирование формы частиц тоже подразумевает изменение соотношения кристаллографических плоскостей: кубы содержат только атомы плоскости (100), октаэдры – (111), в то время как кубоктаэдрам (сферам) свойственно сочетание обоих типов [24]. Возможность получения частиц заданной формы была достигнута лишь недавно благодаря развитию коллоидных методов, из-за чего количество работ, посвященных экспериментальному изучению влияния формы частиц на их каталитическую активность, ограничено, особенно по теме гидрирования непредельных соединений. При этом результаты исследований могут противоречить друг другу: так, авторы [39] наблюдали зависимость активности катализатора от формы частиц (кубической или сферической) в гидрировании 2-бутиндиола-1,4, в то время как в работе [40] подобную закономерность в гидрировании 2-метилбутин-3-ола-2 не отмечали.

Между тем, результаты теоретического анализа адсорбции ацетилена и этилена [41], а также фенилацетилена и стирола [42] на гранях Pd (111) и (100) и ребрах Pd (211) по модели DFT демонстрируют, что активность различных центров на поверхности палладия изменяется в ряду Pd (211) > Pd (111) >> Pd (100) и определяется, таким образом, не только координационной насыщенностью атомов. Так, низкую активность поверхности Pd (100) связывали с сильной адсорбцией ацетиленов на поверхности. Наиболее селективной системой при расчетах на чистой поверхности палладия стала Pd (111), однако в присутствии приповерхностных атомов углерода/водорода или других металлов активность и селективность различных поверхностей может варьироваться. Таким образом, важной задачей представляется контроль морфологии наночастиц с целью получения наиболее оптимальных параметров.

Особенности протекания реакции определяет, помимо прочего, взаимодействие наночастиц металлов с их ближайшим окружением. Так, контроль каталитических параметров активной фазы может быть осуществлен за счет ввода в реакционную смесь специальных добавок (например, хинолина или пиридина) [20,43], модификации наночастиц палладия стабилизирующими агентами (поверхностно-активными веществами, полимерами и макромолекулярными лигандами, ионными жидкостями) [44–47] или другими металлами-промоторами (Pt, Sn, Au, Ag и др.) [48–50]. Действие модификаторов на каталитические параметры активной фазы сводится в основном к двум эффектам:

- «лигандному», при котором модификатор изменяет электронную плотность на поверхности палладия, что в свою очередь ведет к изменению относительной силы адсорбции алкина/алкена;

- блокировке активных центров (частичному «отравлению» катализатора): необратимо адсорбированные молекулы модификаторов/промоторы блокируют наименее селективные активные центры.

Основная роль носителей для наночастиц металлов заключается в обеспечении высокой дисперсности последних и их стабилизации для сохранения высоких значений удельной площади поверхности металла и сдерживания процессов агрегации. При этом вклад носителя в активность и селективность катализатора может быть обусловлен как его текстурными характеристиками (удельная площадь поверхности, размер и геометрия пор), влияющими на морфологию наночастиц металла, так и взаимодействиями, аналогичными таковым между активной фазой и модификаторами и определяющими ее электронные и геометрические параметры [24,51]. Дополнительный вклад во все вышеуказанные эффекты могут вносить гетероатомы азота, серы или фосфора, причем их взаимодействие с активной фазой может также зависеть от того, на какой стадии синтеза носителя они были введены в его структуру. Дальнейший обзор литературы будет посвящен анализу данных о влиянии стратегий модификации носителей разных классов на их структурные характеристики, морфологию и свойства нанесенных частиц, а также каталитическую активность данных систем в селективном гидрировании непредельных соединений.

2.2. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе силикатных материалов

Первоначально исследования в области селективного гидрирования были сосредоточены на очистке потоков этилена и пропилена, получаемых в результате пиролиза жидких нефтяных дистиллятов или низкомолекулярных углеводородов и используемых в дальнейшем для получения полиэтилена и полипропилена, соответственно. Наибольшее распространение в качестве носителей получили оксиды, например, Al_2O_3, TiO_2, CeO_2 и др., отличающиеся высокими температурами разложения и плавления [52,53]. Однако для данных материалов характерна также высокая скорость коксования, приводящего к дезактивации катализатора, в связи с чем внимание исследователей привлекли носители с относительно инертной поверхностью, в частности, SiO_2 [54–56].

Оксид кремния является одним из наиболее часто используемых в промышленности материалов для иммобилизации наночастиц палладия. Несмотря на его коммерческую доступность, для каталитических систем на его основе характерна быстрая потеря активности при повторном использовании и проблема поддержания оптимальной селективности по олефинам. Хотя SiO_2 более инертен по сравнению с TiO_2 или CeO_2, известно, что в определенных условиях, в частности, при высокотемпературной обработке материала в присутствии водорода

могут возникать специфические взаимодействия Pd–SiO_2. В работе [57] исследовали влияние наличия фазы силицида палладия, образующейся в результате высокотемпературной обработки Pd/SiO_2, на каталитические свойства данной системы в жидкофазном гидрировании фенилацетилена до стирола. Наиболее активно формирование силицида палладия происходило для оксида кремния, синтезированного золь-гель методом, и при нанесении палладия путем ионного обмена. Данную закономерность объясняли высоким содержанием дефектов в структуре полученного материала, поскольку кислородные вакансии способствуют взаимной диффузии атомов палладия и кремния. Было показано, что формирование данной фазы способствует значительному повышению селективности: синтезированный в работе катализатор при полной конверсии фенилацетилена демонстрировал селективность по стиролу на уровне 60% (1 атм H_2, 30°C, субстрат/Pd = 1 моль/моль), в то время как аналогичный коммерческий катализатор в тех же условиях обеспечивал полное превращение субстрата в этилбензол.

Однако следует отметить, что добиться воспроизводимого получения фазы силицида палладия довольно затруднительно, в результате чего более надежным способом регулирования свойств каталитических систем представляется настройка структурных параметров носителя с целью обеспечения оптимальных режимов диффузии и адсорбции реагентов. Хотя в качестве носителей для палладия при получении ценных химических продуктов были успешно применены цеолиты и столбчатые глины [58,59], замечено, что они ограниченно пригодны для превращений больших молекул в жидкофазных процессах из-за диффузионных ограничений, связанных с малыми размерами пор. В связи с этим, особый интерес исследователей привлекают мезоструктурные силикаты с размером пор в диапазоне 2–5 нм (рис. 2).

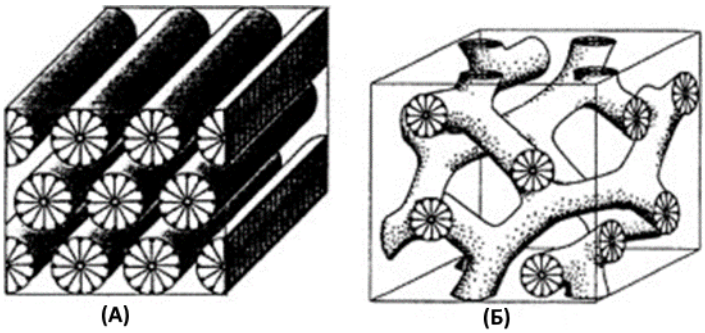


Рисунок 2. Примеры мезоструктурных силикатов: (а) MCM-41, (б) MCM-48 [60].

В работе [61] исследовали гидрирование фенилацетилена и его производных с использованием палладиевых катализаторов на основе мезоструктурных материалов: 1%Pd/MCM-41, характеризующегося гексагональной одномерной структурой пор, а также 1%Pd/MSU-X и 1%Pd/HMS, содержащих в своей структуре каналы взаимосвязанных мезопор.

Наивысшую активность демонстрировал катализатор 1%Pd/HMS (25°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 2500 моль/моль), для которого данные мезоструктурированные каналы способствовали равномерному распределению малых частиц палладия и не ограничивали массоперенос субстрата. Таким образом, было показано, что активность катализаторов напрямую зависит от диффузионных ограничений, определяемых размером и взаимным расположением каналов в материале. К подобному заключению пришли и авторы статьи [62], которые сравнивали каталитические системы, содержащие 1% Pd, на основе материалов SBA-15, MCM-48 и MSU-γ-Al_2O_3 в гидрировании гексина-3 (25°C, 3 атм H_2, субстрат/Pd = 1000 моль/моль). По сравнению с коммерческим 1%Pd/Al_2O_3 и синтезированными в работе 1%Pd/MCM-48 и 1%Pd/MSU-γ Al_2O_3 наиболее активным катализатором оказался 1%Pd/SBA-15, что объясняли меньшей дисперсностью металла и влиянием мезопористой структуры, обеспечивающей как свободный доступ субстрата к частицам палладия, так и диффузию образовавшегося олефина от активных центров катализатора.

Хотя настройка структуры кремнийсодержащих материалов позволяет регулировать активность каталитических систем, размер наночастиц и селективность процесса по отношению к определенным продуктам за счет изменения геометрии пор, этого не всегда оказывается достаточно для равномерного распределения и стабилизации частиц металла на их поверхности. В таком случае прибегают к модификации структуры носителя содержащими гетероатомы азота/серы функциональными группами, полимерами либо оболочками, которые обеспечивают закрепление наночастиц на поверхности материала и способствуют повышению селективности по олефинам.

С одной стороны, существует возможность модификации уже готовых материалов. При реализации данного подхода следует учитывать создаваемые привитыми фрагментами диффузионные ограничения. Так, авторы исследования [63] иммобилизовали в структуру модифицированных (3-хлоропропил)-триметоксисиланом материалов SBA-15 и MCF полиэтиленимин известного строения и массы (M_w ~ 25000) (рис. 3). Аминосодержащий полимер должен был отвечать ряду условий: во-первых, его размер должен был соответствовать таковому для пор силикатных материалов; во-вторых, он должен был обеспечивать стабилизацию наночастиц Pd, не создавая при этом ограничений массопереноса. Было показано, что катализатор Pd/MCF-gt-PEI, синтезированный на основе материала MCF, состоящего из пустых сферических клеток и характеризующегося трехмерными взаимосвязанными цилиндрическими окнами, обеспечивал высокую селективность по стильбену (92%) в гидрировании дифенилацетилена даже при достижении практически полной конверсии (атм. давление H_2, комнатная температура, 0.1 мольн.% Pd); носитель при этом способствовал эффективной стабилизации наночастиц палладия. Следует отметить, что результаты, полученные для Pd/MCF-

gt-PEI, превосходили таковые для катализатора 5% Pd(0)–PEI в тех же условиях [64,65]. Для катализатора на основе ненанесенного полимера полная конверсия субстрата при 95% селективности по целевому олефину при комнатной температуре и атмосферном давлении H_2 (0.01 мольн.% Pd) была достигнута за 24 часа; для данной системы не была показана возможность повторного использования.

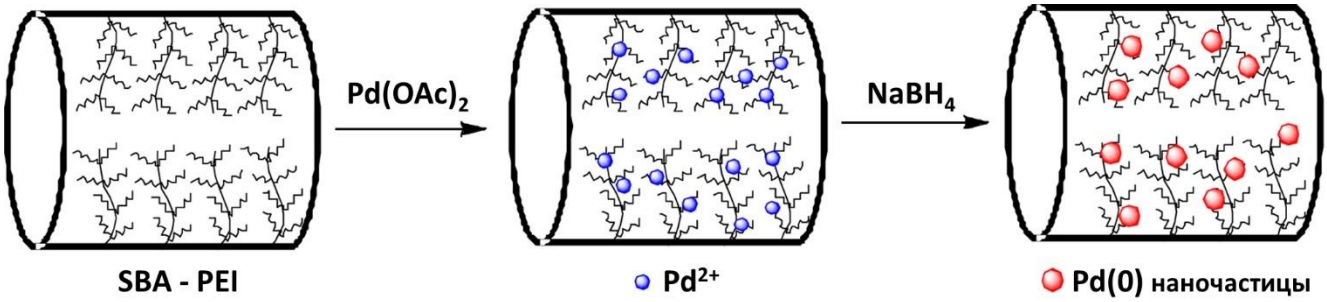


Рисунок 3. Синтез Pd-катализатора на основе материала SBA-PEI [63].

Чтобы избежать ограничений по массопереносу субстратов и продуктов, но сохранить обеспечиваемый дендронами контроль морфологии наночастиц и повышенную селективность, макромолекулы и полимеры можно прививать на внешнюю поверхность материалов. Например, в работе [66] синтез модифицированного аминогруппами сферического мезопористого SiO_2 осуществляли путем обработки материала (3-аминопропил)-триметоксисиланом. Изготовленный на основе данного материала катализатор 5%Pd/SiO_2-C_3H_6-(30%)NH_2 характеризовался более равномерным распределением частиц по размерам по сравнению с коммерческими катализаторами 5%Pd/γ-Al_2O_3, 5%Pd/SiO_2 и 5%Pd/C, средний размер частиц изменялся в ряду 5%Pd/γ-Al_2O_3 ≈ 5%Pd/C > 5%Pd/SiO_2 > 5%Pd/SiO_2-C_3H_6-(30%)NH_2. Для синтезированного в работе катализатора отмечали повышение активности почти в два раза относительно коммерческих образцов, что объясняли сильным электронным взаимодействием аминогрупп и активной фазы (25°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 30 моль/моль). Другим способом закрепления разветвленных аминов на поверхности оксида кремния является использование азиридина [63]. С одной стороны, использование данного реагента позволяет сократить количество стадий в синтезе носителя, с другой стороны, следует отметить высокую канцерогенность данного реагента, затрудняющую его применение в лабораторной практике.

Подобный подход был также реализован в работах [67,68], в которых покрытые оксидом кремния магнитные наночастицы (FFSi) функционализировали (3-аминопропил)-триэтоксисиланом, [3-(2-аминоэтил)аминопропил]-триметоксисиланом и 2-[2-(3-триметоксисилилпропиламино)этиламино]-этиламином с получением модифицированных аминогруппами (FFSi-NH_2), этилендиамином (FFSi-en) и диэтилентриамином (FFSi-den)

материалов, соответственно (рис. 4, а). В случае [67] для нанесения наночастиц Pd проводили пропитку материалов FFSi-NH_2 и FFSi-en раствором соли металла с дальнейшим восстановлением в водороде. Было показано, что средний размер образующихся частиц зависел от размера модификатора: в случае FFSi-NH_2Pd он составил 6.4 ± 1.4 нм, а для FFSi-enPd – 1.3 ± 0.3 нм. Катализатор FFSi-NH_2Pd проявил активность в гидрировании циклогексена в ~5 раз выше, чем FFSi-enPd (75°C, 6 атм H_2, субстрат/Pd = 2500 моль/моль); была также продемонстрирована возможность его повторного использования на протяжении 20 циклов, в то время как FFSi-enPd терял активность после 4 цикла. Таким образом, хотя модификация FFSi этилендиамином способствовала контролю размера и равномерного распределения наночастиц по поверхности материала, активность полученного катализатора была ограничена вследствие отравления Pd ввиду более сильного взаимодействия малых частиц с лигандом.

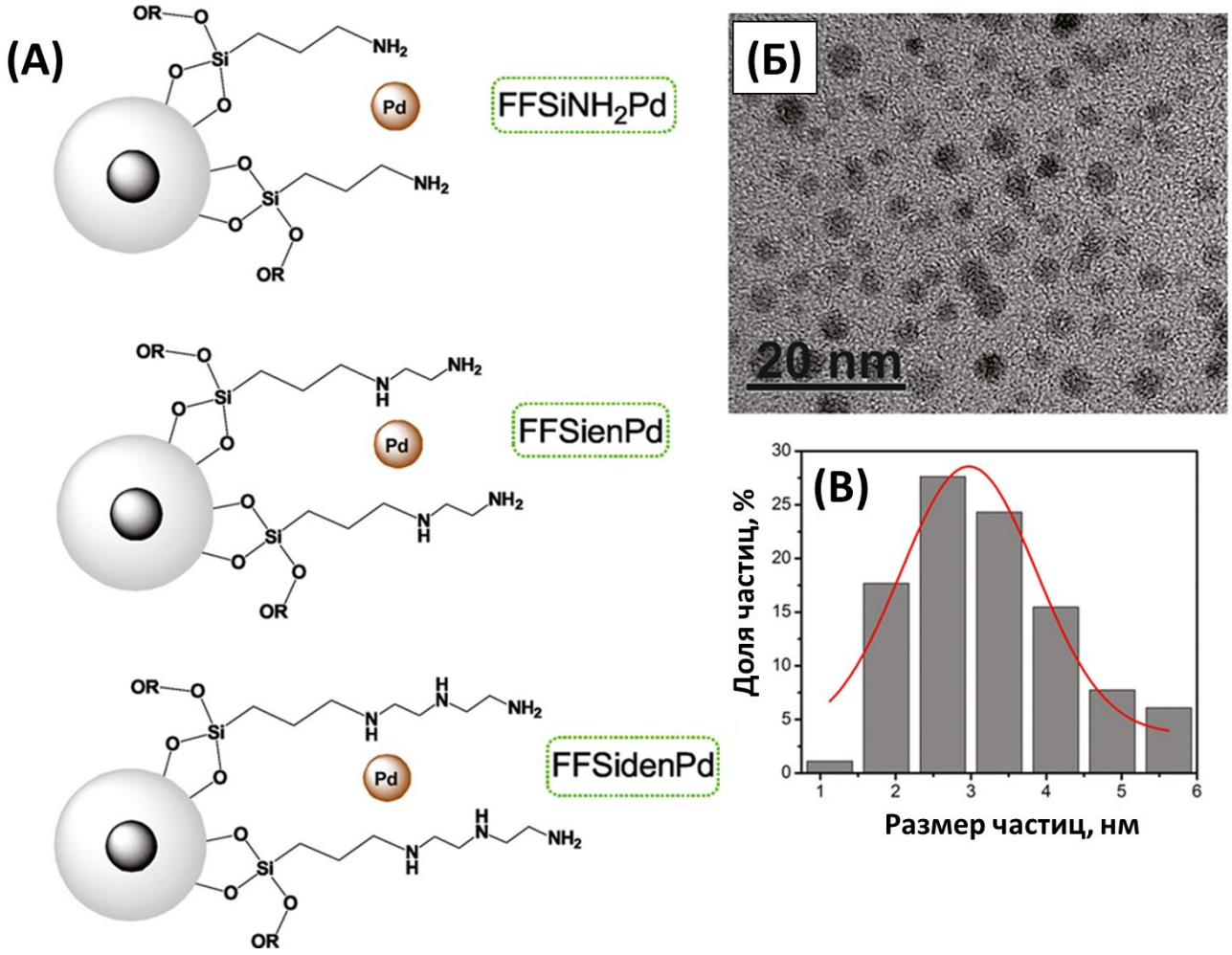


Рисунок 4. (а) Схематичное изображение катализаторов FFSiLPd (L = -NH_2, -en, -den); (б) микрофотография коллоидного палладия; (в) распределение наночастиц палладия по размерам [67,68].

В случае [68] использовали другой подход к синтезу подобных катализаторов – на материалы наносили заранее приготовленный коллоидный раствор палладия. Таким образом,

размер частиц во всех катализаторах был приблизительно одинаков и составлял 3.0±1.1 нм (рис. 4, б, в). Наличие лигандов в структуре материала способствовало более высоким загрузкам палладия, его менее значительным потерям и повышению стабильности при повторном использовании по сравнению с немодифицированным FFSiPd. Все полученные катализаторы были испытаны в селективном гидрировании дифенилацетилена (75°C, 6 атм H_2, субстрат/Pd = 1000 моль/моль), их активность изменялась в ряду FFSi-NH_2Pd >> FFSi-enPd > FFSi-denPd, в то же время наиболее высокую селективность демонстрировал катализатор FFSi-denPd. Таким образом, была показана возможность настройки каталитической активности и селективности путем регулирования размера лиганда и содержания азота.

Модификация SiO_2 аминосодержащими фрагментами открывает путь к дальнейшей функционализации материала более сложными лигандами, например, полиамидаминными или полиэтилениминными разветвленными дендронами. Так, авторы [69] синтезировали гибридный материал на основе модифицированного полиаллиламином аморфного силикагеля, на поверхность которого прививали полипропилениминные дендримеры 3-его поколения, а затем в их структуру инкапсулировали наночастицы палладия (рис. 5). Распределение частиц в полученном катализаторе было близко к нормальному с максимумом при 2 нм. Полученный в работе гибридный катализатор демонстрировал высокую активность в селективном гидрировании фенилацетилена, изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (70°C, 10–30 атм H_2). Удельная активность системы в гидрировании изопрена составляла около 100 000 $ч^{-1}$ даже при соотношениях субстрат/металл > 20000, для которых может происходить ингибирование активной фазы реагентом. Селективность по целевым алкенам достигала 95–99%; также была продемонстрирована возможность повторного использования на протяжении как минимум четырех циклов.

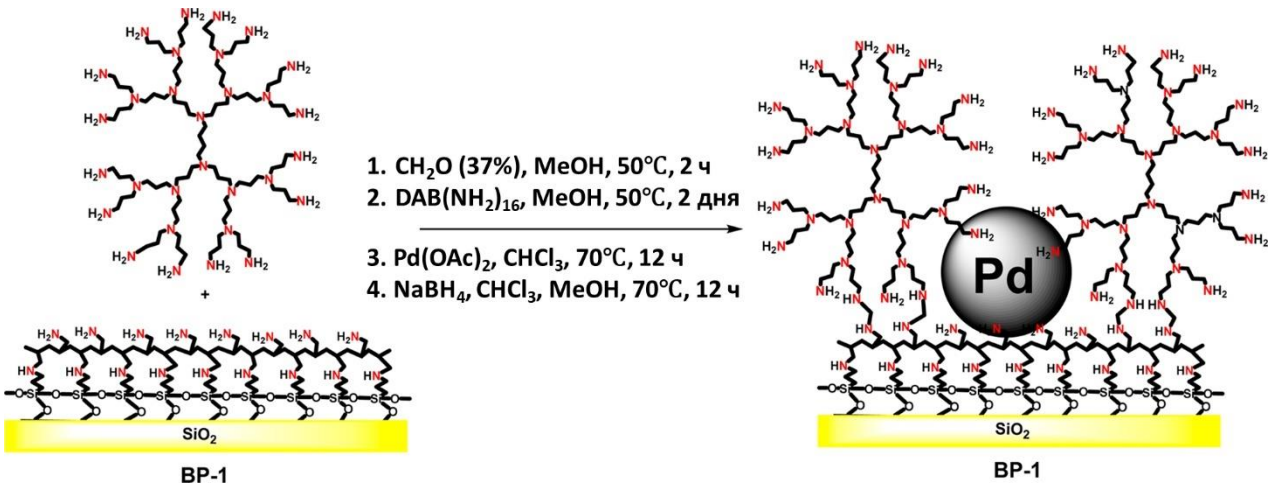


Рисунок 5. Схема синтеза палладиевого катализатора на основе гибридного материала BP-1–PPI [69].

В работе [70] вместо довольно дорогостоящих дендримеров на поверхность волокнистого наносиликата KCC-1 через промежуточную функционализацию (3-глицидилоксипропил)-триметоксисиланом наносили полиэтиленимин (M_w ~ 800) (рис. 6). Синтезированный таким образом материал пропитывали раствором Na_2PdCl_4 с последующим восстановлением $NaBH_4$ и получением катализатора KCC-1-PEI/Pd, который был испытан в жидкофазном гидрировании фенилацетилена. Данная система характеризовалась равномерным распределением частиц палладия со средним размером ~2.5 нм, содержание металла в системе составило 11%. Вероятно, этим была обусловлена низкая селективность катализатора: полное превращение стирола в этилбензол наблюдали уже после 60 минут (25°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 65 моль/моль).

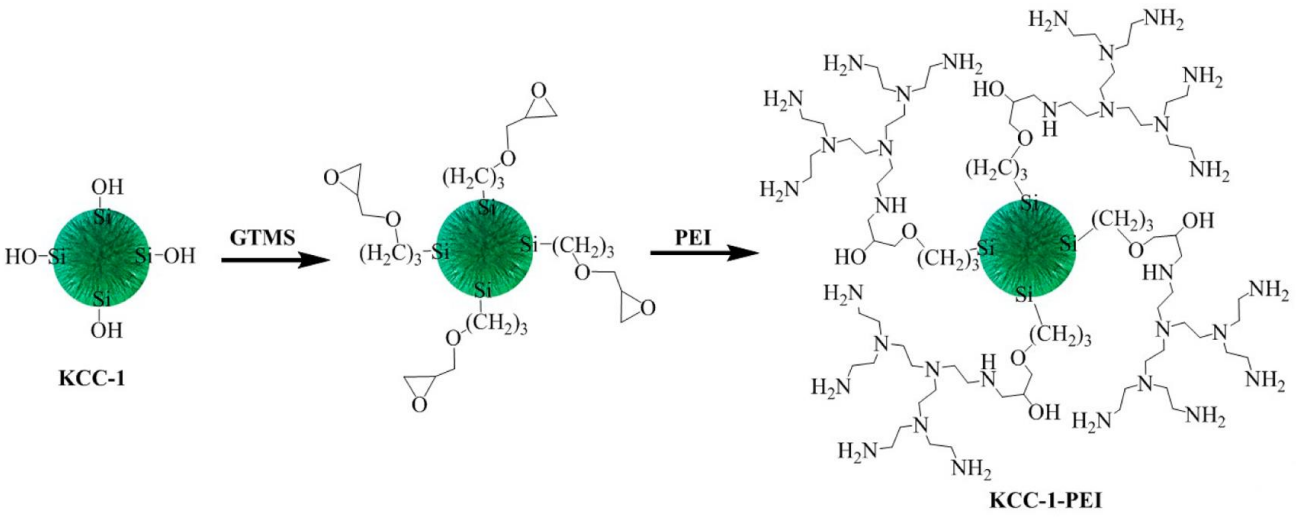


Рисунок 6. Схема синтеза гибридного материала KCC-1-PEI [70].

Существует также возможность модификации мезопористых силикатных носителей атомами азота путем создания на поверхности материалов слоев упорядоченного азотсодержащего углерода. Было показано, что создание углеродной пленки на поверхности силикатного носителя способствует значительному росту его стабильности [71]. Между тем, для палладиевых катализаторов на основе подобных материалов, углеродный слой которых не был допирован какими-либо гетероатомами, отмечали быструю потерю активности вследствие агрегации наночастиц, обусловленной слабым взаимодействием между ними и углеродной пленкой носителя [72]. Создание на поверхности силиката N-допированного углеродного покрытия способствовало более эффективной инкапсуляции наночастиц палладия, их дополнительной стабилизации и контролю характеристик поверхности.

Подобные материалы также представляют собой перспективную платформу для создания катализаторов с моноатомными центрами (single-atom catalysts, SAC) [73]. Катализатор Pd_1/SBA-15@N-C был синтезирован путем пропитки SBA-15 водным раствором Na_2PdCl_4 с дальнейшим

прокаливанием, после чего полученный материал обрабатывали раствором гидрохлорида допамина и нагревали в печи до 900°C в атмосфере аргона (рис. 7). Содержание металла по данным ИСП-АЭС составило 0.12 масс.%; получение моноатомных центров в форме $Pd^{\delta+}$, $0 < \delta < 2$ и их координацию с атомами азота подтверждали методами РФЭС, АС HAADF-STEM и EXAFS. Полученный катализатор был испытан в селективном гидрировании фенилацетилена в среде этанола; почти полная конверсия субстрата (96%) была достигнута за 10 минут с селективностью по стиролу на уровне 93% (50°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 1000 моль/моль). Кроме того, катализатор Pd_1/SBA-15@N-C демонстрировал сохранение стабильности на протяжении 6 циклов повторного использования с небольшими потерями селективности (<5%).

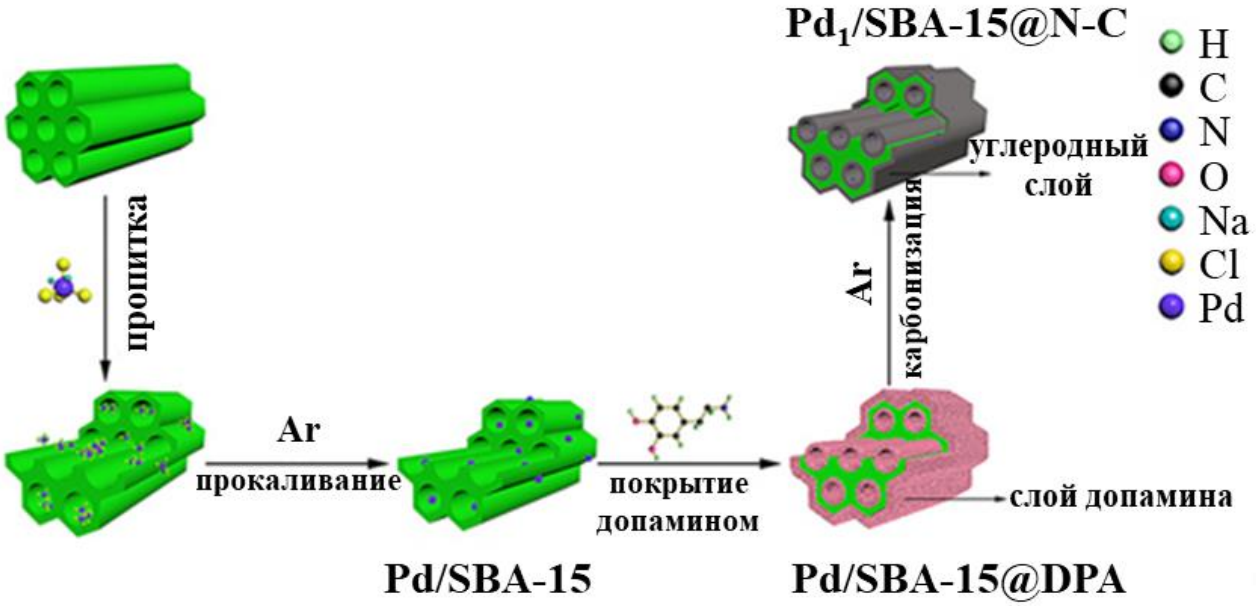


Рисунок 7. Схема синтеза Pd-катализатора на основе SBA-15, покрытого N-допированным углеродным слоем [73].

Ввод содержащих атомы азота фрагментов в структуру силикатного материала может быть осуществлен и на стадии синтеза материала. Данный подход позволяет обеспечить более точный контроль доступности активных центров и массопереноса реагентов и продуктов за счет настройки структуры уже на стадии получения носителя.

Ранее было показано, что для исключения диффузионных ограничений при модификации мезоструктурных силикатов полиэтиленимином необходимо подбирать фрагменты полимера определенной массы. Данная проблема была решена в работе [74] путем использования систем типа «ядро-оболочка», где в роли «оболочки» выступал мезопористый оксид кремния, а «ядром» являлись наночастицы палладия, координированные линейным или разветвленным полиэтиленимином для Pd+PEI(L)@HSS и Pd+PEI(B)@HSS, соответственно. Как показано на рисунке 8, стадии синтеза катализатора проводили последовательно в одной колбе без выделения

промежуточных продуктов. Содержание металла в обоих катализаторах было одинаковым (1.1% Pd), в то время как средний размер частиц и толщина силикатной оболочки составляли 9 и 49 нм для Pd+PEI(L)@HSS и 6.0 и 36 нм для Pd+PEI(B)@HSS, что связывали с меньшей средне-массовой молекулярной массой полиэтиленимина в случае последнего. Полученные в работе катализаторы были испытаны в селективном гидрировании дифенилацетилена и фенилацетилена (50°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 200 моль/моль). В случае обоих субстратов большей активностью характеризовался Pd+PEI(B)@HSS, что связано с меньшей толщиной силикатной оболочки. Между тем, Pd+PEI(L)@HSS был значительно более селективен в случае фенилацетилена, что связывали с более эффективной координацией наночастиц палладия линейным полиэтиленимином, характеризующимся наличием в структуре почти исключительно вторичных атомов азота и, как следствие, меньшими стерическими затруднениями. Для катализатора Pd+PEI(L)@HSS была также доказана возможность повторного использования на протяжении как минимум пяти циклов без потери активности и селективности.

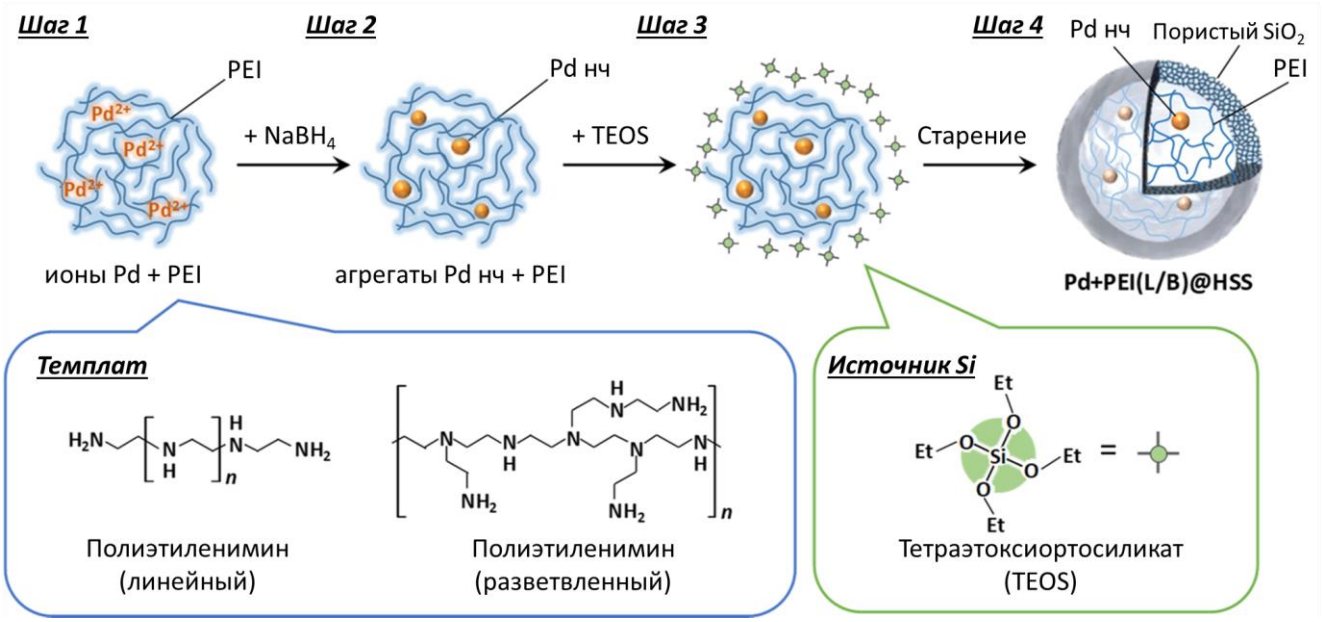


Рисунок 8. Синтез Pd-катализаторов в системе «ядро-оболочка» [74].

Существует также путь к созданию гибридных органо-силикатных материалов, для которых на стадии формирования в кремниевые структуры встраиваются фрагменты не полиэтиленимина, а дендримеров. Он заключается в совместном гидролизе $Si(OEt)_4$ с полипропилениминными (PPI) или полиамидоаминными (PAMAM) дендримерами, модифицированными по периферии (3-глицидокси)пропилтриметоксисиланом [75]. Формирование оболочки из оксида кремния вокруг дендримерных темплатов авторы работы осуществляли золь-гель методом, в результате чего получали микропористый материал со

средним размером пор 1–2 нм (G3-dendr-SiO_2) (рис. 9, а). Совместный гидролиз в присутствии дополнительных полимерных темплатов, например, Pluronic P123, способствовал получению мезопористых материалов типа SBA-15 с заданным размером пор 5.5–7.5 нм (G2-dendr-*meso*-SiO_2) [76] (рис. 9, б).

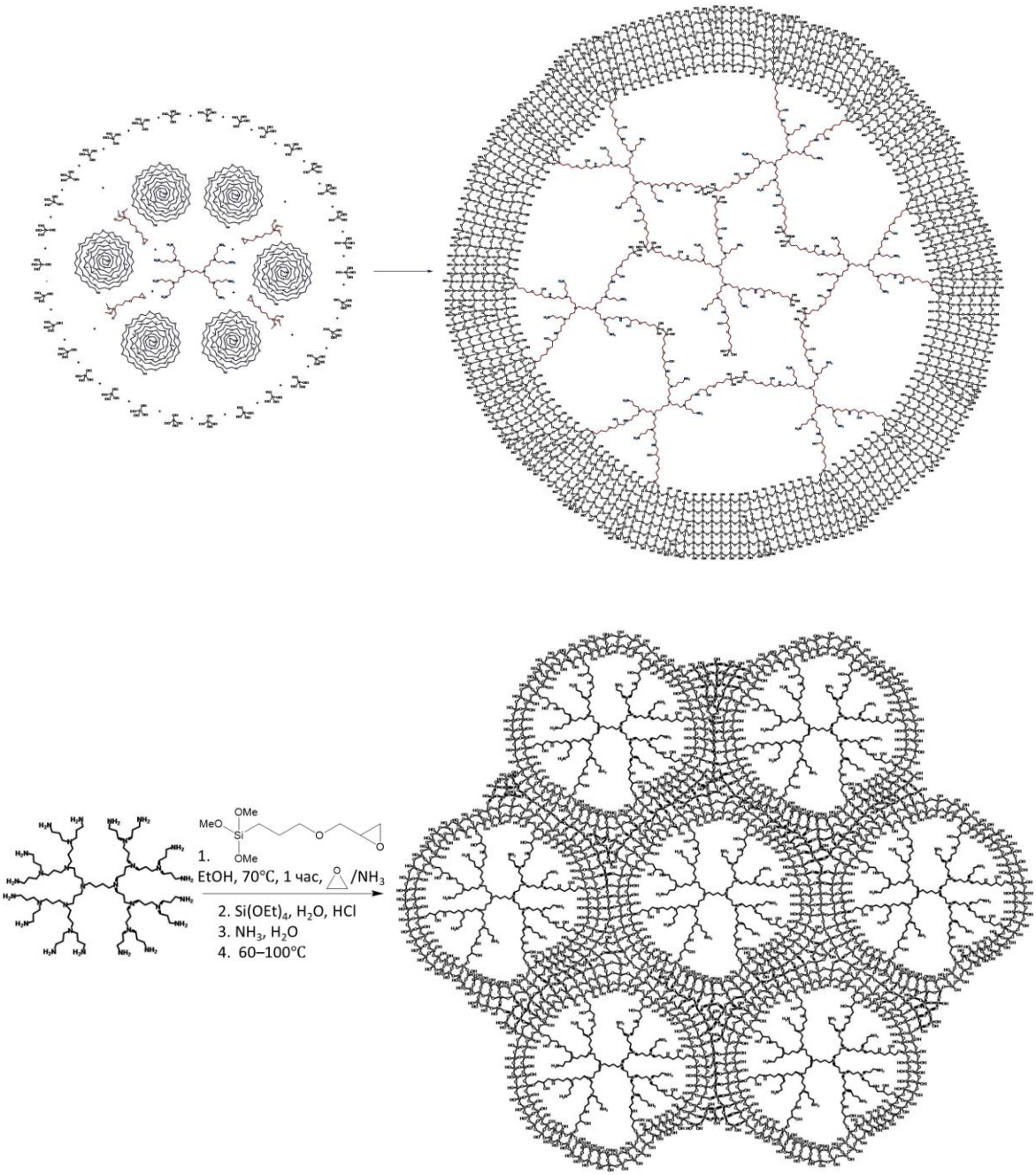


Рисунок 9. Схема синтеза дендример-содержащих гибридных органо-силикатных материалов: а) G3-dendr-SiO_2, б) G2-dendr-*meso*-SiO_2 [76].

Синтезированные органо-силикатные матрицы были использованы в качестве носителей для наночастиц палладия, чья морфология значительно зависела от структуры материала и поколения дендримера [76]. Полученные катализаторы характеризовались равномерным

распределением частиц со средним размером 2.81±0.71 нм и 3.29±0.34 нм для катализаторов G3-dendr-SiO_2-Pd и G2-dendr-*meso*-SiO_2-Pd, соответственно. Более того, форма кривой распределения частиц по размеру для микропористого катализатора G3-dendr-SiO_2-Pd соответствовала распределению пор по размеру в носителе.

Полученные палладийсодержащие катализаторы были испытаны в гидрировании различных алкинов и диенов (80°C, 10–30 атм H_2, 15–60 мин, субстрат/Pd = 7000–30000 моль/моль) [76]. Тщательная настройка условий реакции (время реакции, давление водорода, отношение субстрат/Pd) позволила достичь высокой селективности по моноенам (83–98%) для всех исследованных в работе катализаторов. Катализатор G3-dendr-SiO_2-Pd демонстрировал наибольшую активность в гидрировании терминальных алкинов и сопряженных диенов с селективностью по моноенам вплоть до 99%. Данный факт объясняли наличием в структуре PPI дендримеров третьего поколения большего числа аминогрупп и, как следствие, усилением их электронодонорного действия на палладий, способствующего упрощенной десорбции образующегося алкена [69,76–78]. Несмотря на наличие в структуре мезопор, способствующих упрощенному массопереносу субстратов и продуктов реакции, катализатор G2-dendr-*meso*-SiO_2-Pd уступал по активности G3-dendr-SiO_2-Pd, что подтверждало решающую роль поколения дендримерного лиганда.

2.3. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе углеродных материалов

Углеродные материалы являются перспективными носителями для наночастиц палладия благодаря ряду отличительных свойств: химической инертности, высоким значениям удельной площади поверхности, развитой пористости, высокой тепло- и электропроводности [79]. Их также характеризуют высокая стабильность и низкая стоимость производства.

Углеродные материалы представлены в различных аллотропных формах: алмаз, графен, фуллерены, активированный уголь, углеродные нанотрубки и волокна. Углеродные материалы могут быть представлены в разнообразных формах – от порошков до волокон – а также во всех пространственных измерениях – от нульмерных фуллеренов и одномерных нанотрубок до двумерного графена и трехмерного алмаза (рис. 10). Их синтез может быть осуществлен с помощью широкого круга различных методов, например, химического осаждения из газовой фазы (CVD), лазерной абляции и дугового разряда [80]. Возможность масштабирования производства и микронизации углеродных материалов открыла новую эру их промышленного использования в качестве химических сенсоров и носителей для катализаторов.

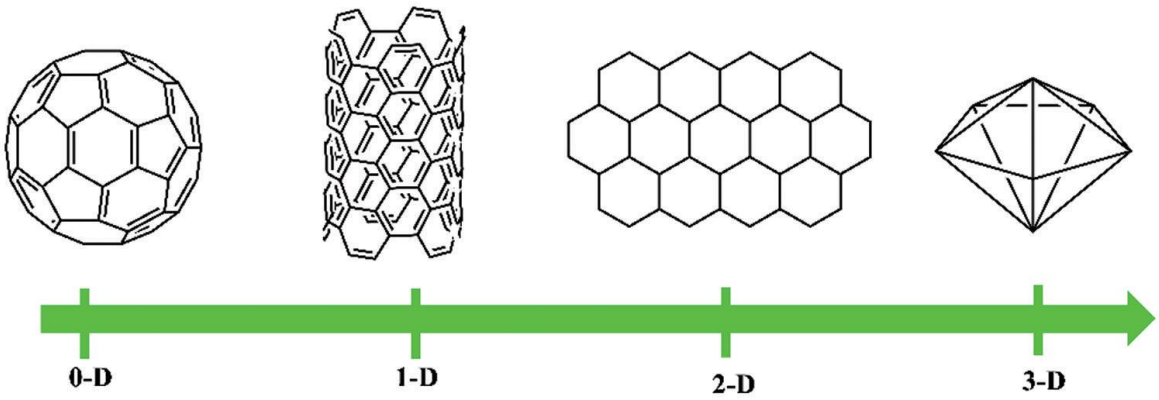


Рисунок 10. Аллотропные модификации углерода, представленные в различных пространственных измерениях: (0-D) фуллерен, (1-D) углеродная нанотрубка, (2-D) графен, (3-D) алмаз [80].

Графен – это тонкая слоистая структура из атомов углерода, расположенных наподобие «пчелиных сот», являющаяся составляющей таких важных углеродных материалов, как фуллерены (0D), нанотрубки (1D) и графит (3D) [80,81]. В слоях графена атомы углерода sp^2-связаны с расстоянием между ними в 0.142 нм. Это проводящий и гибкий материал с высокой удельной площадью поверхности; π-сопряжение в графене позволяет регулировать его термические, механические и электронные свойства, что делает данный материал весьма востребованным в электронике, хранении и преобразовании энергии и катализе.

Несмотря на то, что углеродные материалы на основе графена относительно инертны, закрепление на их поверхности наночастиц может осуществляться за счет электронных взаимодействий. Так, в работе [82] синтезировали каталитическую систему на основе наночастиц палладия, нанесенных на фуллерен C_{60}, которую затем изучали в гидрировании ряда непредельных соединений – дифенилацетилена, фенилацетилена, циклогексена и гексена-1. Данные РФЭС катализатора Pd–C_{60} указывали на перенос электронной плотности с палладия на электронодефицитный фуллерен, что подтверждало их электронное взаимодействие. Именно с ним авторы статьи связывают равномерное распределение частиц палладия по поверхности носителя и высокую активность Pd–C_{60} в гидрировании непредельных субстратов, полная конверсия которых была достигнута за 20 минут (1 атм H_2, комн. темп., 0.01 мольн.% Pd). Между тем, следует отметить низкую селективность по целевым олефинам в гидрировании дифенилацетилена и фенилацетилена, что может быть связано именно с недостатком электронной плотности на поверхности наночастиц металла. Таким образом, несмотря на то, что π-электронная система углеродных материалов способствовала равномерному распределению частиц палладия на их поверхности, селективность катализатора снижалась ввиду переноса электронной плотности с металла на носитель.

Подобные результаты были получены при использовании в качестве носителей для наночастиц палладия детонационных наноалмазов (DND), синтезированных путем детонации смеси тринитротолуол/гексоген (60/40) с дальнейшей обработкой 50% азотной кислотой в автоклаве при температуре 200°C и давлении 100 атм. Катализатор Pd(2%)/DND был получен путем пропитки материала раствором комплекса $Pd_2(dba)_3$, средний размер частиц палладия составил 6 нм. Синтезированный катализатор был испытан в гидрировании дифенилацетилена при 20 атм H_2 и 50°C. Хотя полная конверсия субстрата была достигнута уже за два часа, основным продуктом реакции был 1,2-дифенилэтан, добиться значительного выхода дифенилэтилена удалось лишь при увеличении соотношения субстрат/Pd с 5000 до 50000. Эффективную стабилизацию наночастиц авторы связывали сохранением на поверхности ядер детонационных наноалмазов оболочки, образованной фуллерено- и графитоподобными конгломератами, между тем, их действия не было достаточно для обеспечения селективности по целевому олефину, как и было показано ранее.

Новая волна использования немодифицированных углеродных носителей может быть связана с развитием другого класса активных фаз – одноатомных катализаторов. Они представляют собой диспергированные по поверхности носителя атомы металлов, благодаря чему достигается абсолютная полнота их утилизации, что особенно важно в случае довольно дорогих благородных металлов [83]. Изолированные атомы металлов демонстрируют высокую селективность во многих реакциях, включая гидрирование, однако ввиду их высокой (даже по сравнению с наночастицами) склонности к агрегации, важен выбор носителя, эффективно препятствующего данному процессу.

В работе [84] в гидрировании пропина до пропена были изучены одноатомные и кластерные палладиевые катализаторы на основе ND@G – наноалмазов с графеновой оболочкой, образующейся в результате прокаливания при температурах >800°C. Дисперсность металла контролировали путем варьирования его загрузки. Одноатомный катализатор Pd_1/ND@G характеризовался сохранением селективности (вплоть до 100%) даже при высоких конверсиях субстрата (74–88% при 260–280°C). Хотя катализатор на основе кластерного палладия Pd_n/ND@G демонстрировал высокие значения конверсии (95–98%) уже при 70°C, его селективность была значительно ниже по сравнению с Pd_1/ND@G (85%). Высокую селективность одноатомного катализатора авторы связывали с усилением взаимодействий Pd–C и отсутствием возможности формирования β-гидридной фазы палладия.

Подобные каталитические системы были исследованы в жидкофазном гидрировании фенилацетилена [85]. Было показано, что более высокая температура прокаливания (1300°C вместо 900°C) способствует возникновению большего числа дефектов, которые в свою очередь обеспечивают равномерное распределение и надежное закрепление атомов Pd. 1% Pd/ND@G

демонстрировал довольно высокую активность (полная конверсия фенилацетилена была достигнута за 70 минут в мягких условиях – 1 атм H_2, 30°C, субстрат/Pd = 4000 моль/моль) и наивысшую селективность в ряду 1% Pd/ND@G (1300°C) > 1% Pd/OLC (900°C) > 1% Pd/CNT. Данную закономерность авторы связывали с усилением взаимодействия металл–носитель, что подтверждали методами РФЭС и термопрограммируемого восстановления, данные которых указывали на диффузию углерода в решетку Pd, что препятствовало образованию активных водородных частиц и, таким образом, способствовало повышению селективности.

Поскольку было показано, что π-сопряжения на поверхности графеновых структур недостаточно для закрепления наночастиц, их равномерного распределения и обеспечения селективности по олефинам в процессе гидрирования, более эффективной стратегией становится модификация поверхности углеродного материала функциональными группами.

Наиболее коммерчески доступным модифицированным углеродным материалом можно считать активированный уголь – твердый микропористый материал с высокой площадью поверхности, которая зачастую достигает 600–1000 $м^2/г$ [80]. Метод синтеза материала значительно влияет на его пористость, размер и форму частиц. В зависимости от условий получения, размер пор активированного угля может варьироваться от 1 до 10 нм. В то же время в структуре могут присутствовать поры диаметром более 10 нм, которые служат каналами для диффундирующих реагентов. Активированный уголь производится в форме порошков, гранул и экструдатов. Обычно активированный уголь синтезируют пиролизом органических веществ – нефтяного кокса, каменного угля, биомассы, отходов переработки – при высоких температурах (около 1000°C), отделяя затем летучие вещества. Твердый остаток подвергают активации в газовой (воздух, водяной пар или CO_2) или жидкой (HNO_3, HCl, H_2O_2) фазах, что позволяет получать на поверхности угля некоторое количество содержащих кислород функциональных групп (–COOH, –C(O)H, –OH и пр.), способствующих равномерному распределению и контролю размера наночастиц [80,86].

Между тем, несмотря на все вышеперечисленные достоинства, синтез Pd-катализаторов на основе активированных углей сопряжен с рядом сложностей. Во-первых, поскольку активированный уголь – это материал в основном микропористый, значительную роль как при синтезе катализаторов, так и при осуществлении реакции гидрирования играет диффузионный контроль. Ограничение доступа пропиточного раствора соли палладия вглубь структуры носителя становится причиной того, что значительная доля металла остается на поверхности материала. Как следствие, пористая структура не контролирует рост наночастиц в процессе восстановления, что приводит к их широкому распределению по размерам, а катализатор быстро теряет стабильность ввиду вымывания частиц с поверхности. Высокое содержание микропор

также может способствовать снижению активности катализатора из-за замедления массопереноса субстратов и продуктов.

Во-вторых, дисперсность и распределение наночастиц в структуре материалов зависят от количества функциональных групп и их природы, которые определяются как типом и концентрацией окислительного агента, так и условиями проведения процесса. Окисление в кислотах, например, HNO_3 и HNO_3/H_2SO_4, обычно приводит к образованию хинонов, карбонильных и карбоксильных групп, а в воздухе – к появлению на поверхности гидроксильных групп. Распределение функциональных групп при таком способе нанесения оказывается случайным, потому распределение частиц на поверхности угля может также быть неравномерным. Природа кислородсодержащих групп также определяет кислотно-основные свойства материала и, соответственно, электронные параметры наночастиц палладия и их стабильность. В ряде работ было показано, что хотя палладиевым катализаторам на основе активированного угля свойственна высокая активность в гидрировании ацетиленов и диенов, они склонны к ее потере за счет вымывания/спекания наночастиц, а также не проявляют высокую селективность по отношению к целевым олефинам [87,88].

Структурированные углеродные носители – нанотрубки и нановолокна – могут быть использованы для преодоления недостатков, присущих активированному углю (рис. 11) [79]. Их поверхность также подвергают активации кислородсодержащими группами, однако важное значение в их случае приобретают форма слоев графена и их положение относительно друг друга. Нанотрубки представляют собой цилиндрически расположенные углеродные гексагоны, при этом орбитальная структура углерода изменяется в результате изгиба графеновой плоскости и, соответственно, изменения длины связи и углов между атомами углерода [89]. Из-за этого угол между σ- и π-орбиталями перестает быть перпендикулярным, причем вклад их перераспределения на внешней стороне трубок оказывается выше, чем на внутренней. Образуется смесь sp^2 и sp^3 состояний, при этом одна гибридизованная орбиталь остается свободной, что играет ключевую роль в дополнительной стабилизации наночастиц. Углеродные нановолокна – это цилиндрические наноструктуры из сложенных стопкой слоев графена, представленных в виде пластин, конусов или «чашек» [90]. От углеродных нанотрубок нановолокна отличает отсутствие полости, а их разные виды друг от друга – угол между графеновой плоскостью и осью волокна, а также соотношение атомов на плоскости и на краях.

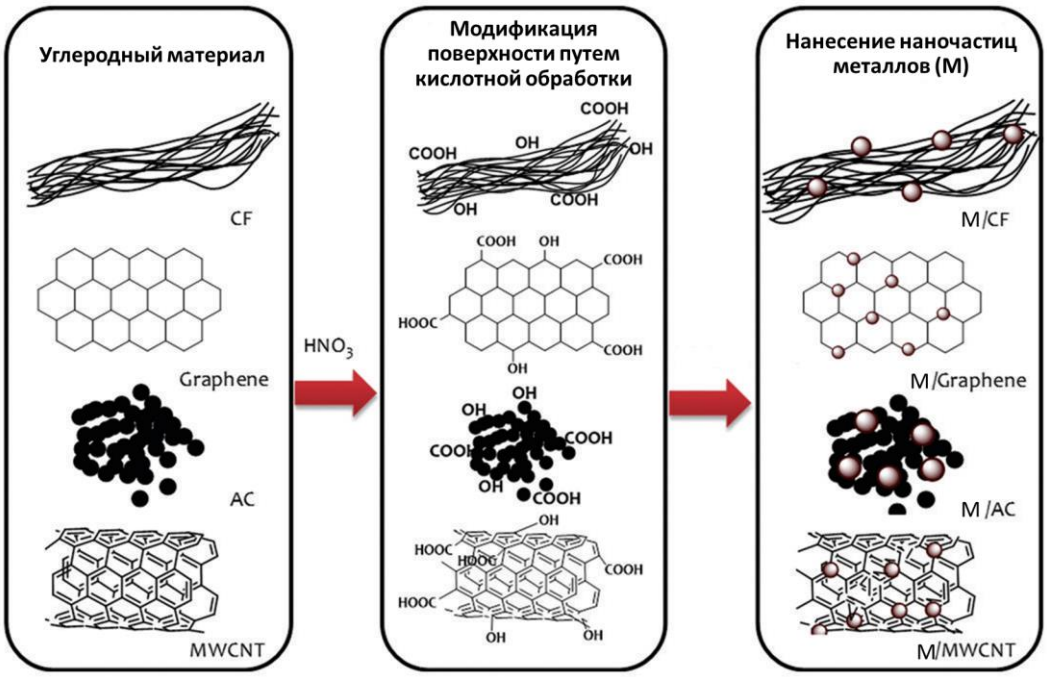


Рисунок 11. Схематическое представление процесса активации и нанесения наночастиц Pd для различных углеродных материалов [80].

В работе [91] было проведено сравнение катализаторов на основе углеродных нанотрубок (Pd/NT) и активированного угля (Pd/AC), синтезированных путем нанесения коллоидного палладия на их поверхность. Было показано, что частицы, нанесенные на активированный уголь, агрегируют в процессе синтеза катализатора, поскольку металл ограниченно проникает в микропористую структуру носителя и по большей части концентрируется на его поверхности. Средний размер частиц составил 2.5±0.6 нм и 5.6±1.6 нм для Pd/NT и Pd/AC, соответственно. Катализатор Pd/NT демонстрировал более высокую активность в гидрировании фенилацетилена по сравнению с Pd/AC (1 атм H_2, 50°C, субстрат/Pd = 10 моль/моль), что авторы исследования связывали с меньшим размером частиц и отсутствием диффузионных ограничений. Также была показана возможность повторного использования катализатора Pd/NT на протяжении 5 циклов с сохранением активности и селективности на уровне 97%, при этом не происходило вымывания палладия в раствор, что подтверждало взаимодействие наночастиц металла с носителем.

Авторами работы [92] в гидрировании октина-1 были использованы палладиевые катализаторы на основе карбоната кальция (катализатор Линдлара) и нановолокон, состоящих из пластин (Pd/PL-CNF) и конусов (Pd/HB-CNF). Катализаторы на основе различных типов нановолокон демонстрировали приблизительно одинаковые активности, однако катализатор Pd/PL-CNF был более селективен по октену-1 (82% против 69% у Pd/HB-CNF) и по этому показателю приблизился к катализатору Линдлара (89%) (1 атм H_2, 20°C, субстрат/Pd = 500 моль/моль). Однако исходя из результатов физико-химических исследований катализаторов,

полученных в работе, нельзя однозначно установить, в чем заключается причина различий в их каталитической активности. Следует также отметить, что скорость дезактивации Pd/PL-CNF была значительно ниже, чем для катализатора Линдлара, что связывали с отравлением последнего солями свинца, используемыми для повышения селективности.

Контроль содержания и природы полученных на поверхности углеродных материалов в результате активации кислородсодержащих функциональных групп может осуществляться путем термической деоксигенации в инертной атмосфере. Так, в работах [93,94] было показано, что уже после двух минут при 1050°C на поверхности графенового слоя остается преимущественно фенольный кислород. На основе полученного материала методом атомно-слоевого осаждения был синтезирован катализатор Pd_1-O/graphene с моноатомными центрами палладия (рис. 12). Содержание металла составило 0.25 масс.%; его равномерное распределение на поверхности носителя в форме изолированных атомов подтверждали методом HAADF-STEM, при этом авторы отмечали наличие незначительного количества кластеров Pd. Согласно данным EXAFS, палладий существовал на поверхности носителя преимущественно в форме +2 и был координирован с фенольным кислородом и одним атомом углерода графена. Катализатор Pd_1-O/graphene был испытан в селективном гидрировании 1,3-бутадиена, где демонстрировал 100% селективность по бутенам вплоть до 95% конверсии субстрата, при этом селективность по бутену-1, целевому продукту гидрирования, сохранялась почти постоянной на уровне 71%. Кроме того, катализатор Pd_1-O/graphene демонстрировал устойчивость к деактивации на протяжении 100 часов реакции.

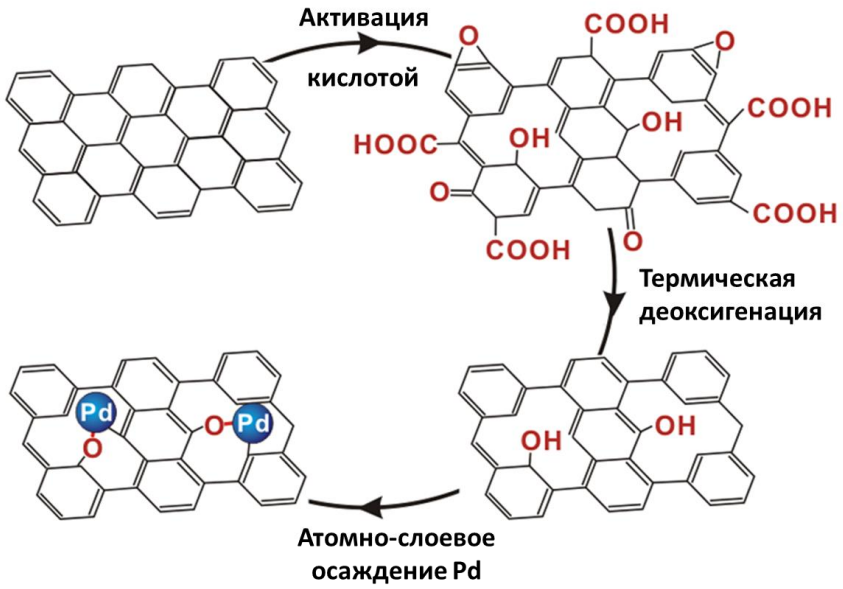


Рисунок 12. Схема синтеза катализатора Pd_1-O/graphene с моноатомными центрами палладия [93,94].

Следует отметить, что углеродные нанотрубки могут быть модифицированы не только кислородсодержащими, но также сульфо- и аминогруппами [95]. Однако использование подобных систем в качестве носителей для палладиевых катализаторов в селективном гидрировании ацетиленов и диенов в литературе не описано.

Метод *пост*-модификации нашел широкое применение и для упорядоченных мезопористых углеродных материалов, в частности, фенол-формальдегидных полимеров. Данные материалы обладают преимуществами органических полимеров (высокой гидрофобностью, термической и химической стабильностью) и текстурными характеристиками, схожими с таковыми для неорганических мезопористых материалов (упорядоченной и регулируемой пористой структурой, высокими значениями удельной площади поверхности) [96]. Структурирование полимера осуществляется за счет использования в синтезе темплатов (чаще всего, Pluronic F127), которые затем удаляют отжигом [97]. Хотя фенол-формальдегидные носители содержат в своей структуре кислородсодержащие группы, следует отметить, что их действия оказывается недостаточно для получения равномерного распределения частиц по размерам и в структуре материалов при нанесении палладия [98]. Другие варианты пре-модификации для данных материалов ограниченно доступны из-за высокотемпературной стадии отжига темплата, при которой многие заместители могут претерпевать деструкцию.

Между тем, данные материалы за счет наличия в их структуре ароматических фрагментов могут быть довольно легко модифицированы различными функциональными группами, например, амино- [98] и сульфогруппами [99], а также дифенилфосфинами и дендримерами [100]. Пост-модификация фенол-формальдегидных смол не только способствует равномерному закреплению наночастиц палладия, но и позволяет регулировать их каталитическую производительность.

В ряде работ [101,102] в селективном гидрировании непредельных соединений были исследованы палладиевые катализаторы на основе мезопористых фенол-формальдегидных смол, модифицированных сульфогруппами (MPF-SO_3H) и дендримерами (MPF-PPI-G3). Внедрение в структуру сульфогрупп осуществляли напрямую путем обработки материала хлорсульфоновой кислотой; для иммобилизации дендримеров предварительно проводили модификацию материала хлорметильными группами (рис. 13). Пост-модификация носителей сопровождалась значительным снижением значений удельной площади поверхности, что связывали как с введением объемных функциональных групп в поры материалов, так и с частичным разрушением структуры каркаса под действием хлорсульфоновой кислоты в случае MPF-SO_3H.

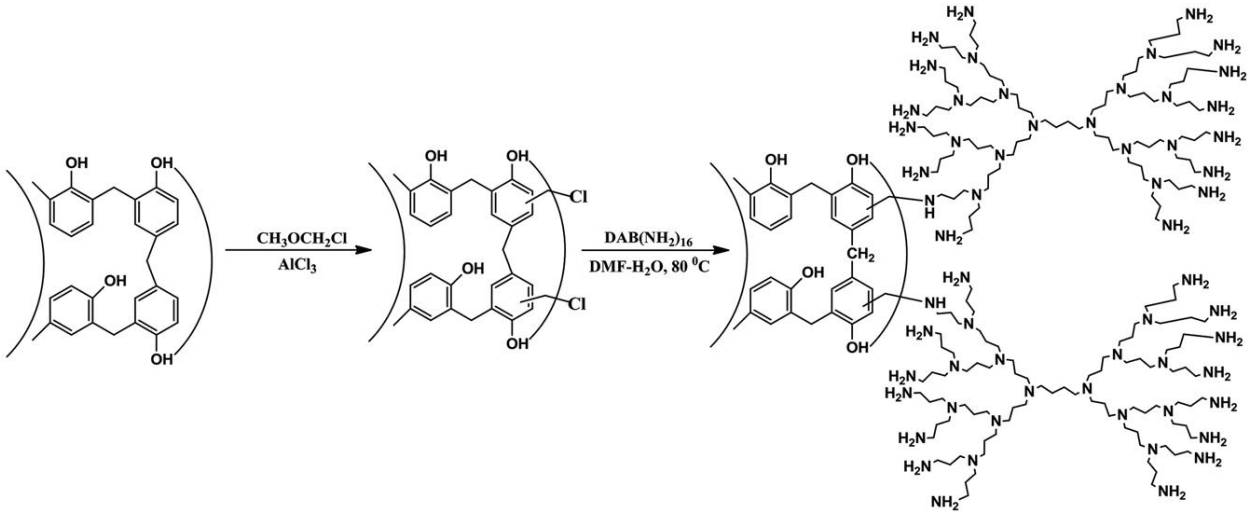


Рисунок 13. Схема модификации мезопористого фенол-формальдегидного полимера дендримерами [101,102].

При инкапсулировании наночастиц палладия в случае обоих материалов удавалось добиться равномерного распределения частиц по размерам в структуре материалов, их средний размер составил 3.7±0.4 нм и 3.3±0.8 нм для катализаторов MPF-PPI-G3-Pd и MPF-SO_3H-Pd, соответственно. Катализатор на основе сульфированного носителя был значительно активнее: конверсия в 98% для него была достигнута за 15 мин, в то время как для дендримерсодержащего – за 2 часа (80°C, 10 атм H_2, субстрат/Pd = 9000 моль/моль). Однако катализатор MPF-PPI-G3-Pd проявил несколько большую селективность по стиролу – 92% против 88% для MPF-SO_3H-Pd. Данную закономерность связывали с донорным эффектом азотсодержащих полидентатных лигандов, способствующим увеличению электронной плотности на поверхности Pd, что препятствует повторной адсорбции алкена. В случае же сульфогрупп наблюдали обратный эффект – перенос электронов с металла на кислород, в результате чего образующийся стирол легче реадсорбировался на поверхности палладия с дальнейшим превращением в этилбензол.

Помимо модификации различными функциональными группами уже готового носителя, существует также возможность допирования – ввода гетероатомов (чаще всего азота) в структуру углеродных материалов на стадии синтеза за счет использования содержащих их исходных веществ. При использовании данного подхода частичная замена атомов углерода гетероатомами приводит к нарушению упорядоченности структуры и изменению электронных свойств поверхности вследствие их иной электроотрицательности. Допирование углеродных материалов способствует увеличению их сорбционной емкости по отношению к металлу, а также его дополнительной стабилизации. Изменение электронных свойств поверхности носителя в свою очередь влияет на активность и селективность палладия в реакции селективного гидрирования.

Впервые Pd-катализатор на основе допированного азотом углеродного материала mpg-C_3N_4 был изучен в гидрировании фенилацетилена и его замещенных аналогов в работе [103]. Мезопористый нитрид углерода был получен путем термо-индуцированной самоконденсации цианамида с использованием Ludox HS40 в качестве темплата. Катализатор Pd@mpg-C_3N_4 синтезировали путем осаждения, средний размер частиц металла составил 3.3 нм согласно ПЭМ. Несмотря на малый размер частиц, по данным РФЭС преобладающей фазой металла (~70%) выступал Pd^0. Малую склонность активной фазы катализатора к окислению авторы связывали с высоким содержанием в материале азота (60%), представленного в виде π-связанных планарных слоев C–N–C и не полностью сконденсированных аминогрупп. Катализатор 6% Pd@mpg-C_3N_4 демонстрировал высокую активность в гидрировании фенилацетилена – полная конверсия при 30°C, атмосферном давлении H_2 и отношении субстрат/Pd = 1000 моль/моль была достигнута за 85 минут с сохранением селективности по стиролу на уровне 94% – что связывали с передачей электронной плотности от поверхности материала на металл (рис. 14). Следует, однако, отметить, что активность катализатора постепенно снижалась при повторном использовании в связи с вымыванием частиц металла с поверхности носителя.

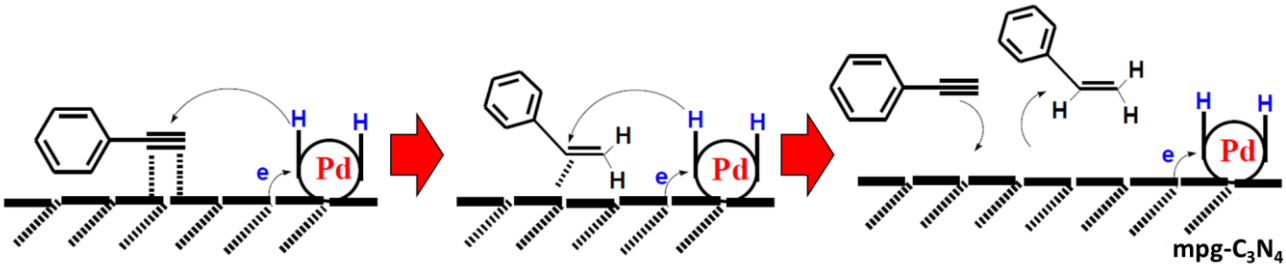


Рисунок 14. Предполагаемый механизм реакции селективного гидрирования фенилацетилена для катализатора Pd@mpg-C3N4 [103].

В работе [104] катализатор 0.3%Pd@N-C синтезировали на основе комплекса палладия и хитозана с последующей карбонизацией; при таком подходе в структуре углеродного материала были получены наночастицы металла с достаточно широким распределением по размеру в диапазоне 2–6 нм. Полученный катализатор демонстрировал высокую активность в гидрировании ряда непредельных соединений с двойными и тройными C–C связями. Полное превращение фенилацетилена в стирол было достигнуто за 40 минут с сохранением 100% селективности (5 атм H_2, 30°C, субстрат/Pd = 4000 моль/моль). Катализатор также сохранял активность и селективность на протяжении как минимум 5 циклов повторного использования, методом ИСП-ОЭС подтвердили незначительное вымывание палладия. Подобная стратегия синтеза катализатора была реализована в работе [105], но в качестве исходных веществ для углеродного материала использовали лимонную кислоту и меламин. При использовании нитрата

палладия в качестве источника металла образующиеся наночастицы оказывались покрыты ≤5 графеновыми слоями, допированными азотом. Полученный катализатор демонстрировал высокую активность в гидрировании фенилацетилена и ряда его производных независимо от природы заместителей (комн. темп., 2 атм H_2, субстрат/Pd = 125 моль/моль), а также сохранял стабильный режим работы на протяжении как минимум пяти циклов повторного использования.

N-допированные углеродные материалы могут быть также представлены в структурированной форме: наносфер, нанотрубок, нановолокон, наноклеток, упорядоченных мезопористых систем. Варьирование структуры материалов представляет собой еще один способ контроля диффузии субстратов и продуктов, электронных свойств поверхности материалов и каталитических параметров активной фазы [106].

В исследовании [107] было проведено масштабное изучение зависимости дисперсности наночастиц палладия и их каталитической активности в гидрировании 2-метил-6-метилена-1,7-октадиена от допирования углеродных нанотрубок атомами N и S. Было показано, что наличие гетероатомов в структуре нанотрубок способствует увеличению содержания палладия и дисперсности частиц, однако авторам работы не удалось выявить четкой зависимости между концентрацией гетероатомов и электронным состоянием металла. По сравнению с катализаторами на основе немодифицированных и окисленных нанотрубок катализаторы Pd/N-CNT и Pd/S-CNT в целом демонстрировали меньшую активность.

Перспективным представляется использование в качестве носителей полых мезопористых углеродных наносфер. В работе [108] синтезировали ряд палладиевых катализаторов, носителями которых выступали полые наносферы, полученные путем полимеризации допамина с использованием сфер SiO_2 в качестве темплата, который затем удаляли обработкой 3М раствором KOH. Нанесение металла осуществляли пропиткой носителя раствором ацетата палладия с последующим восстановлением $NaBH_4$. Данные ТЭМ свидетельствуют о том, что увеличение содержания металла способствует снижению дисперсности частиц, при этом их распределение как на поверхности, так и внутри сфер остается равномерным, что авторы связывали с наличием азота в структуре носителя (рис. 15). Наивысшую активность катализатор 3%Pd-HNS демонстрировал в гидрировании фенилацетилена в этаноле – полная конверсия субстрата была достигнута за 80 мин с сохранением селективности по стиролу на уровне 96% (25°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 500 моль/моль). Данные результаты катализатор демонстрировал и в течение четырех последовательных циклов повторного использования.

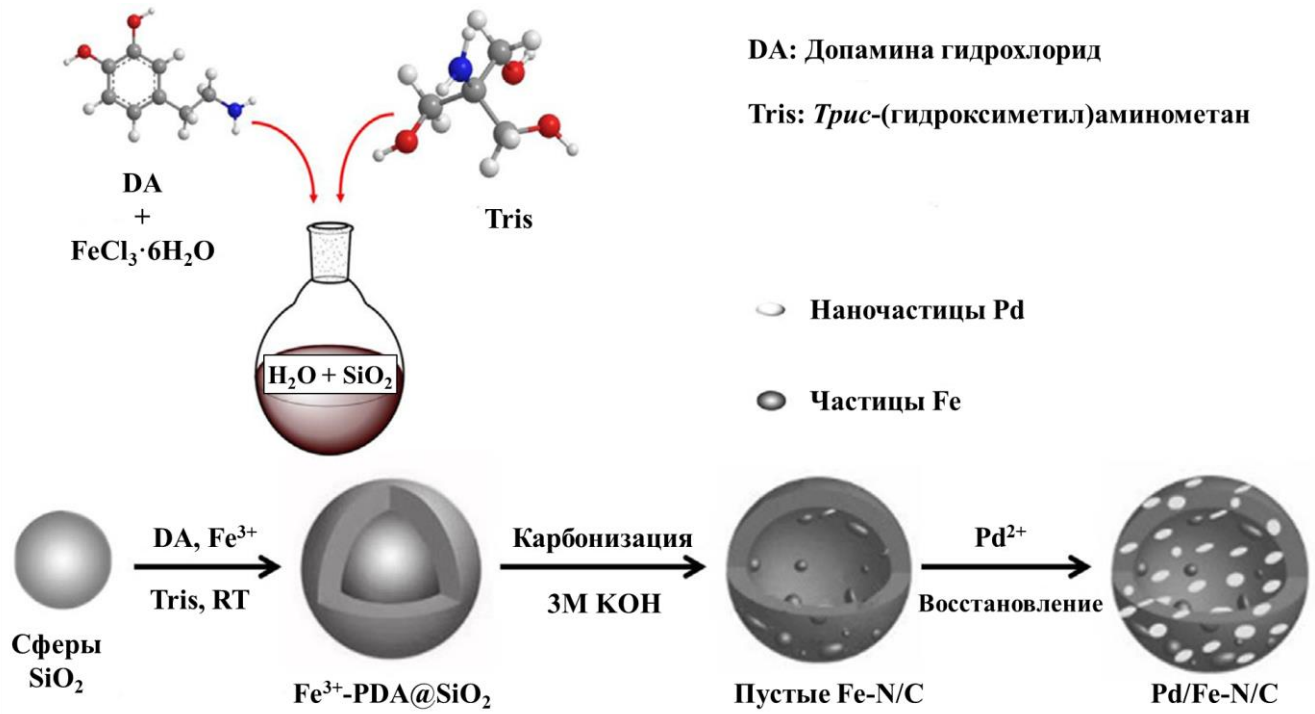


Рисунок 15. Схема синтеза катализатора Pd-HPS [108].

Наносферические углеродные материалы могут быть получены в форме не только полых сфер, но также «клубков» из углеродных нановолокон. Такой подход был реализован в работе [109], где углеродный носитель синтезировали на основе хитозана в системе NaOH/мочевина/вода–изооктан. Полученные углеродные микросферы характеризовались средним размером 47.6 ± 12.6 нм и иерархической структурой мезо-/макропор. В качестве активной фазы выступали синтезированные заранее нанокубики палладия (Pd NCs, средний размер 8.8 нм), нанесение которых проводили путем смешения с носителем в водном растворе. Под действием электростатических сил наночастицы Pd термодинамически осаждались на нановолокнах. Катализатор Pd NCs@NCM позволял достигать 99% конверсии фенилацетилена при селективности по стиролу в 95% за 5 ч (20°C, атм H_2, субстрат/катализатор = 20 моль/моль) и демонстрировал подобные результаты на протяжении 4 циклов повторного использования. Хотя по активности полученный в работе катализатор уступал ненанесенной фазе Pd NCs приблизительно вдвое, он значительно превосходил ее по стабильности (ненанесенные нанокубики палладия агрегировали в процессе реакции) и по селективности. Данная закономерность была обусловлена эффектом Мотта-Шотки, то есть снижением электронной плотности на поверхности нанокубиков палладия, индуцированным атомами азота в структуре углеродного носителя, которое приводило к уменьшению покрытия водорода на гранях Pd (100), в результате чего связывание промежуточного олефина также оказывалось ослаблено (рис. 16).

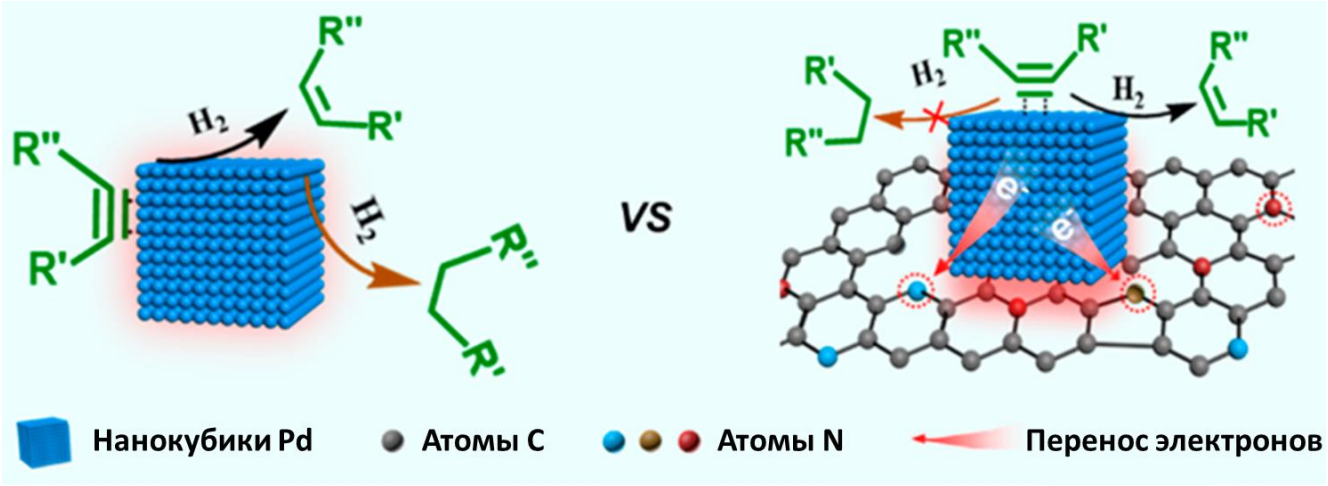


Рисунок 16. Схема гидрирования алкинов на поверхности ненанесенных и нанесенных Pd NCs [109].

Структурированные N-допированные углеродные материалы также представляют собой перспективную платформу для создания каталитических систем с моноатомными центрами. Носители для подобных активных фаз в основном представлены микроскопическими формами нульмерных (углеродные наносферы, MOF) и двумерных (графен, MoS_2) систем, характеризующихся высокими удельными площадями поверхности и большим количеством активных центров. Однако малый размер частиц данных материалов также становится причиной их агрегации, сложности выделения и потерь при повторном использовании. По сравнению с наноразмерными 0D и 2D материалами, одномерные нановолокна сочетают достоинства как микроскопических (по диаметру), так и макроскопических (по длине) структур. Однако при стабилизации моноатомных центров в структуре нановолокон, большая их часть обычно оказывается на внутренней поверхности волокна, что приводит к снижению активности катализатора.

Для преодоления вышеуказанных недостатков авторами [110] был предложен новый метод синтеза палладиевого катализатора с моноатомными центрами 5.6% Pd_1@NC-PHF на основе полого углеродного нановолокна со структурой «бамбука» (рис. 17, а). Синтез волокна осуществляли методом коаксиального эмульсионного электроформования из двух растворов: (1) микроэмульсии из дицианамида, полиакрилонитрила, полистирола, ДМФА и растворенного ацетата палладия и (2) системы полистирол/ДМФА. Готовое волокно подвергали окислению, что способствовало, во-первых, удалению полистирола, в результате чего происходило образование внутренней полости волокна и системы пор в его оболочке, а во-вторых, циклизации и сшивке дицианамида и полиакрилонитрила, что приводило к стабилизации ионов Pd. На финальном этапе волокно карбонизовали в атмосфере CO_2.

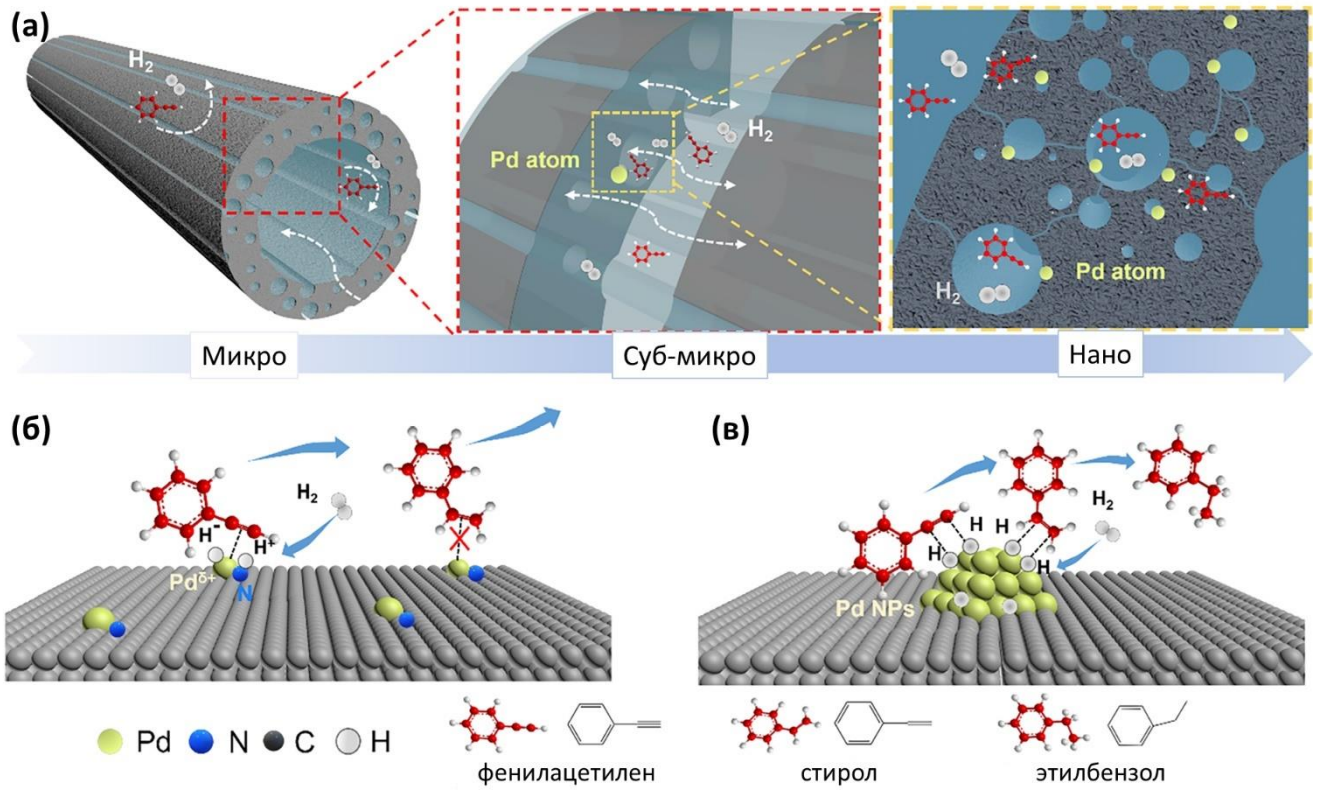


Рисунок 17. Схематическое изображение (а) иерархической структуры катализатора Pd_1@NC-PHF и гидрирования фенилацетилена на катализаторах (б) с моноатомными центрами Pd и (в) на основе наночастиц Pd [110].

Согласно данным ПЭМ, EXAFS и РФЭС, атомы Pd^{2+} были равномерно распределены в структуре углеродного материала и скоординированы по четырем атомам азота, что препятствовало их агрегации в процессе карбонизации. Полученный катализатор был испытан в гидрировании фенилацетилена и демонстрировал не только высокую активность – конверсия субстрата 93% при селективности по стиролу 94% была достигнута при 60°C и 5 атм H_2 и отношении субстрат/Pd = 200 моль/моль за 2 часа – но и сохранение стабильности на протяжении 7 циклов повторного использования. Высокую активность и селективность Pd_1@NC-PHF связывали с особым механизмом протекания селективного гидрирования для одноатомных катализаторов. Молекулы H_2 в их случае склонны к гетеролитической диссоциации, ввиду поляризации связей Pd–N, с образованием $Pd–H^+$ и $N–H^-$, которые и участвуют в гидрировании тройной C–C связи (рис. 17, б). Образующийся в результате стирол в основном связывается с металлом за счет образования π-связей, более склонных к десорбции, нежели дальнейшему гидрированию.

Еще один метод получения допированных структурированных углеродных носителей заключается в прямой карбонизации синтезированных ранее пористых материалов, например, металл-органических каркасов [111]. Благодаря такому подходу удается, во-первых, сохранить

пористую структуру исходного каркаса с заданным расположением гетероатомов, а во-вторых, исключить стадию удаления темплата в синтезе углеродного материала.

Так, в исследовании [112] был синтезирован ряд палладиевых катализаторов с разным содержанием металла на основе материала MDPC, полученного путем карбонизации металл-органического каркаса ZIF-67 [$Co(CH_3C_3H_3N_2)_2$]. Pd-катализаторы с содержанием металла 0.86 масс.%, 2.39 масс.% и 3.97 масс.% были испытаны в селективном гидрировании фенилацетилена в мягких условиях (25°C, 1 атм H_2). Оптимальное соотношение конверсии субстрата и селективности по стиролу (98% и 88%, соответственно) было достигнуто для катализатора Pd-MDPC(2.39) за 70 минут (субстрат/Pd = 500 моль/моль), наиболее эффективно реакция протекала в среде метанола. Следует также отметить, что наличие в структуре материала ферромагнитного кобальта позволяет эффективно выделять катализатор из реакционной смеси; Pd-MDPC(2.39) демонстрировал сохранение активности и селективности на протяжении четырех циклов повторного использования.

Допированный азотом углерод может быть также модифицирован функциональными группами. Сочетание двух подходов дает возможность увеличить содержание гетероатомов в составе материала. Кроме того, сочетание внедренных в структуру углерода атомов азота и привитых функциональных групп различной природы способствует более эффективному закреплению и распределению металла на поверхности носителя.

Так, в работе [113] на основе α-целлюлозы, $NaHCO_3$ и $(NH_4)_2C_2O_4$ синтезировали допированный азотом иерархический пористый углеродный носитель NHPC, который затем обрабатывали диэтилентриамином (DETA), в результате чего осуществлялось нуклеофильное замещение эпоксидных и гидроксильных групп носителя на аминогруппы (рис. 18). Синтез палладиевого катализатора Pd/NHPC-DETA на основе полученного материала осуществляли путем его пропитки водным раствором $PdCl_2$ с дальнейшим восстановлением в токе водорода; содержание металла составило 0.78%. Согласно данным ПЭМ высокого разрешения, наночастицы палладия были равномерно распределены по поверхности носителя со средним размером 1.4 нм. Полученный катализатор был испытан в селективном гидрировании ряда алифатических и ароматических алкинов (35°C, 1 атм H_2, 0.04 мольн.% Pd), где показал наибольшую активность в гидрировании алкинов с тройной связью внутри углеродной цепи ввиду, вероятно, их относительно слабой адсорбции на поверхности металла, обусловленной стерическими факторами. Для всех субстратов селективность по целевым моноенам сохранялась на уровне 93–99% даже при практически полной конверсии субстрата. Pd/NHPC-DETA сохранял активность на протяжении 20 циклов повторного использования, методом ИСП-ОЭС подтверждали крайне малое вымывание металла с поверхности. Эксперименты по термопрограммируемой десорбции ацетилена и этилена показали, что энергия адсорбции

изменяется в ряду алкин < DETA < алкен, благодаря чему лиганд не препятствует доступу ацетиленового субстрата к активным центрам, что способствует высокой активности катализатора, но в то же время ограничивает реадсорбцию образующегося олефина.

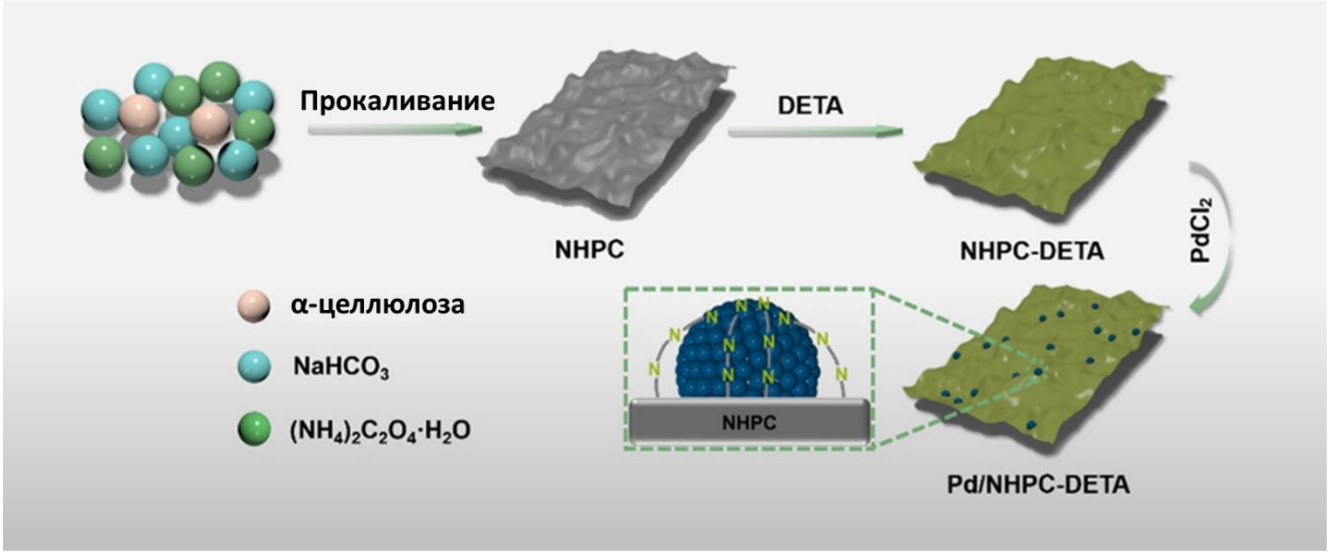


Рисунок 18. Схема синтеза катализатора Pd/NHPC-DETA [113].

2.4. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе металл-органических каркасов

Металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOFs), называемые также пористыми координационными полимерами, – это двух- или трехмерные пористые кристаллические материалы, состоящие из металлических катионов либо оксидных кластеров (вторичных строительных блоков) и полидентатных органических лигандов [114,115] (рис. 19). Они обладают «дышащими» структурами, то есть могут претерпевать обратимые структурные переходы. Настройку состава и пористости каркаса можно осуществлять варьированием природы катиона металла, линкера (т.н. пре-модификация), а также пост-модификацией, когда уже готовый материал обрабатывают специальными реагентами с целью введения необходимых функциональных групп. Металл-органические каркасы находятся на границе микро- и мезопористости и характеризуются ультравысокими удельными площадями поверхности вплоть до 10000 $м^2/г$ [116]. Данные материалы обладают потенциалом применения в хранении газов, энергетике, химических сенсорах, направленной доставке лекарств и катализе.

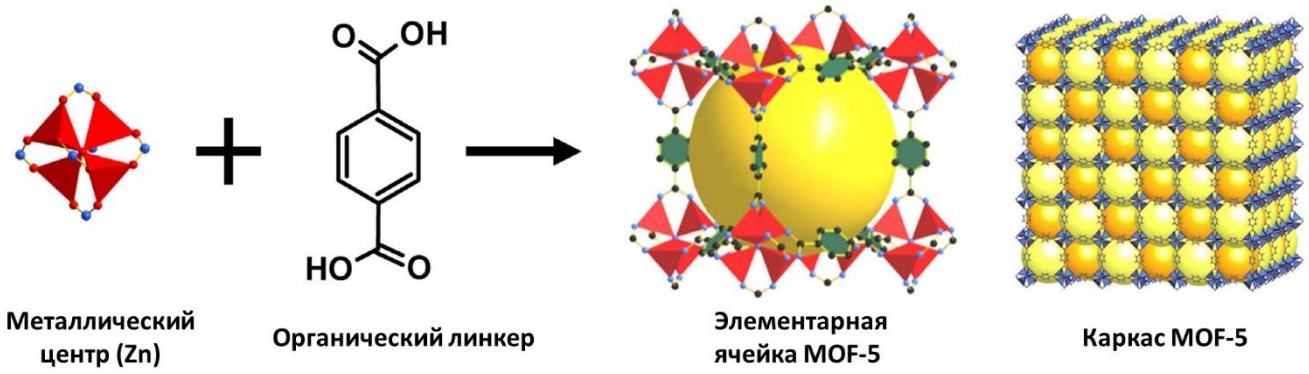


Рисунок 19. Вид элементарной ячейки (а) и схематическое изображение структуры (б) металл-органического каркаса на примере MOF-5 [117].

Использование металл-органических каркасов в гетерогенном катализе весьма перспективно благодаря их упорядоченным пористым структурам и высоким значениям удельной площади поверхности, разнообразию топологий, равномерному распределению пор по размерам, наличию металлических центров и органических линкеров. Настройка размера и формы пор металл-органических каркасов не только открывает путь к субстратно-селективному катализу при минимальных ограничениях массопереноса, но также способствует получению ультрамалых частиц и препятствует их вымыванию. Вакансии в координационных сферах металлов (Cr, Mn, Cu), расположенных в узлах металл-органических каркасов, будучи кислотами Льюиса, могут выступать в роли каталитических центров и активировать субстраты.

Нерастворимость металл-органических каркасов обеспечивает простоту их выделения из реакционной смеси, однако на первых этапах их изучения в катализе структуры вроде MOF-5 и MOF-177 демонстрировали ограниченную стабильность в условиях высоких температур и повышенной влажности [118]. Тем не менее, в дальнейшем были разработаны более стабильные системы, способные выдержать длительное кипячение в воде, среди которых можно отметить MOF-74, ZIF-8, CPO-27, UiO-66, HKUST-1, MIL-53 и MIL-101.

Хотя узлы металл-органических каркасов зачастую содержат атомы кислорода, в терминологии исследователей данной темы они не считаются модификацией, поскольку нет прямых подтверждений их влияния на каталитическую активность инкапсулированных наночастиц, в частности, в селективном гидрировании ацетиленов и диенов. То же самое касается расположенных в узлах материалов катионов переходных металлов, которые способны проявлять синергетическое действие, активируя молекулы субстрата, однако не влияют напрямую на геометрию и электронные свойства поверхности наночастиц. Ряд не модифицированных функциональными группами металл-органических каркасов классов MOF, HKUST, MIL и UiO были использованы в качестве носителей для наночастиц палладия в

гидрировании непредельных соединений. Следует отметить, что важную роль в синтезе катализаторов подобного рода играет метод инкапсуляции наночастиц.

Метод химического осаждения из газовой фазы (металлоорганического CVD) использовали в работе [119] для внедрения ионов Pd^{2+} из прекурсора $Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ в структуру каркаса MIL-101(Cr) с последующим восстановлением металла в токе водорода. Содержание металла составило 0.6%, средний размер частиц – 6.5 нм. Следует отметить, что средний размер частиц был значительно больше размера пор MIL-101(Cr) (1.2 нм), что авторы связывали с формированием одной частицы в нескольких соседних порах сразу. Катализатор Pd@MIL-101(Cr) был испытан в гидрировании 2-бутин-1,4-диола при 50°C и 5 атм H_2 в водной среде. Конверсии субстрата в 93% удалось достигнуть за 5 ч (субстрат/Pd = 65 моль/моль), однако селективность по целевому продукту – 2-бутен-1,4-диолу – значительно снижалась после 3 часов реакции, ввиду активного образования продукта полного гидрирования. Повышения селективности до 93% при полной конверсии субстрата удалось добиться при повышении температуры реакции до 70°C. Также катализатор демонстрировал стабильность в течение 5 циклов повторного использования.

Авторы [120] сначала синтезировали наночастицы палладия путем восстановления $Pd(NO_3)_2$ боргидридом натрия, причем для предотвращения агрегации образующихся наночастиц раствор $NaBH_4$ подавали в виде аэрозоля. Затем в получившийся раствор добавляли металл-органический каркас Zn-MOF-74. Согласно данным ПЭМ, частицы металла были равномерно распределены по поверхности носителя, их средний размер составил 2.5 нм при содержании металла 1.8%. Полученный катализатор Pd@Zn-MOF-74 был испытан в гидрировании фенилацетилена (1 атм H_2, 40°C, гексан, субстрат/Pd = 1100 моль/моль) и демонстрировал селективность по стиролу на уровне 92% даже после достижения полной конверсии субстрата (12 ч). Столь высокую селективность по целевому продукту объясняли эффектом ионов цинка в узлах каркаса, способствующих адсорбции C≡C связи фенилацетилена. Высокой селективности по моноенам также удалось добиться в гидрировании 2-бутин-1,4-диола при использовании палладиевого катализатора на основе цинксодержащего каркаса MOF-5 в работе [121]. Однако авторы объясняли данную закономерность усилением адсорбции на координационных центрах каркаса не ацетиленового субстрата, а образующегося моноена, в результате чего замедлялась его изомеризация и полное гидрирование.

Также в качестве носителей для наночастиц палладия были испытаны металл-органические каркасы класса UiO с Hf и Zr в узлах материалов [122,123] (рис. 20, а, б). Способ нанесения активной фазы определял ее морфологию и каталитические свойства в селективном гидрировании. Традиционный подход предполагает пропитку металл-органического каркаса раствором прекурсора палладия с его дальнейшим восстановлением. Морфология частиц в таком

случае зависит главным образом от природы восстановителя: при использовании PEG-1500, менее активного агента, получали довольно крупные частицы в диапазоне 8–12 нм [122], а при использовании боргидрида натрия – размером 3.5 нм [123]; в обоих случаях частицы располагались на поверхности материала. Крупные частицы способствовали быстрому достижению полного превращения фенилацетилена (17 минут, 40°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 10 моль/моль), однако селективность по стиролу падала с ростом конверсии субстрата. Кроме того, активность катализатора снижалась с каждым новым циклом повторного использования. Стабилизация наночастиц на поверхности материала может быть обеспечена путем наращивания оболочки из такого же каркаса [123], не ограничивающей массопереноса молекул. Синтезированный таким образом катализатор UiO-67@Pd@UiO-67 демонстрировал высокую активность и селективность (100% конверсия фенилацетилена была достигнута за 28 минут с сохранением селективности по стиролу на уровне 93% при 10°C, 5 атм H_2, субстрат/Pd = 6500 моль/моль), которые сохранялись на протяжении 5 циклов повторного использования.

Наночастицы палладия могут быть синтезированы отдельно и затем внедрены в структуру материала. Достоинством данного подхода является получение частиц желаемой морфологии путем использования определенных реагентов и условий реакции. Так в работе [124] коллоидные наночастицы палладия были получены путем восстановления в водной среде с использованием поливинилпирролидона как стабилизатора, их средний размер составлял 7.6 нм. Инкапсуляцию наночастиц осуществляли двумя способами. В первом случае их наносили на поверхность обычным смешением с каркасом с образованием Pd/UiO-66(Hf), тогда частицы закреплялись на поверхности материала (рис. 20, в). Во втором случае каркас синтезировали сольвотермальным методом вокруг наночастиц (подход «бутылка вокруг корабля»), в результате получали катализатор Pd@UiO-66(Hf), у которого частицы располагались в структуре материала (рис. 19, г). Оба катализатора были испытаны в гидрировании фенилацетилена (80°C, $NH_3 \cdot BH_3$, диоксан, 1.48 мольн.% Pd). Pd/UiO-66(Hf) проявил большую активность (274.1 $ч^{-1}$ против 143.2 $ч^{-1}$ для Pd@UiO-66(Hf)), что обусловлено лучшей доступностью частиц. В то же время Pd@UiO-66(Hf) характеризовался более высокой селективностью по стиролу (93% против 84% при почти количественной конверсии), что может быть связано как с синергетическим эффектом каркаса, так и с субстратной селективностью (размер молекулы фенилацетилена (6.7 Å) близок к размеру окна UiO-66(Hf) (7 Å)).

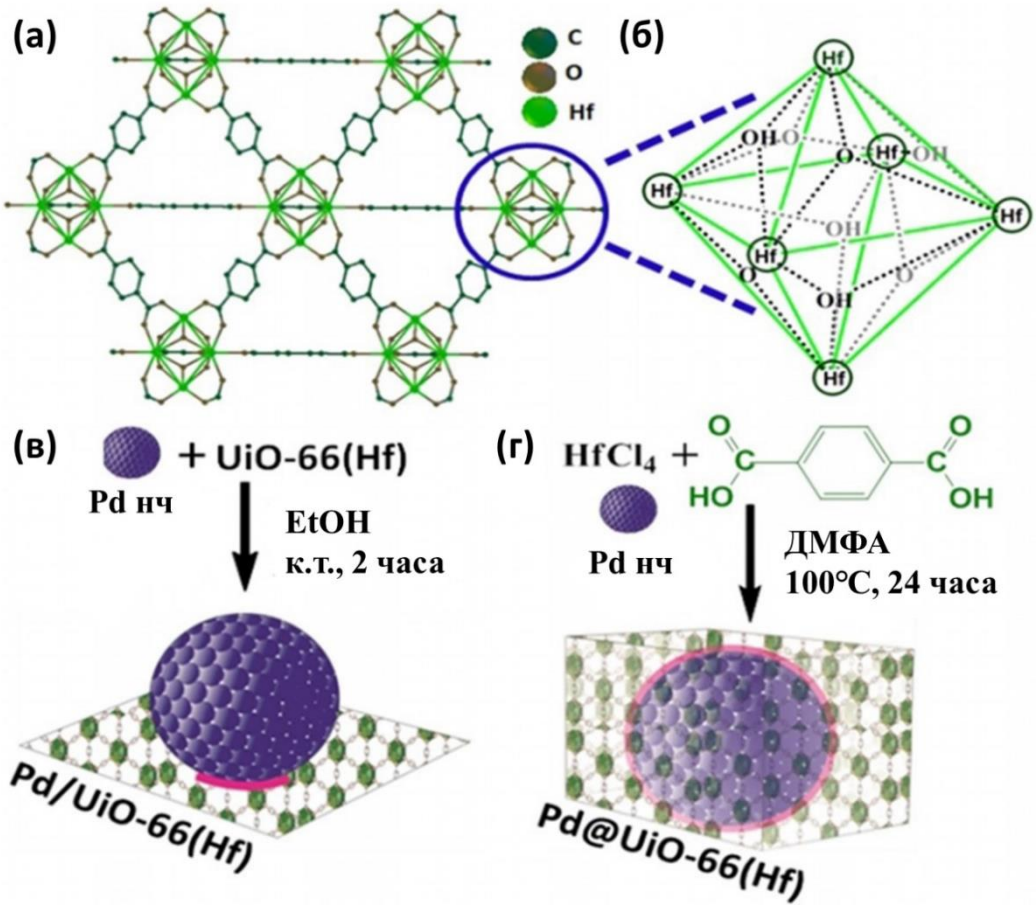


Рисунок 20. Схематическое изображение (а) каркаса UiO-66(Hf), (б) его вторичного строительного блока; синтеза катализаторов (в) Pd/UiO-66(Hf) и (г) Pd@UiO-66(Hf) [124].

Металл-органические каркасы представляют собой класс материалов, настройку структуры и свойств которых можно осуществлять путем использования на стадии синтеза содержащие гетероатомы органические линкеры различного строения (стратегия пре-модификации) (рис. 21). Таким образом можно не только регулировать размер пор, дополнительно стабилизировать активную фазу и проводить настройку ее электронных и геометрических эффектов, но также повышать устойчивость самих каркасов в условиях повышенной температуры и влажности.

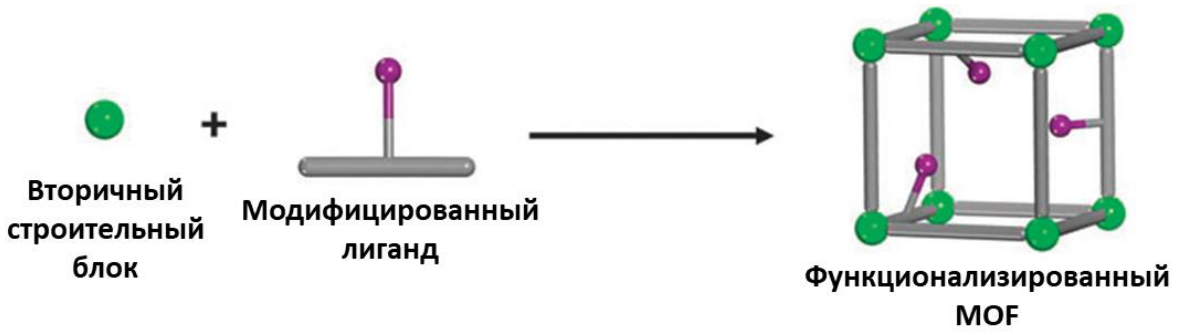


Рисунок 21. Синтез функционализированных MOF из пре-модифицированных линкеров [125].

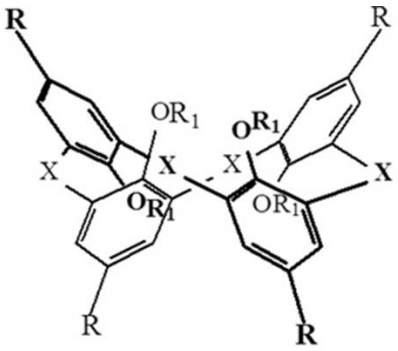
В качестве пре-модифицированных носителей для палладия в селективном гидрировании были использованы материалы различных типов, содержащие в структуре аминогруппы, фрагменты бипиридила, пиридина, пиразина или 2-метилимидазола. Для гибридных катализаторов подобного рода можно выделить следующие закономерности:

- Наличие азотсодержащих фрагментов в структуре способствует получению наночастиц палладия, равномерно распределенных по размерам и в структуре материала, как в случае восстановления ионов металла в порах металл-органического каркаса [122,126], так и при нанесении на поверхность материала синтезированных ранее частиц [123,127].
- Функциональные группы в структуре каркасов способствуют снижению скорости гидрирования как ввиду их координации палладием, в результате чего блокируется часть активных центров на поверхности металла, так и из-за дополнительных ограничений массопереноса [122]. Заметную роль в этом плане также играет топология металл-органического каркаса: так, среди двух модифицированных аминогруппами катализаторов – 1%Pd/NH_2-MIL-101(Al) и 1%Pd/IRMOF-3 – более активным оказался последний, характеризующийся кубической топологией, способствующей свободной диффузии молекул прекурсора, а также реагентов в его пористой структуре [121].
- Повышению селективности по целевому моноену способствуют материалы, в которых атомы азота функциональных групп содержат неподелённую пару электронов и за счет этого способны вступать в координационные взаимодействия с наночастицами палладия [121,122]. Однако, металл-органические каркасы на основе пиридин-2,5-дикарбоксилатных и 2-метилимидазольных линкеров, в которых гетероатом азота координирован с неорганическими строительными блоками, не отличаются высокой селективностью, поскольку такое взаимодействие препятствует координации гетероароматичеких линкеров с наночастицами Pd [121,126,127].

Еще одной стратегией пре-модификации металл-органических каркасов является внедрение в их структуру на стадии синтеза «гостевых» молекул – каликс[4]аренов, ионных жидкостей и т.д. Их роль заключается как в модификации молекулярно-ситовых свойств, так и в изменении электронной плотности на поверхности палладия.

Молекулы каликс[4]аренов двух типов (K-I и K-II) были внедрены в структуру металл-органического каркаса MOF-5 (рис. 22) [121]. Было показано, что при формировании композитного носителя K-I/MOF-5 по крайней мере 60% пространства пор оказалось занято «гостевыми» молекулами, что способствовало локализации наночастиц палладия на поверхности или в приповерхностном слое носителя и повышению активности 1%Pd/K-I/MOF-5 в гидрировании 2-бутин-1,4-диола относительно немодифицированного Pd/MOF-5 в мягких условиях (20°C, 1 атм H_2, субстрат/Pd = 3500 моль/моль). Для первого конверсия субстрата в 95%

была достигнута за 17 минут с селективностью 95% по целевому олефину, а для второго – за 40 минут с селективностью 92%. В свою очередь, 1%Pd/K-II/MOF-5 характеризовался еще более низкой активностью (конверсия 95% была достигнута за 54 минуты с селективностью 97% по олефину), поскольку пространственно затрудненный каликс[4]арен K-II, несмотря на его меньшее содержание (~15%), локализовался в основном на поверхности каркаса, снижая доступность нанесенных наночастиц, а серосодержащие и нитрильные заместители его структуре способствовали «отравлению» активных центров за счет координационного взаимодействия с ними.



Каликс[4]арен **K-I**: $R_1 = CH_2COOH$, X = CH_2
Каликс[4]арен **K-II**: R = *t*-Bu, $R_1 = CH_2CN$, X = S

Рисунок 22. Структуры каликсаренов K-I и K-II, внедренных в поры каркаса MOF-5 [121].

В работе [128] синтезировали катализаторы Pd/MOF и Pd/MOF/IL на основе немодифицированного и модифицированного в процессе синтеза ионной жидкостью трифторацетатом 1,1,3,3-тетраметилгуанидина металл-органического каркаса HKUST-1 ($Cu_3(BTC)_2$, BTC = бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота). Полученные системы были испытаны в гидрировании фенилацетилена в мягких условиях (атм. давление H_2, 30°C, субстрат/Pd = 1500 моль/моль). Селективность по стиролу в случае Pd/MOF составила 99%, однако реакция протекала медленно: 83% конверсия субстрата была достигнута за 12 часов. Столь малую активность связывали с агрегацией наночастиц палладия на поверхности материала, что может быть обусловлено как недостаточной стабилизацией металла структурой каркаса, так и крайне низкой скоростью его восстановления аскорбиновой кислотой.

В то же время, конверсии фенилацетилена в 99% для Pd/MOF/IL удалось достичь за 40 мин (TOF = 2287 $ч^{-1}$), селективность по отношению к стиролу составила 99% (рис. 23). Кроме того, катализатор сохранял активность и селективность на данном уровне на протяжении 5 циклов повторного использования. Высокую активность и селективность катализатора Pd/MOF/IL, связывали как с лигандным эффектом азотсодержащей ионной жидкости, так и с высокой дисперсностью частиц палладия. Согласно данным РФЭС, ионная жидкость взаимодействовала

как с наночастицами Pd, так и с ионами Cu^{2+} в структуре MOF, с чем авторы связывали улучшение стабильности катализатора.

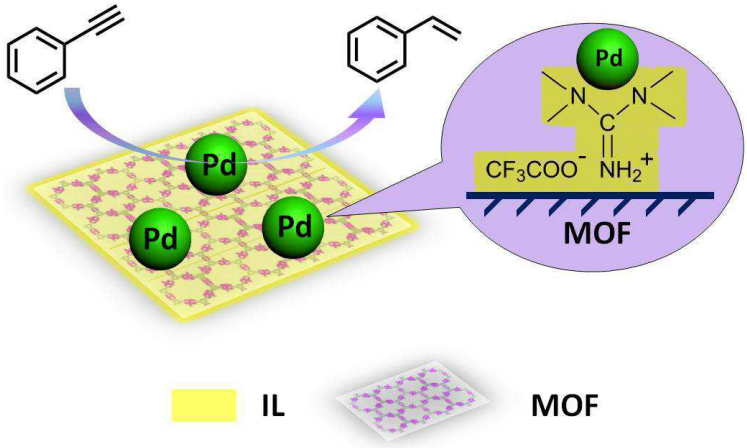


Рисунок 23. Структура катализатора Pd/MOF/IL и его использование в селективном гидрировании фенилацетилена [128].

Следует отметить, что на стадии синтеза металл-органических каркасов в их структуру может быть введен лишь ограниченный ряд функциональных групп, способных выдержать относительно жесткие условия сольвотермального синтеза (80–120°C), присутствие *N*,*N*-диметилформамида и *N*,*N*-диэтилформамида) [129]. Использование стратегии пост-модификации позволяет расширить круг фрагментов, которыми могут быть функционализированы MOF, и, таким образом, получать пористые материалы с богатым набором свойств и характеристик. Между, тем примеров их использования в качестве носителей для наночастиц палладия в селективном гидрировании ацетиленов и диенов найдено не было.

2.5. Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе пористых органических полимеров

Еще одним перспективным классом носителей для наночастиц палладия являются пористые органические полимеры – материалы, синтезируемые исключительно из органических мономеров в ходе различных реакций полимеризации/кросс-сочетания и потому преимущественно состоящие из легких элементов: C, H, N, O, S [130,131]. Их отличают высокие значения удельной площади поверхности, регулируемые геометрия и объем пор и высокая гидротермальная стабильность, обусловленная сильными ковалентными взаимодействиями между частями каркаса [132]. В зависимости от синтетических подходов, состава и строения пористые органические полимеры могут быть разделены на подклассы, включающие сверхсшитые полимеры, фенол-формальдегидные смолы, дендримерные матрицы, сопряженные микропористые полимеры и пористые ароматические каркасы, ковалентные органические каркасы и пористые органические клетки.

Стратегия пре-модификации представляет собой мощный инструмент получения функционализированных пористых органических полимеров различных классов [133]. Используемые мономеры изначально синтезируют с гетероатомами N, O, P или S в определенных положениях, в результате чего их расположение в структуре органического каркаса оказывается заданным. Данный подход позволяет с высокой точностью регулировать пористые и молекулярно-ситовые характеристики носителя, а следовательно, морфологию и плотность распределения формирующихся в его структуре наночастиц.

Стратегия пост-функционализации также находит применение в случае пористых органических полимеров [134,135]. Поскольку структуры используемых в их синтезе мономеров содержат ароматические фрагменты, для модификации данных материалов используют довольно простые и хорошо изученные методики функционализации бензольных колец. Наличие функциональных групп в структуре мономеров играет важную роль при подборе условий синтеза полимеров, поскольку некоторые из них могут препятствовать процессу или претерпевать деструкцию. Пост-синтетическая обработка материалов, в свою очередь, эффективна для введения функциональных групп различной природы в структуру носителя.

2.5.1. Сверхсшитые полимеры

Одними из первых среди пористых органических полимерных носителей были получены сверхсшитые полистиролы [136]. Хотя первые образцы сшитых полистиролов были созданы еще в 1930-х гг., широкое распространение подобные материалы получили с 1970-х годов, когда группа Даванкова впервые представила сверхсшитые полистиролы, отличавшиеся большим количеством мостиков между полимерными цепями по сравнению с использовавшимися тогда образцами. Для синтеза данного типа полимеров прекурсоры линейные или с низкой степенью сшивки смешивают в термодинамически совместимом («хорошем») растворителе (чаще всего 1,2-дихлорэтане) до набухания, благодаря чему между полимерными цепями образуется свободный объем (рис. 24). Затем для образования сшивок к смеси добавляют катализаторы (кислоты Льюиса – $SnCl_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$) и/или дополнительные сшивающие агенты, причем полимерные цепи должны оставаться в набухшем состоянии. После вакуумирования материала из пространства, которое было занято растворителем, формируются микропоры. В результате образуются крайне жесткие полимерные системы, характеризующиеся высокими удельными площадями поверхности (600–2000 $м^2/г$).

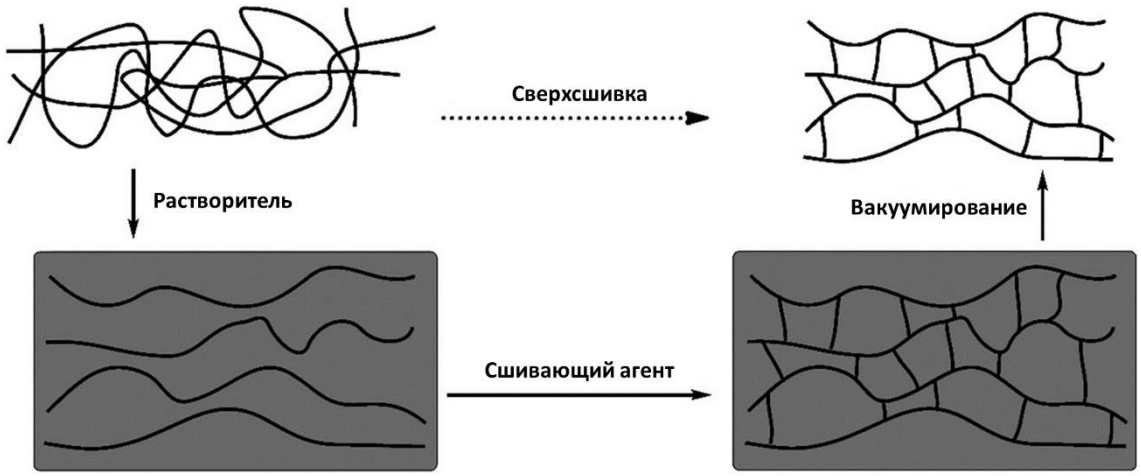


Рисунок 24. Схема синтеза носителей класса сверхсшитых полистиролов [137].

Наиболее быстрым способом получения сверхсшитого полистирола остается реакция Фриделя-Крафтса, при использовании которой расположение сшивок оказывается случайным [137]. Широкое разнообразие доступных для синтеза мономеров ароматического ряда дает возможность контроля размера пор и площади поверхности материалов. В качестве сшивающих агентов могут быть использованы дихлорэтан, метилаль, тетрахлорметан, дихлорксилолы. В ходе синтеза может быть достигнута крайне высокая плотность сшивки (даже превышающая 100%), в связи с чем выбор исходных веществ и условий проведения реакции играет решающую роль, поскольку при осуществлении синтеза в неверно оптимизированной системе возможно образование плотного непористого материала. Сверхсшитые полистиролы привлекают внимание исследователей в качестве носителей для наночастиц переходных металлов ввиду их высокой химической, термической и механической стабильности, развитой пористости и коммерческой доступности. Поскольку сверхсшитые полистиролы содержат в структуре одновременно микро-, мезо- и макропоры, существует возможность контроля размера наночастиц, формирующихся в порах, массопереноса реагентов и субстратной селективности.

В литературе описаны системы на основе наночастиц палладия [138], иммобилизованных в поры коммерчески доступного сверхсшитого полистирола MN270, которые были испытаны в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов – дегидролиналоола, дегидроизофитола и диметилэтинилкарбинола. Был синтезирован ряд катализаторов с содержанием металла 5 масс.%, 3 масс.%, 1 масс.%, 0.3 масс.% и 0.1 масс.%. Было показано, что распределение наночастиц палладия по размеру зависит от содержания металла. Катализатор MN270/Pd-5% содержал как малые частицы со средним размером 8.4±0.8 нм, так и более крупные диаметром до 25 нм. Размер наночастиц в образцах MN270/Pd-3% и MN270/Pd-1% составил 34.9±3.7 нм и 31.9±3.4 нм, соответственно. Снижение содержание палладия до 0.3 масс.% и 0.1 масс.% способствовало уменьшению среднего размера наночастиц до 22.2±1.5 нм и 6.9±1.0 нм,

соответственно. Наличие во всех образцах наночастиц большого размера авторы связывали с высокой гидрофильностью прекурсора Na_2PdCl_4, равномерное распределение которого в структуре гидрофобного MN270 затруднено. Из всех изученных в работе катализаторов наивысшую активность проявил MN270/Pd-0.1%, что авторы объясняли наличием в его структуре малых частиц, характеризующихся высоким содержанием активных центров. Кроме того, наблюдали зависимость активности катализатора от размера субстрата: с уменьшением размера молекулы активность возрастала. При этом для всех катализаторов и субстратов селективность по целевым олефинам сохранялась на уровне 95–98%, а активность была в 2–4 раза выше, чем для промышленных катализаторов на основе Al_2O_3 и $CaCO_3$.

В своих дальнейших исследованиях авторы также установили зависимость активности Pd-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола от природы растворителя [139] и пористости носителя [140]. Активность катализаторов зависела от размера наночастиц, который, в свою очередь, определялся распределением пор по размерам. Наличие в структуре носителя открытых макропор способствовало интенсивной миграции наночастиц к поверхности носителя и их агрегации. Растворитель, в свою очередь, оказывал значительное влияние на производительность катализатора. Так, в случае полярных растворителей активность катализатора 0.2%Pd/MN270 (60°C, 3 атм H_2) в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола изменялась в ряду *i*-PrOH > EtOH > H_2O + EtOH, а для неполярных – циклогексан > октан ≥ гексан > гептан, при этом последовательность по селективности относительно 2-метил-3-бутен-2-ола была практически противоположной: гексан > гептан > октан > циклогексан. Был сделан вывод, что активность катализатора зависела преимущественно от взаимодействий растворитель-палладий: с уменьшением силы адсорбции растворителя на металле активность возрастала. Наивысшей селективности по 2-метил-3-бутен-2-олу (99.6%) удалось достичь при использовании толуола.

В ряде работ [141–144] палладиевые катализаторы на основе модифицированных сульфо- и аминогруппами сверхсшитых полистиролов MN500 и MN100 использовали в селективном гидрировании различных непредельных соединений, включая фенилацетилен и 2-метил-3-бутин-2-ол. Функционализация исходного немодифицированного материала MN270 ведет к снижению значения его удельной площади с 1373 $м^2/г$ до 539 $м^2/г$ и 724 $м^2/г$ для MN500 и MN100, соответственно. Однако поскольку сверхсшитые полистиролы характеризуются широким распределением пор по размерам, авторы работ не отмечали значительного вклада в протекание реакций диффузионных ограничений, создаваемых группами $-NH_3$ и $-SO_3H$. Также было показано, что введение функциональных групп, в отличие от природы восстановителя, не оказывало влияние на размер частиц, для подобных материалов составляющий обычно 1.5–5 нм, что связано с формированием частиц преимущественно в мезопорах.

Сравнение активности катализаторов 0.5%-Pd/MN270, 0.5%-Pd/MN100 и 0.5%-Pd/MN500 осуществляли в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. Активность катализаторов менялась в ряду 0.5%-Pd/MN270 > 0.5%-Pd/MN100 > 0.5%-Pd/MN500. Системы 0.5%-Pd/MN100 и 0.5%-Pd/MN500 характеризовались индукционным периодом на начальных временах реакции, который авторы связывали с постепенным восстановлением в ходе реакции палладия, образовавшего комплексы с функциональными группами носителя. В случае 0.5%-Pd/MN500 авторы в качестве причины также указывали частичное отравление палладия образующейся *in situ* в ходе восстановления сульфонатных групп серой. Катализатор 0.5%-Pd/MN100 проявил наиболее высокую селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу (99%) и сохранял ее на уровне 96-98% даже при высоких значениях конверсии исходного субстрата на протяжении 3 циклов повторного использования (1 атм H_2, 90°C). Катализатор 1% Pd/HPS-NR_2 на основе материала, аналогичного MN100, также проявил высокую активность в гидрировании фенилацетилена: полная конверсия субстрата в толуоле была достигнута за 20 минут, селективности по стиролу составила 88% (1 атм H_2, 90°C, субстрат/Pd = 5000 моль/моль). Было показано, что повышение температуры соответствует более высокому выходу целевого олефина.

Создание трехмерной структуры в случае сверхсшитых полимеров возможно также за счет использования в реакции Фриделя-Крафтса мономеров с тетраэдрической структурой, например, производных тетрафенилметана (рис. 25). Так, в работе [145] на основе 4-тритиланилина и диметоксиметана в присутствии $FeCl_3$ был синтезирован микро-мезопористый сшитый полимер PP-3, структурно напоминающий полые трубки.

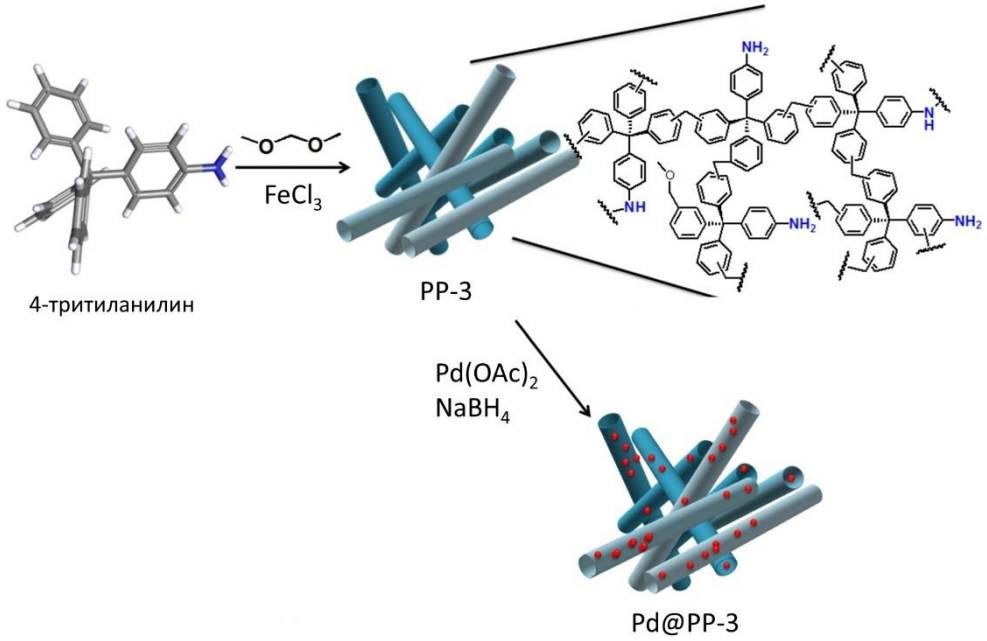


Рисунок 25. Схема синтеза катализатора Pd@PP-3 на основе модифицированного аминогруппами сверхсшитого полимера [145].

Таким образом, функционализация носителя осуществлялась уже на стадии синтеза носителя. Наличие в его структуре микропор и аминогрупп способствовало формированию и стабилизации равномерно распределенных наночастиц палладия со средним размером 3.7 нм, в то время как мезопоры обеспечивали свободный массоперенос молекул. Полученный катализатор Pd@PP-3 был испытан в селективном гидрировании различных α,β-непредельных соединений в диапазоне температур 25–100°C и давлений 10–20 атм H_2 и демонстрировал высокую активность и селективность по продуктам гидрирования связей C=C. Например, в гидрировании коричного альдегида полная конверсия субстрата была достигнута за 25 минут, селективность по β-фенилпропионовому альдегиду составила 94%. Также катализатор демонстрировал сохранение активности на протяжении 5 циклов повторного использования с падением селективности всего лишь на 5%.

2.5.2. Дендримерные матрицы

В отдельный класс полимерных носителей можно выделить материалы на основе дендримеров – симметричных макромолекул, обладающих регулярной разветвленной структурой, содержащей ядро, повторяющиеся фрагменты-ветви и периферийные группы [146–148]. Дендримеры нулевого поколения (G0) имеют одну точку ветвления в каждом фрагменте, первого поколения (G1) – две точки ветвления и так далее; внешний слой дендримера образован поверхностными функциональными группами. Наиболее известными системами являются полипропилениминные (PPI) [149,150] и полиамидоаминные (PAMAM) дендримеры [151].

Катализаторы на основе наночастиц палладия и дендримеров получают путем обработки последних солями металла с последующим восстановлением избытком боргидрида натрия в воде или спирте [147,152]. Главными достоинствами использования дендримеров в качестве носителей для наночастиц являются [146]:

- возможность сорбции определенного количества металла за счет его координации гетероатомами в узловых и терминальных положениях;
- контроль размера наночастиц и их стабилизация за счет координации по внутренним функциональным группам дендримера;
- контроль субстратной селективности путем выбора поколения дендримера и/или модификации концевых групп, определяющих растворимость дендримера и сродство к субстрату.

Известно, что природа дендримера оказывает существенное влияние на селективность Pd-содержащих катализаторов в селективном гидрировании алкинов и диенов. Например, при использовании в качестве носителей для наночастиц палладия полиарилэфирных или полиарилсложноэфирных дендримеров тройные и сопряженные двойные связи претерпевают

исчерпывающее гидрирование [153,154]. Между тем, алкины и диены могут быть селективно гидрированы в соответствующие моноены в присутствии Pd-катализаторов на основе триазол-содержащих, PAMAM и PPI дендримеров. При этом селективность реакции возрастает с ростом поколения дендримера, что связано с усилением влияния донорных третичных аминогрупп в узлах, определяющих электронные и геометрические параметры активных центров, и, как следствие, адсорбцию субстратов и промежуточных продуктов реакции [77,155,156]. Однако следует отметить, что распределение продуктов селективного гидрирования алкинов и, в большей степени, диенов, зависит и от структуры субстрата (включая доступность непредельных связей) и электронных свойств (присутствие донорных или акцепторных групп). В случае стерически затрудненных субстратов с ростом поколения дендримера может наблюдаться снижение конверсии (отрицательный дендритный эффект) [69,157].

Хотя гомогенные катализаторы на основе дендримеров проявляют необыкновенно высокую активность и селективность, следует отметить, что их хранят и используют преимущественно в качестве коллоидных растворов, которые претерпевают постепенную дезактивацию в результате вымывания либо высаживания металла из матрицы дендримера [158,159]. Одним из подходов к решению данной проблемы может быть получение подобных каталитических систем *in situ* [146].

Следует также принять во внимание трудоемкость процесса выделения гомогенных катализаторов на основе дендримеров из реакционной смеси. Хотя в некоторых случаях гомогенные мицеллярные дендритные системы могут быть использованы как гетерогенные в среде «плохих» растворителей [160], более надежной представляется стратегия гетерогенизации дендримеров. Существует два подхода к реализации данной стратегии:

- иммобилизация дендритных катализаторов на поверхности гетерогенных носителей – силикатов, полимеров, углеродных материалов (рассмотрение подобных систем приводится в разделах 2.2, 2.3 и 2.5.2);
- сшивка дендримеров с использованием ионов металлов, би- и трифункциональных агентов, полимеров и т.д. (рис. 26).

Для стабилизации наночастиц палладия в селективном гидрировании наибольшее распространение получили носители, синтезированные путем ковалентной сшивки дендримеров с использованием диэпоксидов, диизоцианатов, полиангидридов карбоновых кислот либо политиофенов [161]. Поскольку в результате сшивки формируется трехмерная структура, определяющая как массоперенос субстратов и реагентов, так и морфологию наночастиц палладия, важную роль наряду с поколением дендримера играют размер и жесткость линкера.

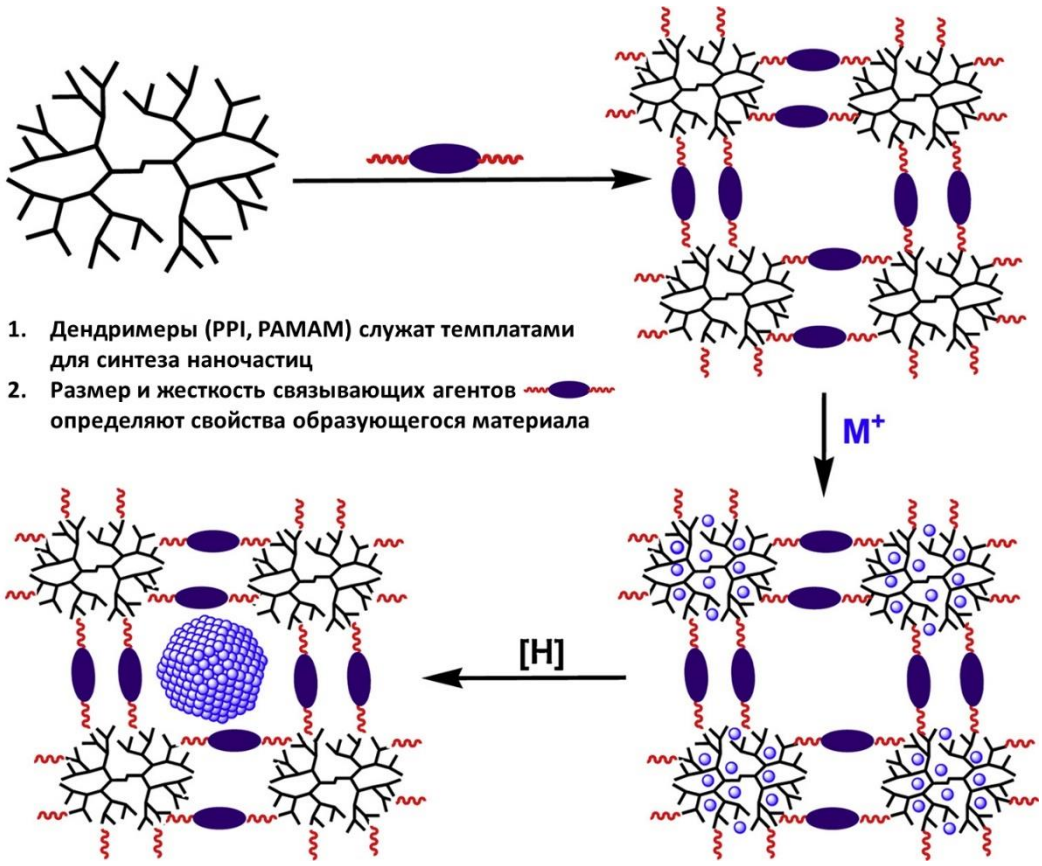


Рисунок 26. Схема синтеза катализаторов на основе сверхсшитых дендримерных матриц [38].

Впервые данный подход был реализован в работах [38,77,162,163], где был предложен синтез сшитых дендримерных материалов на основе PPI и PAMAM дендримеров и диизоцианатов различного размера и жесткости. В подобных системах амино-, амидо- и/или гидроксильные группы способствуют эффективному связыванию ионов металлов и, как следствие, иммобилизации наночастиц металлов в трехмерную полимерную матрицу, состоящую из фрагментов дендримеров в узлах, связанных ребрами диуретана или аминоэтанола. Свойства полученных катализаторов, в частности, средний размер частиц, каталитическая активность и селективность, сильно зависели не только от природы и поколения дендримера, но и от размера, жесткости и полярности сшивающих агентов, а также от условий нанесения металла.

Полученные гибридные материалы были испытаны в гидрировании непредельных соединений (50–90°C, 10–30 атм H_2). Общая тенденция заключалась в селективном превращении алкинов и диенов в соответствующие моноены. Активность катализатора зависела от природы дендримера: так, катализатор на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в структуру PPI дендримеров, сшитых посредством 4,4′-(3,3′-диметокси)дифенил диизоцианата (DMDPDI), проявил более высокую активность и селективность в гидрировании фенилацетилена и

сопряженных диенов по сравнению с подобной системой на основе PAMAM дендримеров (80°C, 30 атм H_2, субстрат/Pd = 6000 моль/моль) [77,162].

Для катализаторов на основе сшитых дендримеров следует отметить заметную конкуренцию между стерическими и электронными факторами. Чаще всего каталитическая активность снижается с ростом размера субстрата и поколения дендримера или при использовании линкера меньшего размера для сшивки, например, толуол-2,4-диизоцианата (TDI) вместо метилен-бис(*n*-фенилен диизоцианата) (MPDI) [241]. С другой стороны, наличие сильных *+I*- или *+M*-заместителей в структуре субстрата [122,408] или его соответствие размеру пор полимерной матрицы усиливает каталитическую активность. Положительный дендритный эффект, проявляющийся в повышении скорости реакции и селективности с увеличением поколения дендримера, наблюдался в гидрировании фенилацетилена в присутствии Pd-катализаторов, инкапсулированных в матрице на основе PPI дендримеров, сшитых относительно длинными и гибкими линкерами, например, гексаметилен диизоцианатом или триглицидиловым эфиром глицерина, что скорее всего связано с усилением стабилизации и более эффективным электронным насыщением наночастиц палладия большим количеством аминогрупп в случае PPI дендримеров третьего поколения [38,162].

Использование полимерных темплатов на стадии синтеза сшитой дендримерной матрицы наряду с использованием объемного диметоксибифенил диизоцианата (DMDPDI) с жесткой структурой способствует получению материалов с большим объемом пор. Это в свою очередь ведет к формированию наночастиц палладия с диаметром около 5 нм, обладающих иными электронными характеристиками [38,77]. Таким образом, на основе PPI дендримеров был получен крайне селективный катализатор гидрирования фенилацетилена meso-G3-DMDPDI-Pd, для которого выход стирола оставался на уровне 95–96% даже при полной конверсии субстрата (субстрат/Pd = 13000 моль/моль), давлении водорода 30 атм и продолжительных временах реакции (до 1 ч). Кроме того, данная система демонстрировала сохранение активности на протяжении 8 циклов повторного использования [38].

2.5.3. Ковалентные органические каркасы и пористые органические клетки

Ковалентные органические каркасы (Covalent Organic Frameworks, COFs) представляют собой еще один класс пористых органических полимеров, синтез которых осуществляется за счет реакций конденсации [164]. Основное их отличие заключается в кристаллических структурах, получаемых в ходе обратимой конденсации молекул-мономеров и связывающих их линкеров, при которой, в отличие от необратимых реакций, происходит устранение дефектов и образование высокоупорядоченной структуры. Если неорганические цеолиты можно считать первым поколением пористых кристаллических материалов, а металл-органические каркасы с их

контролируемой в соответствии с принципом ретикулярной химии пористостью – вторым, то представленные в 2005 году группой проф. Ягхи ковалентные органические каркасы, состоящие из органических мономеров определенного строения, организованных в 2D или 3D структуры, – это третье поколение кристаллических носителей [165,166].

Ковалентные органические каркасы характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности и степени кристалличности, развитой контролируемой пористостью, а также химической и термической стабильностью [167]. Широкий выбор доступных мономеров различного размера и строения позволяет получать каркасы с топологией, размером пор, физико-химическими характеристиками поверхности и структурными модификациями, специально подобранными для определенной области применения – сорбции/разделения газов, сенсоров, гетерогенного катализа.

Использование ковалентных органических каркасов в качестве носителей для наночастиц металлов открывает путь к созданию гибридных катализаторов гидрирования непредельных соединений, отличающихся высокой селективностью. Она может достигаться, с одной стороны, благодаря настройке молекулярно-ситовых свойств каркаса, а с другой стороны, путем контроля содержания и расположения в его структуре функциональных групп, обеспечивающих необходимые электронные и геометрические характеристики поверхности активной фазы и ее стабилизацию. Функциональные группы (сульфо-, тиоэфирные, карбонильные и др.) могут быть введены в структуру используемых в синтезе материалов мономеров (пре-модификация, рис. 27, а) либо путем функционализации уже сформированной структуры (пост-модификация, рис. 27, б).

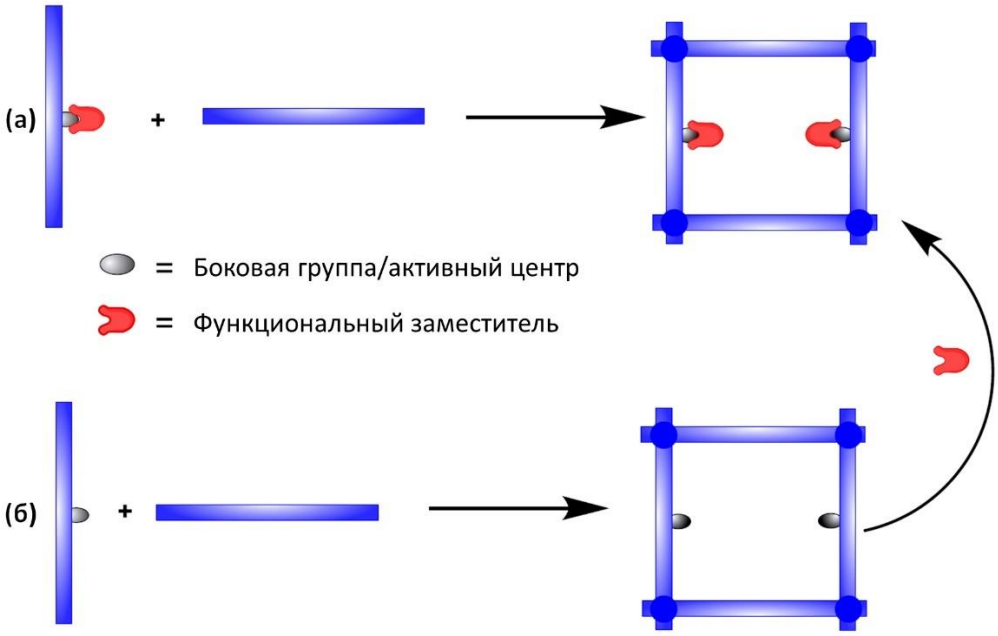


Рисунок 27. Подходы к структурной функционализации COF: (а) пре-функционализация, (б) пост-функционализация [30].

Так, в работах [168,169] были разработаны палладиевые катализаторы на основе ковалентного органического каркаса COF-SO_3H (рис. 28). Исследуемый материал был синтезирован из пре-функционализированных мономеров 2,4,6-тригидроксибензол-1,3,5-трикарбальдегида и 2,5-диаминобензосульфо кислоты и характеризовался кристаллической структурой с упаковкой слоев типа AB и расстоянием между ними в 3.4 Å. Нанесение металла осуществляли путем пропитки носителя нитратом палладия с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия, в результате чего получали равномерно распределенные по поверхности носителя наночастицы со средним размером 2.6 нм при ультрамалом содержании металла в 0.4 масс.%. Полученный катализатор Pd/COF-SO_3H был испытан в селективном гидрировании ряда непредельных соединений – фенилацетилена, октина-1 и октина-4, гексина-1, пентина-2 – в мягких условиях (1 атм H_2, 25°C). Для всех субстратов практически полная конверсия была достигнута за довольно короткое время (15–90 мин) с сохранением селективности на уровне 92–98% (субстрат/Pd = 1800 моль/моль). Интересно отметить, что гидрирование внутренних алкинов и фенилацетилена проходило быстрее, несмотря на большие стерические ограничения, обусловленные их структурой. Катализатор Pd/COF-SO_3H также демонстрировал стабильность в гидрировании фенилацетилена на протяжении 5 циклов повторного использования с сохранением селективности на уровне 93%.

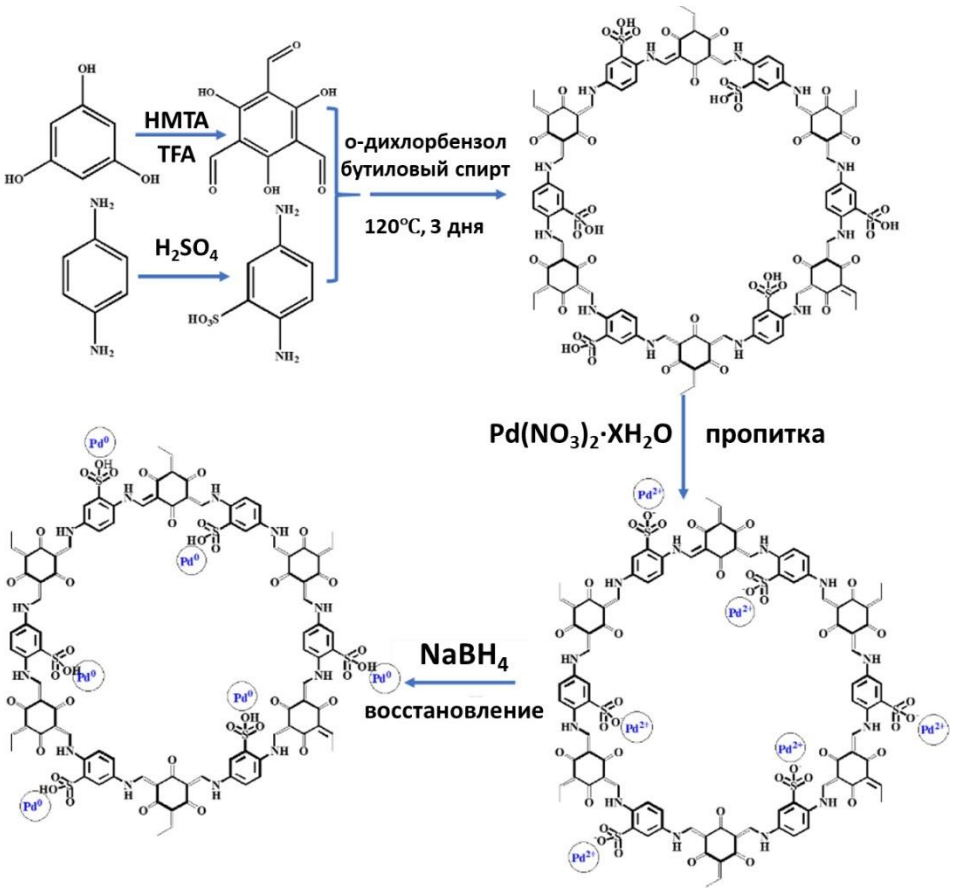


Рисунок 28. Схема синтеза катализатора Pd/COF-SO_3H [168,169].

Следует также отметить, что важное значение имеет природа ковалентных связей – имино-, амидо-, тиоэфирных- и пр. – образуемых между мономерами в процессе синтеза ковалентного органического каркаса, поскольку они также способствуют контролю морфологии и каталитических параметров активной фазы катализатора [164]. Так, в работе [170] одновременное введение в структуру материала COP гетероатомов N и S достигалось за счет использования цианурхлорида – производного 1,3,5-триазина – и 4,4'-тиобисфенилмеркаптана с образованием сульфидных связей между ними. Pd-катализатор Pd/COP был получен путем пропитки полимера раствором $Pd(acac)_2$ в ТГФ с дальнейшим восстановлением в токе водорода, средний размер частиц составил 2.0 нм. Методом EXAFS была подтверждена преимущественная координация палладия атомами серы, а не азотом триазиновых колец. Также интересно отметить, что согласно данным хемосорбции водорода, Pd/COP не сорбировал водород на поверхности частиц Pd (H/Pd << 0.01), что подтверждает отравление поверхности палладия атомами серы. Несмотря на это, Pd/COP демонстрировал высокую конверсию и селективность (95% и 91%, соответственно) в жидкофазном гидрировании фенилацетилена (30°C, 10 атм H_2, субстрат/Pd = 3500 моль/моль), а также сохранял данные показатели на протяжении 5 циклов повторного использования. Авторы отмечали, что адсорбция алкина на поверхности палладия способствовала «кооперативной» адсорбции водорода, что и обеспечивало протекание реакции. В то же время селективность катализатора была обусловлена разницей между силой адсорбции серосодержащих фрагментов, алкинов и алкенов, которая изменялась в ряду алкин > сульфид > алкен.

Несмотря на преимущества метода пре-модификации, включающие в себя сохранение удельной площади поверхности материала и меньший вклад функциональных групп в диффузионные ограничения структуры каркаса ввиду их более упорядоченного расположения, у него есть и ряд ограничений [30]. Так, пре-функционализированные мономеры сложнее синтезировать, введение крупных заместителей может нарушить кристаллическую структуру, а многие функциональные группы требуют защиты на время синтеза. Исходя из этого, пост-синтетическая обработка COF представляет собой платформу для введения в поверхность носителей более широкого круга функциональных групп. Хотя в настоящее время изучается возможность использования пост-модифицированных COF в сорбции и разделении газов [171], различных областях катализа [135] и сорбции ионов тяжелых металлов [172,173], примеров их применения в качестве носителей для наночастиц Pd в реакции гидрирования ацетиленов и диенов найдено не было.

Среди кристаллических носителей внимание исследователей в последние годы привлекли также пористые органические клетки – материалы с высокими значениями удельной площади поверхности (вплоть до 5000 г/м^2) и регулируемыми полостями (обычно до 2 нм). Данные

характеристики делают их перспективными для стабилизации ультрамалых наночастиц (размером до 1 нм). Как и для других пористых органических материалов, для них существует возможность пре-, пост-модификации и совмещения двух данных подходов.

Так, в работе [174] путем конденсации 1,3,5-бензолтрикарбоксилата и (1R, 2R)-диаминциклогексана с среде трифторуксусной кислоты с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия были синтезированы пористые органические клетки RCC3, которые затем обрабатывали ацетоном либо формальдегидом с получением молекул-клеток AT-RCC3 и FT-RCC3, соответственно. Результаты ^{13}C ЯМР показали, что в молекуле RCC3, содержащей шесть фрагментов диамина, с ацетоном реагировал один из них, в то время как с формальдегидом – все шесть. Полученные материалы отличались эффективным диаметром «окна» кристаллической структуры и объемом тетраэдра, которые составляли 7 Å и 66.2 $Å^3$ для RCC3, 6.7 Å и 60.1 $Å^3$ для AT-RCC3 и 4.0 Å и 50.5 $Å^3$ для FT-RCC3.

На основе синтезированных носителей методом влажной пропитки с последующим восстановлением были получены палладиевые катализаторы селективного гидрирования соединений ацетиленового ряда (рис. 29).

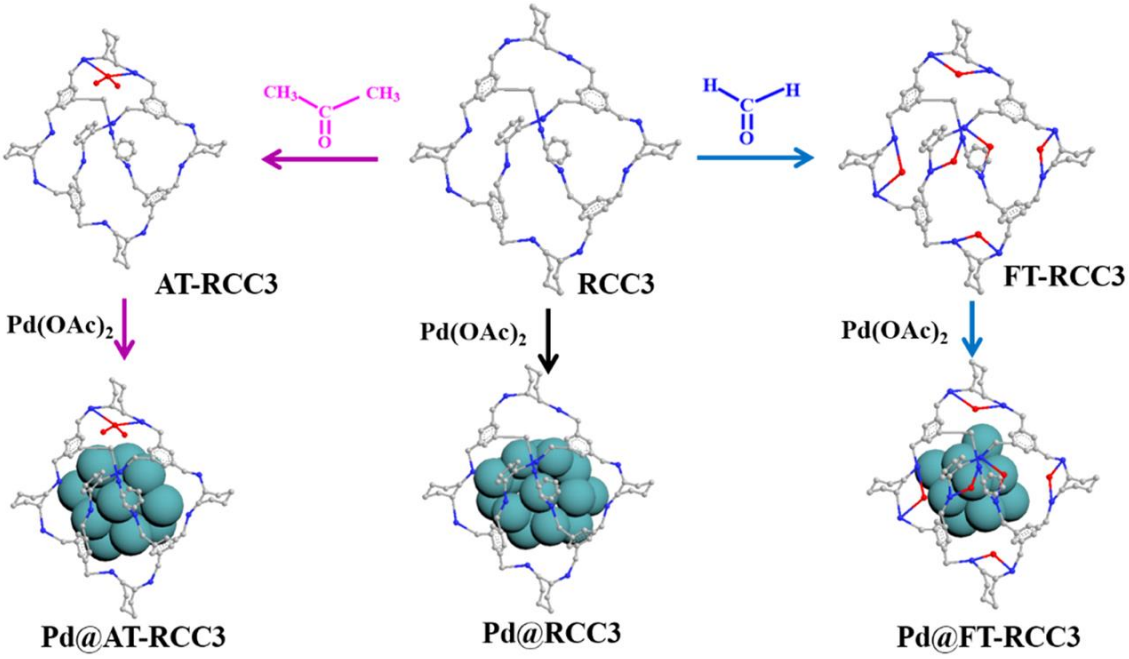


Рисунок 29. Схема синтеза палладиевых катализаторов Pd@RCC3, Pd@AT-RCC3 и Pd@FT-RCC3 на основе пористых органических клеток [174].

Структурные характеристики материалов определяли средний размер формирующихся при синтезе катализатора частиц: в случае Pd@RCC3 он составил 0.73 нм, для Pd@AT-RCC3 – 0.68 нм, а для Pd@FT-RCC3 – 0.43 нм. Для всех катализаторов содержание Pd составило ~1.75 масс.%. Полученные катализаторы были испытаны в селективном гидрировании фенилацетилена (1 атм H_2, 25°C, этанол, субстрат/Pd ~ 3000 моль/моль). В то время как для всех систем полная

конверсия субстрата была достигнута за 20 минут, авторы работы отмечали влияние размерного эффекта на их селективность по стиролу. Для катализатора на основе исходного материала Pd@RCC3 она составила 93%, для модифицированного ацетоном Pd@AT-RCC3 – 96%, а для содержащего формальдегид Pd@FT-RCC3 – 98%. Данную закономерность авторы связывали с более слабой адсорбцией фенилацетилена на поверхности частиц меньшего размера.

2.5.4. Сопряженные микропористые и пористые ароматические каркасы

Помимо реакции Фриделя-Крафтса и различных вариантов поликонденсации пористые органические каркасы могут быть также получены путем необратимых реакций кросс-сочетания: Соногаширы-Хагихары, Ямамото, Сузуки-Мияуры. Образующиеся в результате материалы характеризуются аморфными структурами, высокими значениями удельной площади поверхности, термической и механической стабильностью.

Одним из примеров подобных материалов являются сопряженные микропористые поли(ариленэтиниловые) сетчатые полимеры, иначе известные как сопряженные микропористые полимеры (CMPs, conjugated microporous polymers) [175,176]. Их синтез чаще всего осуществляют по реакции кросс-сочетания Соногаширы-Хагихары с использованием в качестве узловых мономеров молекул с тремя и более заместителями, например, 1,3,5-замещенных бензолов, которые связывают между собой жесткими линкерами вроде 1,4-замещенных бензолов [177]. В отличие от пористых материалов, образованных упакованными полимерными цепями, пористость CMP обусловлена наличием пустот между молекулами мономеров, которые расходятся в двух или трех измерениях. Хотя использование узловых мономеров с тремя заместителями теоретически дает возможность получать 2D структуры типа «пчелиных сот», довольно распространенные для ковалентных органических и металл-органических каркасов, методы атомистического моделирования демонстрируют, что для CMP наиболее энергетически стабильной структурой является неупорядоченный 3D каркас. Пористость материалов данного типа можно регулировать путем использования исходных молекул-мономеров определенного размера и геометрии, для 3D каркасов удельная площадь поверхности варьируется в диапазоне 500–850 $м^2/г$.

В работе [178] исследовали Pd-катализаторы на основе материалов CMP-1 и CMP-2, синтезированных кросс-сочетанием Соногаширы-Хагихары из 1,3,5-триэтинилбензола и 1,4-дииодбензола либо 4,4’-дииодобифенила, соответственно (рис. 30). Согласно данным HAADF-STEM, использование линкеров различного размера не оказывало значительного влияния на средний размер формирующихся в порах материалов частиц. Однако он зависел от способа восстановления металла и после прокаливания в инертной атмосфере составил 1.6±0.4 нм, а после восстановления в токе H_2 – 3.5±0.8 нм. Методом EXAFS также установили наличие

большого количества кластеров Pd_{13}, неразличимых с помощью HAADF-STEM. Полученные катализаторы исследовали в селективном гидрировании 4-нитростирола и *N*-бензилиденанилина (5 атм H_2, 100°C, толуол, 1 мольн.% Pd). Pd/CMP-1-H_2 проявлял более высокую активность и селективность в гидрировании ненасыщенных углеродных связей по сравнению с Pd/CMP-1-N_2, что связывали с большей дисперсностью частиц. Катализаторы Pd/CMP-1-H_2 и Pd/CMP-2-H_2 проявили примерно одинаковую активность в указанных реакциях, что объясняли схожей для обоих образцов морфологией частиц.

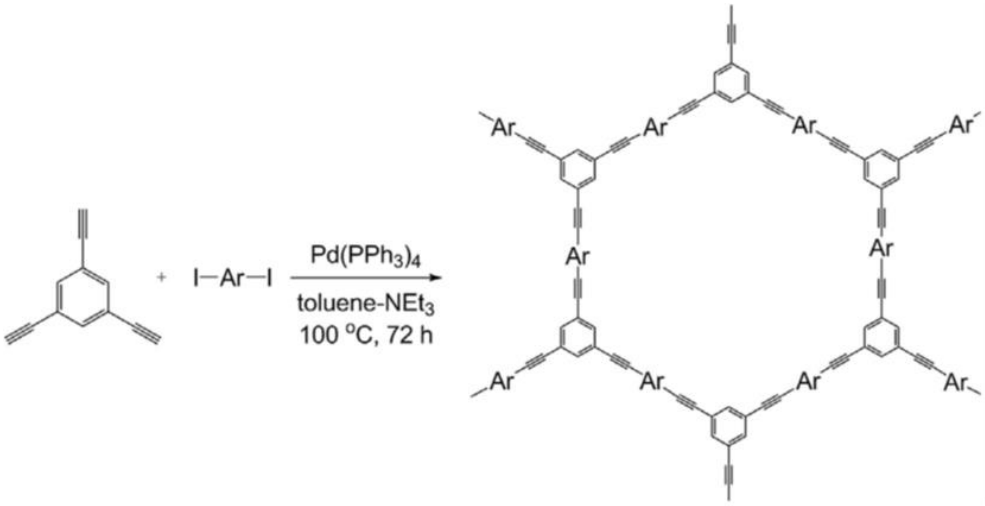


Рисунок 30. Схема синтеза сопряженных микропористых полимеров серии CMP [178].

Материал с трехмерной структурой на основе тетраэдрического мономера 1,3,5,7-*тетракис*(4-иодофенил)адамантана и 4,4'-диэтинилбифенила был синтезирован авторами [179] и использован в качестве носителя для наночастиц палладия в реакции восстановления нитростирола. Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции, материал содержал в своей структуре как микропоры размером 0.8 нм, так и мезопоры размером 4.2 нм, в связи с чем наблюдали формирование частиц размером как менее 1 нм, так и около 4 нм. Катализатор 0.5%Pd/COF проявил высокую активность и селективность в гидрировании 4-нитростирола до 4-этилнитробензола: полная конверсия субстрата при 90°C, 30 атм H_2 и отношении субстрат/Pd = 143 моль/моль была достигнута за 1 ч, а 100% селективность сохранялась на протяжении 24 часов. Также была показана возможность повторного использования катализатора на протяжении 10 циклов.

В 2009 году группой проф. Чжу был получен новый класс пористых органических материалов – пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAF) – полимеры, состоящие из ковалентно связанных бензольных колец [180]. От предшественников их отличают высокие значения площади поверхности, обусловленные использованием тетраэдрических мономеров и сравнимые с таковыми для кристаллических структур COF и MOF. Полученный

исследователями по реакции кросс-сочетания Ямамото на основе *тетракис*(4-бромфенил)метана материал PAF-1 характеризовался трехмерной структурой и значением S_{BET}, равным 5600 $м^2/г$ (рис. 31, а). Хотя молекулярный дизайн PAF-1 был основан на модели алмаза (рис. 31, б), данные РСА показали, что использование необратимой реакции кросс-сочетания ведет к формированию аморфного материала. Возможность тонкой настройки структурных характеристик PAF за счет подбора мономеров с определенной геометрией и гибких протоколов синтеза делает их перспективными материалами для использования в качестве носителей для гетерогенного катализа [181].

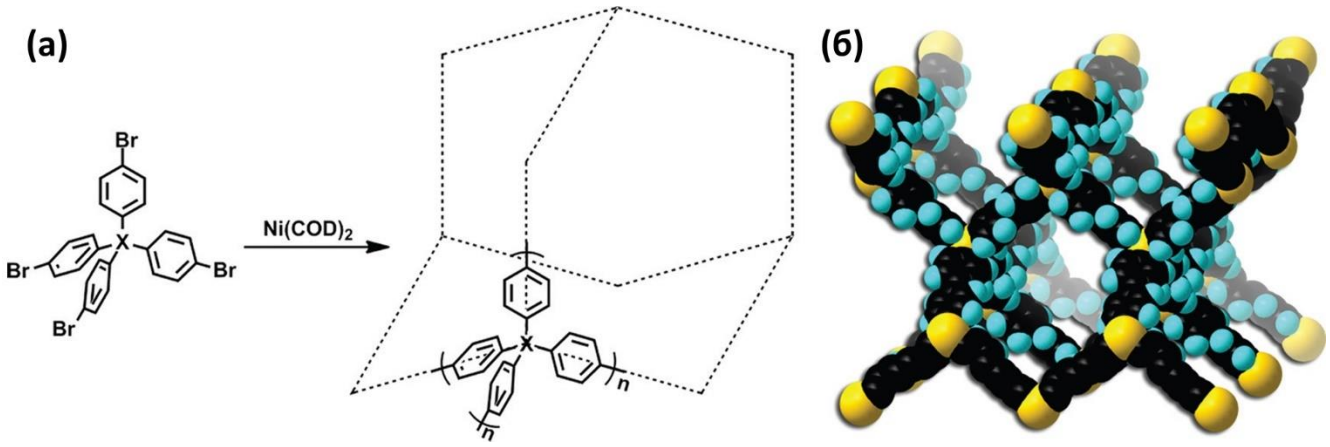


Рисунок 31. (а) Схема синтеза материала PAF-1 и (б) его теоретическая структура [182].

В работе [183] пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали по реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры между *тетракис*(4-бромфенил)метаном и 1,4-фенилдиборной кислотой (рис. 32). Синтезированный на его основе палладиевый катализатор отличало равномерное распределение частиц металла на поверхности материала, их средний размер составил 3.2±0.6 нм, что соотносится со средним размером пор в материале (3.5 нм) и свидетельствует об их внедрении в структуру каркаса. Полученный катализатор 5%Pd–PAF-30 испытывали в селективном гидрировании ряда ацетиленов и диенов, где он проявил высокую активность и селективность по целевым олефинам на уровне 97–98% (10 атм H_2, 60°C, субстрат/Pd = 27000 моль/моль). Было показано, что активность катализатора зависит от структуры используемого субстрата – длины цепи, наличия объемных и донорно-акцепторных заместителей, возможности π-π стекинговых взаимодействий с носителем.

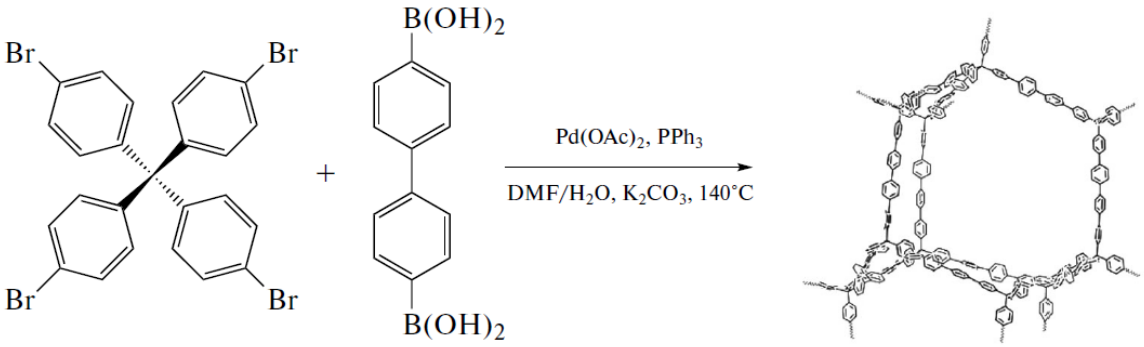


Рисунок 32. Схема синтеза носителя PAF-30 с помощью кросс-сочетания Сузуки-Мияуры [183].

Следует отметить, что в результате использования тетраэдрических мономеров в реакциях конденсации, в ходе которых обычно получают COF, зачастую образуются аморфные структуры, а не кристаллические. Воспроизводимое получение ковалентных органических каркасов с трехмерными структурами и дальним порядком кристалличности остается пока сложной экспериментальной задачей [167]. Между тем, синтезируемые таким образом аморфные полимерные материалы обладают текстурными характеристиками, схожими с пористыми ароматическими каркасами, и находят применение в качестве носителей для наночастиц палладия в гетерогенном катализе, в том числе, в селективном гидрировании ацетиленов и диенов.

Так, свою высокую эффективность в стабилизации наночастиц палладия доказали материалы, содержащие триазиновые и триазольные фрагменты. Первые чаще всего являются ядром мономеров, используемых для получения материалов, в то время как вторые обычно выступают мостиками между фрагментами полимера и образуются в процессе синтеза по реакции «клик»-химии между этинил- и азидсодержащими субстратами. Однако один лишь факт наличия в структуре материалов данных фрагментов не определяет их эффективность как носителей. Важную роль также играет их расположение, наличие в структуре материалов иных гетероатомов/заместителей и способ восстановления металла.

В работе [184] была изучена зависимость структурных характеристик полимера от выбора исходных реагентов: материал CPP-1 был синтезирован на основе 4,4’-диазидобифенила и *тетракис*-(4-этинилфенил)метана, в то время как CPP-2 – на основе 4,4’-диэтинилбифенила и *тетракис*-(4-азидофенил)метана (рис. 33). На основе данных материалов были синтезированы палладиевые катализаторы Pd@CPP-1 и Pd@CPP-2 путем пропитки полимеров раствором $Pd(OAc)_2$ в CH_2Cl_2 с дальнейшим восстановлением в токе водорода. Хотя распределение частиц по размерам было примерно одинаковым в обоих случаях и составило 1.5±0.4 и 1.4±0.3 нм для Pd@CPP-1 и Pd@CPP-2, соответственно, методом анализа естественных связывающих орбиталей (Natural Bond Orbital analysis, NBO) было доказано, что в случае Pd@CPP-2

отрицательный заряд на триазольном кольце выше, что способствует более сильной координации с палладием. Данная закономерность была подтверждена методом РФЭС. Согласно полученным данным, для катализатора Pd@CPP-2 энергия связывания сигналов N 1s была смещена в сторону больших значений по сравнению с Pd@CPP-1, в то время как для Pd 3d – в сторону более низких, что указывает на усиление взаимодействий между наночастицами палладия и атомами азота.

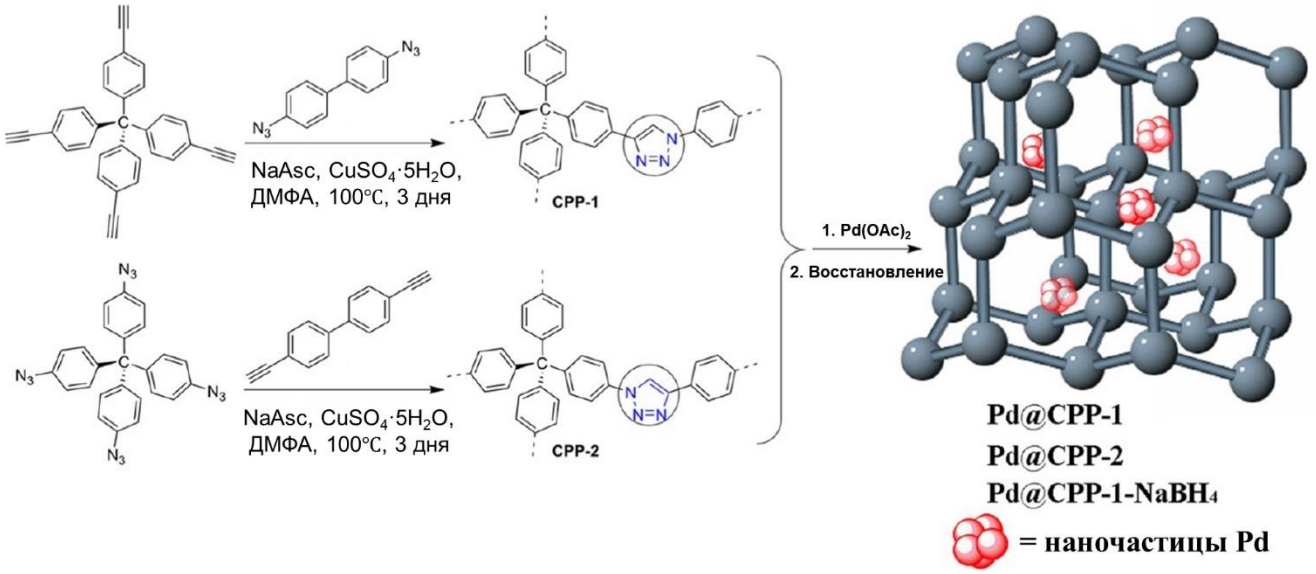


Рисунок 33. Схема синтеза материалов CPP-1 и CPP-2 и Pd-катализаторов на их основе [184].

Эффективность координации наночастиц палладия зависит также от наличия других заместителей в структуре материалов. Так, авторами [185] были синтезированы пористые органические полимеры на основе *тетракис*-(4-азидофенил)метана и замещенного в 9 положение 2,7-диэтинилфлюорена (R = H (POF-1), пропил (POF-2) либо бензил (POF-3)) (рис. 34). От размера заместителя зависело распределение частиц палладия по размерам: в случае Pd/POF-1 удалось добиться равномерного распределения малых частиц со средним размером 1.6±0.4 нм, для Pd/POF-2 распределение было бимодальным с максимумами в 2.2±0.5 нм (частицы в порах) и 3.7±0.5 нм (частицы на внешней поверхности полимера), в то время как Pd/POF-3 характеризовался равномерным распределением частиц размера 3.6±0.7 нм. Активность катализаторов в гидрировании стирола (25°C, 1 атм H_2, 0.02 мольн.% Pd) изменялась в ряду Pd/POF-3 > Pd/POF-2 > Pd/POF-1, что авторы связывали с большей доступностью частиц, расположенных на внешней поверхности катализаторов Pd/POF-3 и Pd/POF-2. Стабильность катализаторов при этом менялась в обратном порядке – Pd/POF-1 > Pd/POF-2 > Pd/POF-3 – что обусловлено более сильной координацией частиц триазолильными фрагментами и ограничениями пористого каркаса.

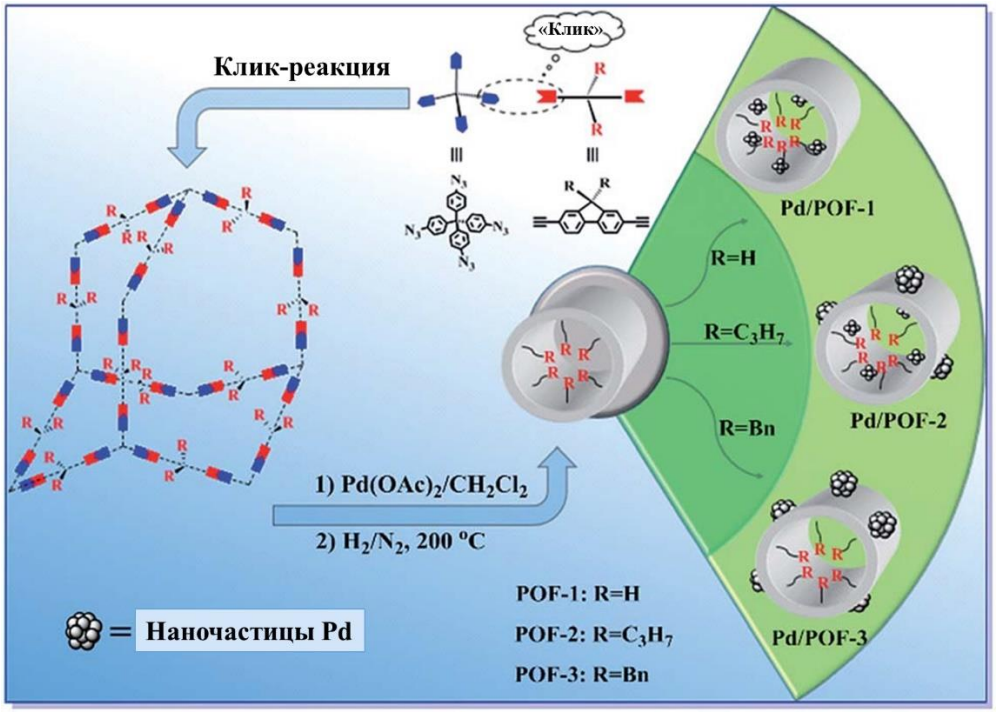


Рисунок 34. Схема синтеза материалов POF-1, POF-2 и POF-3, а также Pd-катализаторов на их основе [185].

Использование плоских молекул в качестве мономеров для синтеза предполагает итоговую 2D конфигурацию полимера [186], однако для дополнительного контроля структуры в реакционную смесь могут быть введены темплатирующие агенты. Образующиеся в результате структуры также имеют аморфную природу, поскольку объемный темплат препятствует формированию дальнего порядка кристалличности. В работе [187] синтез мезопористого полимера HHTPTA проводили путем полимеризации 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида в присутствии темплата Pluronic F127. На основе полученного материала методом влажной пропитки с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия синтезировали Pd-катализатор HHTPTA-Pd, характеризовавшийся равномерным распределением частиц по размерам с $d_{ср}$ = 4.4±0.4 нм (рис. 35). Авторы работы отмечали преимущественное расположение наночастиц палладия между слоями полимера и небольшое содержание крупных агломератов наночастиц на внешней поверхности носителя (не более 5%). Полученный материал был испытан в гидрировании фенилацетилена при температурах 40, 60 и 80°C, и давлениях водорода 1 и 10 атм (субстрат/Pd = 9000 моль/моль). Было показано, что с ростом температуры скорость гидрирования возрастала, но контроль селективности по стиролу оказывался затруднен. В то же время при атмосферном давлении водорода и 40°C селективность по стиролу на протяжении всей реакции сохранялась на уровне 99% и незначительно снизилась лишь при достижении полной конверсии субстрата. Также катализатор сохранял активность на протяжении шести циклов повторного использования без потери селективности.

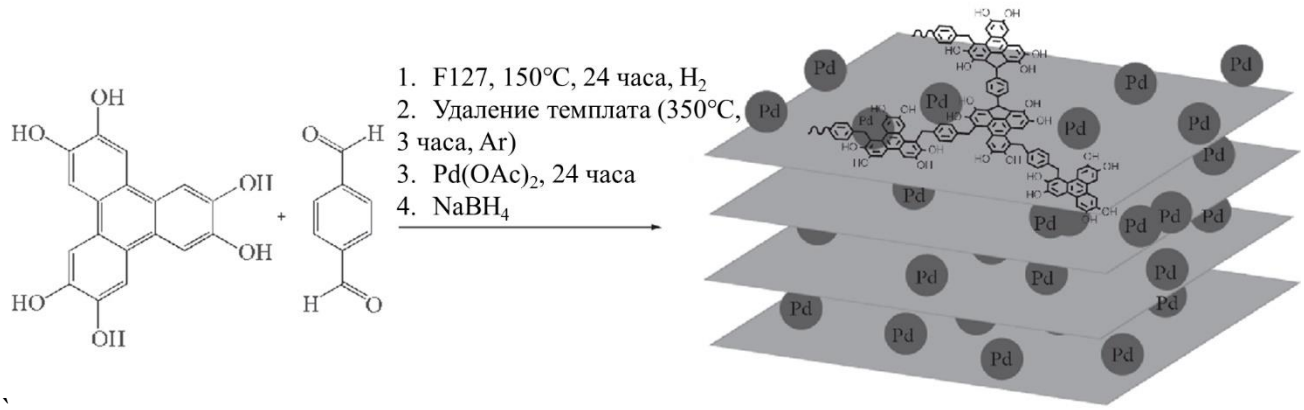


Рисунок 35. Схема синтеза пористого полимера HHTPTA и Pd-катализатора на его основе [186].

Помимо материалов, содержащих атомы N, S и O, интерес для исследователей также представляют фосфорсодержащие пористые органические полимеры, поскольку фосфиновые лиганды широко известны своей способностью к сильным координационным взаимодействиям с ионами металлов [188]. В работе [189] по реакции Хека между *трис*-(4-винилфенил)фосфином и 1,3,5-трибромбензолом был синтезирован материал POL-1 (рис. 36). Нанесение металла осуществляли пропиткой материала раствором $PdCl_2$ с дальнейшим восстановлением в водороде. Следует отметить, что при этом был восстановлен не только металл, но и двойные связи в мостиках между мономерами (POL-2). Таким образом были получены катализаторы, содержащие 1%, 4% и 7% палладия, из которых наиболее активным и селективным в гидрировании ряда α,β-непредельных соединений по двойной связи оказался 4% Pd-POL-2. Так, полное превращение халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она) в продукт гидрирования по двойной связи было достигнуто в мягких условиях за 1 час (1 атм H_2, 25°C, 0.5 мольн.% Pd).

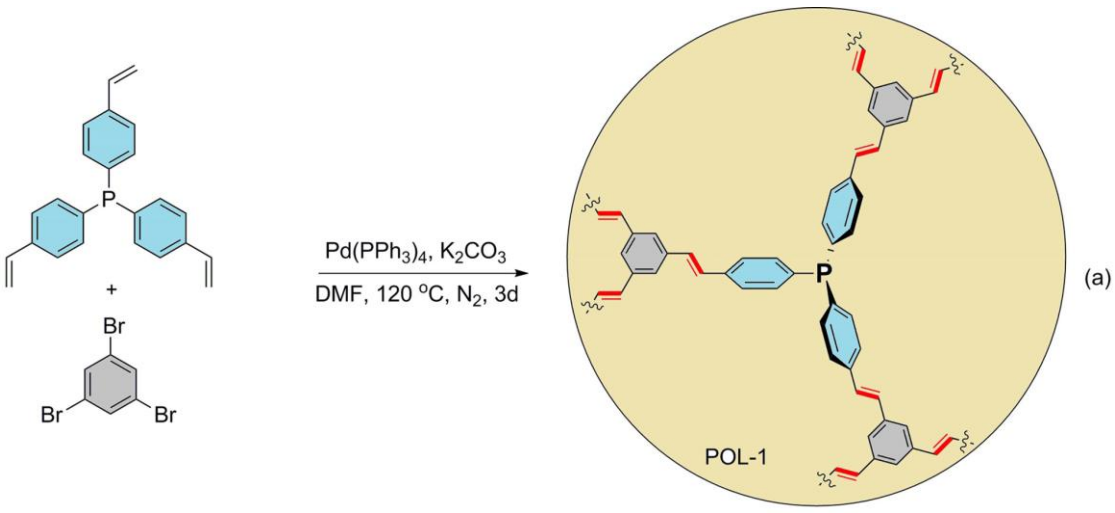


Рисунок 36. Схема синтеза пористого органического полимера POL-1 [189].

Анализ литературных данных по влиянию различных подходов модификации носителей на активность палладиевых катализаторов в реакции селективного гидрирования непредельных соединений 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.

Значительный интерес для исследования в данной области представляют пористые органические полимеры, в частности, пористые ароматические каркасы, благодаря их открытым пористым архитектурам и широкому разнообразию подходов к модификации. Между тем, количество работ, посвященных изучению палладиевых катализаторов на основе данного типа материалов в селективном гидрировании ацетиленов и диенов, ограничено. Также отсутствуют систематические исследования, посвященные сравнительному анализу активности и селективности палладиевых катализаторов на основе носителей, полученных подходами пре- и пост-модификации. Благодаря выдающейся стабильности пористых ароматических каркасов в условиях высоких температур и агрессивных сред, интерес также представляет изучение каталитических систем на их основе в условиях повышенных давлений и температур.

3. Экспериментальная часть[1]

3.1. Реактивы, использованные в работе

Для синтеза и модификации мономеров и пористых ароматических каркасов использовали следующие реагенты: тетрафенилметан (синтезирован по методике [190]), бром (ч., Русхим), азотная кислота (х.ч., Компонент-реактив), трифторукскусная кислота (99%, Sigma-Aldrich), 1,4-фенилендиборная кислота (96%, ABCR), 4,4'-бифенилдиборная кислота (97%, ABCR), хлорида олова (II) дигидрат (99%, Sigma-Aldrich), трифенилфосфин (99%, Sigma-Aldrich), карбонат калия (ч., Реахим), параформальдегид (95%, Sigma-Aldrich), оксид фосфора (V) (х.ч., Химмед), диэтаноламин (98%, Sigma-Aldrich), йодид калия (ч., Реахим), тионилхлорид (97%, Sigma-Aldrich), уксусная кислота (х.ч., Русхим), пероксид водорода (тех., Русхим), соляная кислота (х.ч., Сигма-тек), серная кислота (ч., Экос-1).

Для синтеза катализаторов использовали: ацетат палладия (II) (97%, Sigma-Aldrich), боргидрид натрия (98%, Sigma-Aldrich).

В качестве субстратов каталитических реакций использовали: фенилацетилен (98%, ABCR), октин-1 (98%, ABCR), октин-4 (98%, ABCR), изопрен (98%, Sigma-Aldrich), 2,5-диметилгексадиен-2,4 (98%, Sigma-Aldrich), гексин-1 (98%, Sigma-Aldrich).

В качестве растворителей использовали: этанол (х.ч., Ирea 2000), изопропанол (х.ч., Компонент-реактив), диметилформамид (х.ч., Химмед), тетрагидрофуран (о.с.ч., Химмед имп.), диэтиловый эфир (ч.д.а., Ирea 2000), хлористый метилен (х.ч., Компонент-реактив), 1,4-диоксан (ч, Русхим), ацетон (х.ч., Компонент-реактив). Очистку растворителей проводили по описанным в литературе методикам.

[1] При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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.

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.

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.

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.

3.2. Синтез мономеров для пористых ароматических каркасов

3.2.1. Синтез тетракис-(4-бромфенил)метана [191]

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником с щелочной ловушкой, помещали тетрафенилметан (9 г, 28.09 ммоль) и при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям бром (10 мл, 194.6 ммоль). Далее реакцию вели еще в течение 12 часов. По истечении указанного промежутка времени к полученной тёмно-оранжевой суспензии прибавляли этанол (200 мл). Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и промывали насыщенным раствором $NaHSO_3$ (80 мл × 3) и дистиллированной водой (80 мл × 3). После высушивания осадка в вакууме при 60°C был получен светло-желтый порошок массой 16.3 г. Выход продукта составил 91%. Общая схема синтеза представлена на рисунке 37.

ЯМР ^{1}H δ (м.д.) (ДМСО-d6): 7.03 (8H, d, J=8.62 Гц); 7.50 (8H, d, J=8.53 Гц).

ЯМР ^{13}C δ (м.д.) (ДМСО-d6): 63.26; 119.99; 131.12; 132.40, 144.57.

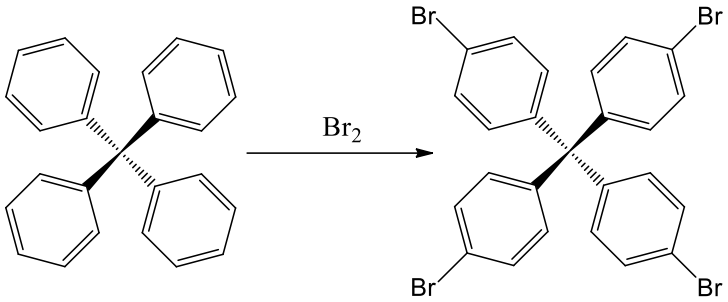


Рисунок 37. Схема синтеза *тетракис*-(4-бромфенил)метана.

3.2.2. Синтез тетракис-(3-нитро-4-бромфенил)метана [192]

В одногорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником и помещенную в баню со льдом, вливали дымящую азотную кислоту (50 мл) и концентрированную серную кислоту (50 мл), перемешивали данную смесь в течение 5 минут. Затем порциями добавляли *тетракис*-(4-бромфенил)метан (5 г, 7.9 ммоль). Позволяли смеси дойти до комнатной температуры и вели реакцию еще в течение 24 часов. По истечении указанного времени полученную смесь выливали в лёд, образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и промывали водой (50 мл × 2) и этанолом (50 мл × 2). После высушивания осадка в вакууме при 60ºC был получен ярко-желтый порошок массой 5.6 г. Выход продукта составил 87%. Общая схема синтеза представлена на рисунке 38.

ЯМР ^{1}H δ (м.д.) (ДМСО-d6): 7.61 (dd, 4H), 7.89 (d, 4H), 8.04 (d, 4H)

ЯМР ^{13}C δ (м.д.) (ДМСО-d6): 64.34, 91.23, 112.27, 126.44, 135.07, 145.01, 149.89

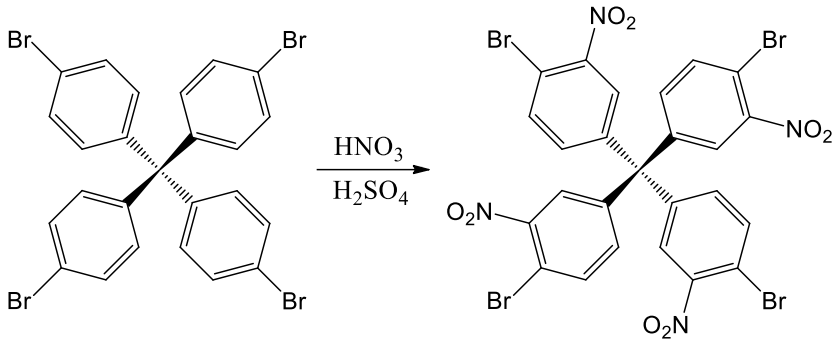


Рисунок 38. Схема синтеза *тетракис*-(3-нитро-4-бромфенил)метана.

3.2.3. Синтез тетракис-(3-амино-4-бромфенил)метана

В одногорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор *тетракис*-(4-бром-3-нитрофенил)метана (4 г, 4.9 ммоль) в 200 мл ТГФ, затем к нему добавляли хлорид олова (II) (22 г, 97.3 ммоль). Полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 8 часов, затем охлаждали и добавляли 100 мл 10%-го раствора NaOH. Выделившийся осадок отделяли фильтрованием, затем промывали 10%-ым раствором NaOH (50 мл × 3), водой (50 мл × 2) и ТГФ (50 мл × 2). После высушивания осадка в вакууме при 50ºС был получен оранжевый порошок *тетракис*-(4-бром-3-аминофенил)метана массой 2.63 г. Выход продукта составил 77%. Общая схема синтеза представлена на рисунке 39.

ЯМР ^{1}H δ (м.д.) (ДМСО-d6): 7.21 (d, 4H), 6.64 (m, 4H), 6.23 (dd, 4H), 5.02 (m, 8H)

ЯМР ^{13}C δ (м.д.) (ДМСО-d6): 63.49, 105.22, 117.7, 120.32, 131.03, 144.75, 146.45

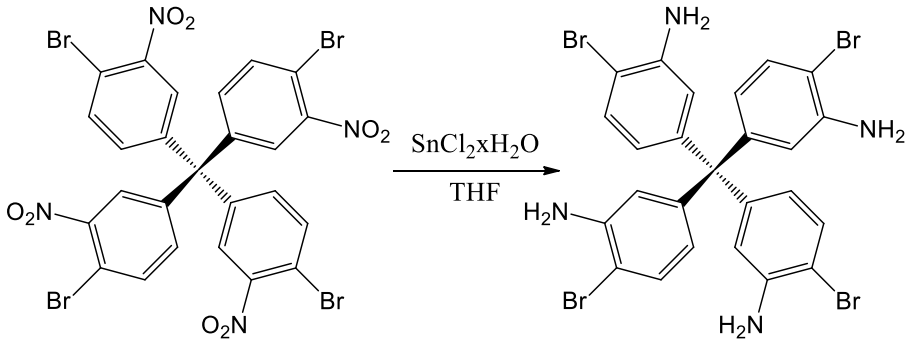


Рисунок 39. Схема синтеза *тетракис*-(3-амино-4-бромфенил)метана.

3.3. Синтез и модификация пористых ароматических каркасов

3.3.1. Синтез материала PAF-20 [182]

В одногорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, растворяли *тетракис*-(4-бромфенил)метан (2 г, 3.14 ммоль) и 1,4-фенилендиборную кислоту (1.04 г, 6.29

ммоль) в 100 мл ДМФА. К полученному раствору добавляли ацетат палладия (70.6 мг, 0.314 ммоль), трифенилфосфин (452 мг, 1.726 ммоль) и 2М раствор карбоната калия (13 мл, 26 ммоль). Раствор дегазировали методом «freeze-pump-thaw», после чего колбу оснащали обратным холодильником и вели реакцию при интенсивном перемешивании в течение 24 часов при температуре 140°С. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой (2 х 50 мл) и переносили в стакан емкостью 100 мл, где обрабатывали его в течение 40 минут раствором концентрированной HCl (40 мл) в воде (40 мл) с добавлением 300 мкл H_2O_2 для удаления остатков Pd. Затем осадок вновь фильтровали и промывали водой (2 х 50 мл), хлористым метиленом (50 мл) и этанолом (2 х 50 мл). После высушивания в вакууме в течение 6 часов был получен белый порошок пористого ароматического каркаса PAF-20 массой 1.62 г. Общая схема синтеза представлена на рисунке 40.

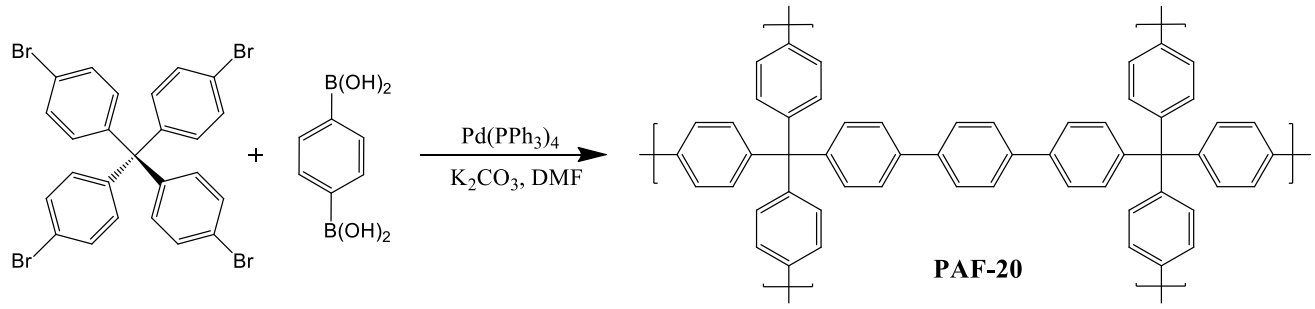


Рисунок 40. Схема синтеза материала PAF-20.

3.3.2. Синтез материала PAF-30

Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходных веществ использовали *тетракис*-(4-бромфенил)метан (2 г, 1.57 ммоль) и бифенил-4,4’-диборную кислоту (1.52 г, 6.29 ммоль). Температура синтеза 140°С; продукт представлял собой порошок цвета слоновой кости массой 1.86 г. Общая схема синтеза представлена на рисунке 41.

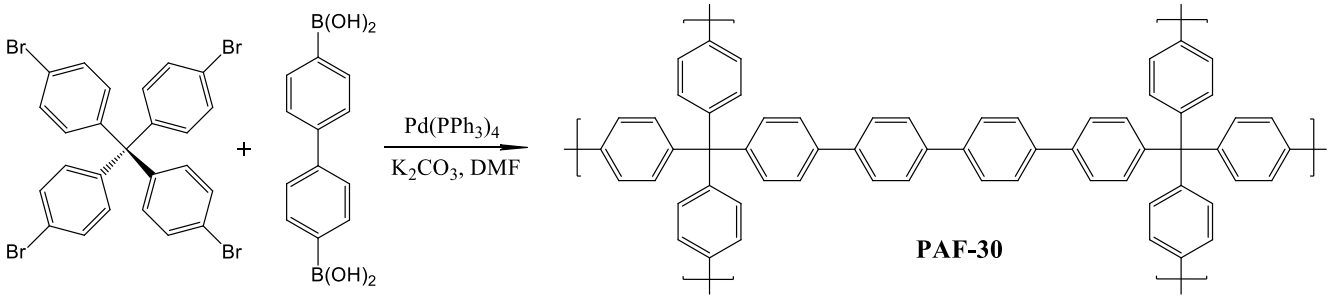


Рисунок 41. Схема синтеза материала PAF-30.

Методики модификации материалов PAF-20 и PAF-30 аминогруппами аналогичны (п. 3.3.3 – 3.3.8). Общая схема синтеза представлена на рисунке 42.

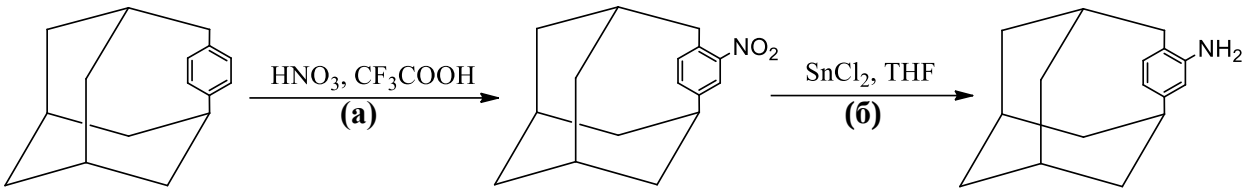


Рисунок 42. Схема синтеза материалов серии PAF-n-NH_2-*пост.*

3.3.3. Синтез материалов PAF-n-NO_2-пост [193]

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, обратным холодильником и капельной воронкой и помещенную в баню со льдом, наливали охлажденную до 0ºС трифторуксусную кислоту (50 мл), в нее помещали PAF-n (1 г). Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин, затем медленно добавляли 300 мкл дымящей азотной кислоты. Затем смесь перемешивали в течение 8 часов при комнатной температуре, далее её выливали в охлажденную воду, после чего осадок фильтровали и промывали водой (2 х 50 мл) и этанолом (2 х 50 мл), затем сушили в вакууме в течение 6 часов. Продукт представлял собой порошок желтого цвета массой 915 мг в случае *PAF-20-NO_2-пост* и порошок светло-желтого цвета массой 873 мг для *PAF-30-NO_2-пост*. Общая схема синтеза представлена на рисунке 42 (а).

3.3.4. Синтез материалов PAF-n-NH_2-пост [193]

В одногорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, готовили суспензию PAF-20-NO_2-*пост* (0.7 г) в 150 мл ТГФ, после чего добавляли к ней хлорид олова (11 г, 48.7 ммоль). Смесь кипятили при перемешивании в течение 8 часов, далее охлаждали, добавляли 10%-ый раствор NaOH (50 мл), твердый продукт отделяли фильтрованием. Полученный осадок несколько раз перемешивали в 10%-м растворе NaOH для полного удаления остатков соединений олова, после чего промывали водой (2 х 50 мл) и ТГФ (2 х 50 мл) и сушили в вакууме в течение 6 часов. Продукт представлял собой порошок ярко-желтого цвета массой 438 мг в случае *PAF-20-NH_2-пост* либо порошок желтого цвета массой 525 мг в случае *PAF-30-NH_2-пост*. Общая схема синтеза представлена на рисунке 42 (б).

3.3.5. Синтез материалов PAF-n-NH₂-npe

В одногорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, растворяли *тетракис*-(4-бром-3-аминофенил)метан (1 г, 1.44 ммоль) в 50 мл ДМФА и добавляли 1,4-фенилендиборную кислоту (478 мг, 2.88 ммоль) либо 4,4'-бифенилдиборную кислоту (697 г, 2.88 ммоль) в случае *PAF-20-NH₂-npe* и *PAF-30-NH₂-npe*, соответственно. К полученному раствору добавляли ацетат палладия (32.4 мг, 0.144 ммоль), трифенилфосфин (208 мг, 0.792 ммоль) и 2М раствор карбоната калия (6 мл, 12 ммоль). Раствор дегазировали методом «freeze-pump-thaw», после чего колбу оснащали обратным холодильником и вели реакцию при интенсивном перемешивании в течение 24 часов, поддерживая температуру 140℃. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой (2 х 40 мл) и переносили в стакан емкостью 100 мл, где обрабатывали в течение 30 минут раствором концентрированной HNO_3 (1.5 мл) и концентрированной HCl (1.5 мл) в воде (80 мл) для удаления остатков Pd. Затем осадок вновь фильтровали и промывали 10%-ым раствором NaOH (2 х 50 мл), ТГФ (3 х 50 мл), водой (2 х 50 мл) и этанолом (2 х 50 мл). После высушивания в вакууме в течение 6 часов был получен бежевый порошок в случае *PAF-20-NH₂-npe* массой 720 мг и темно-бежевый порошок массой 902 мг для *PAF-30-NH₂-npe*. Общая схема синтеза представлена на рисунке 43.

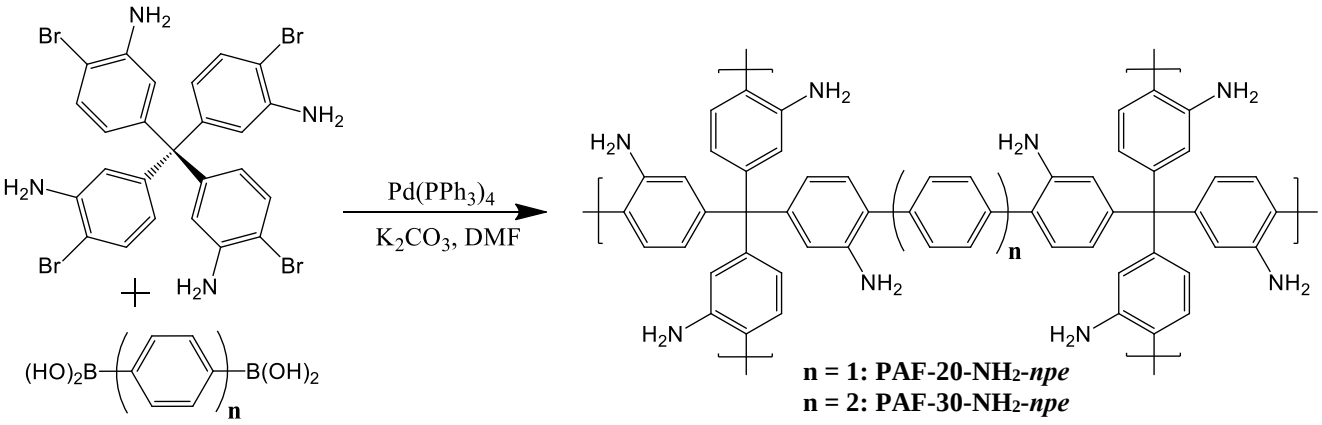


Рисунок 43. Схема синтеза материалов серии *PAF-n-NH₂-npe.*

3.3.6. Синтез материалов PAF-n-NO₂-npe

В одногорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, растворяли *тетракис*-(4-бром-3-нитрофенил)метан (500 мг, 0.6 ммоль) в 25 мл ДМФА и добавляли 1,4-фенилендиборную кислоту (203 мг, 1.2 ммоль) либо 4,4'-бифенилдиборную кислоту (298 г, 1.2 ммоль) для *PAF-20-NO₂-npe и PAF-30-NO₂-npe*, соответственно. К полученному раствору добавляли ацетат палладия (14 мг, 0.06 ммоль), трифенилфосфин (88 мг, 0.33 ммоль) и 2М

раствор карбоната калия (3.5 мл, 7 ммоль). Раствор дегазировали методом «freeze-pump-thaw» после чего колбу оснащали обратным холодильником и вели реакцию при интенсивном перемешивании в течение 24 часов, поддерживая температуру 140°C. Выпавший осадок фильтровали и промывали водой (50 мл), после чего переносили в стакан емкостью 100 мл и обрабатывали в течении 40 минут раствором концентрированной HCl (40 мл) в воде (40 мл) с добавлением H_2O_2 (500 мкл) для удаления остатков Pd. Затем осадок вновь фильтровали и промывали водой (2 х 50 мл), этанолом (2 х 50 мл), хлористым метиленом (50 мл) и ТГФ (2 х 50 мл). После высушивания в вакууме в течение 6 часов был получен бежевый порошок массой 467 мг в случае *PAF-20-NO₂-пре* и светло-желтый порошок массой 494 мг для *PAF-30-NO₂-пре*. Общая схема синтеза представлена на рисунке 44.

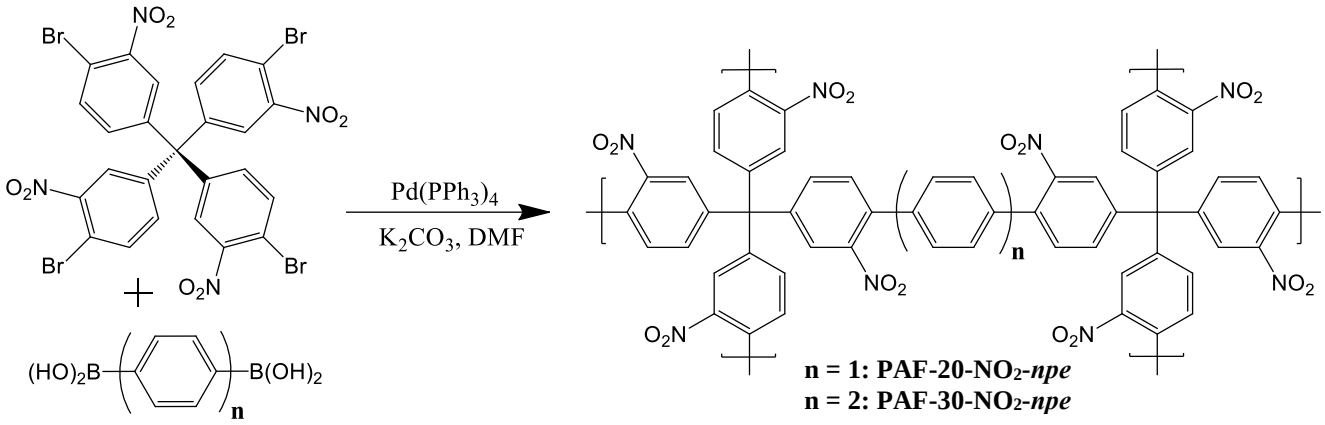


Рисунок 44. Схема синтеза материалов серии PAF-n-NO_2-*пре*.

3.3.7. Синтез материалов PAF-n-NO₂-пре/пост

В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником и помещенную в баню со льдом, добавляли 20 мл охлажденной до 0ºC трифторуксусной кислоты и 406 мг пористого ароматического каркаса *PAF-20-NO₂-пре* либо *PAF-30-NO₂-пре*. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 минут, затем медленно добавляли 142 мкл азотной кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре, далее выливали в лед. Осадок фильтровали и промывали водой (2 х 50 мл) и этанолом (2 х 50 мл). Продукт представлял собой порошок желтого цвета массой 387 мг в случае *PAF-20-NO₂-пре/пост* и порошок светло-желтого цвета массой 404 мг в случае *PAF-30-NO₂-пре/пост*. Общая схема синтеза представлена на рисунке 45.

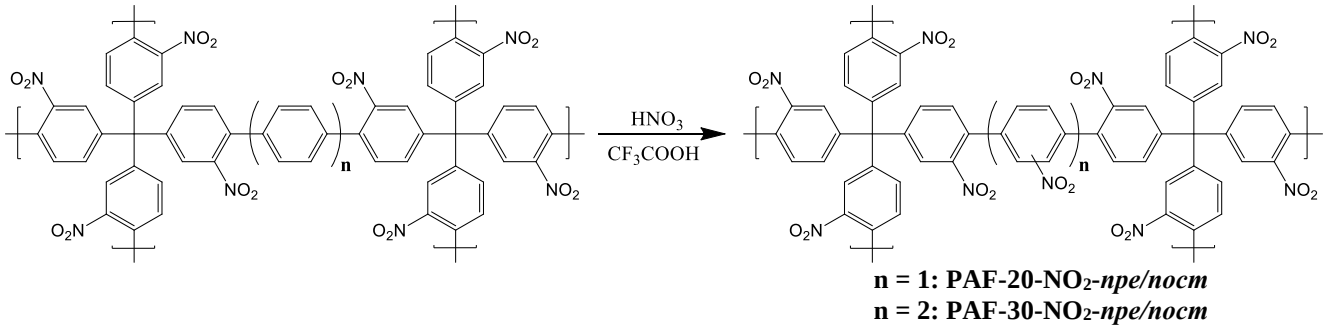


Рисунок 45. Схема синтеза материалов серии PAF-n-NO_2-*пре/пост*.

3.3.8. Синтез материалов PAF-n-NH_2-пре/пост

В одногорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 380 мг PAF-20-NO_2-*пре/пост* либо 400 мг PAF-30-NO_2-*пре/пост* и 100 мл ТГФ, после чего добавили хлорид олова (7 г, 31 ммоль). Смесь кипятили при перемешивании в течение суток, далее ее охлаждали и добавляли 10%-ый раствор NaOH (50 мл), после чего твердый продукт отделяли фильтрованием. Полученный осадок несколько раз перемешивали в 10%-м растворе NaOH для полного удаления остатков соединений олова, после чего промывали водой (2 х 50 мл) и ТГФ (2 х 50 мл). Продукт представлял собой бурый порошок массой 369 мг в случае PAF-20-NH_2-*пре/пост* и порошок коричневого цвета массой 398 мг – для PAF-30-NH_2-*пре/пост*. Общая схема синтеза представлена на рисунке 46.

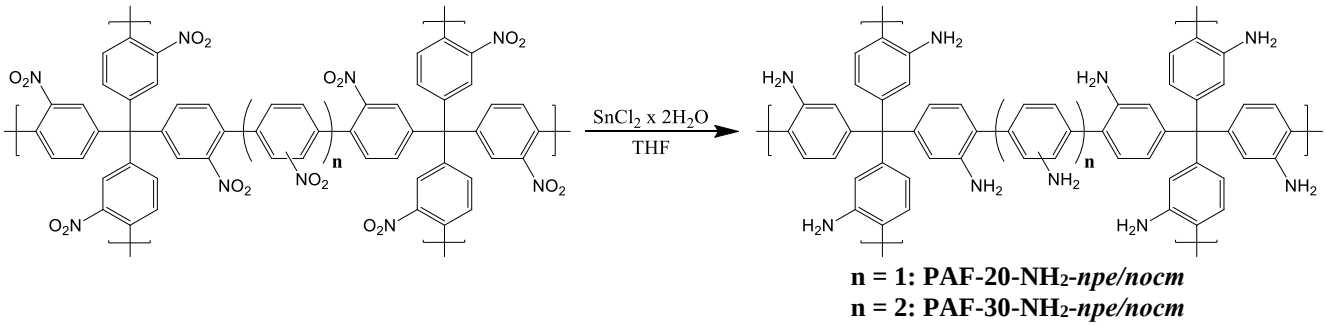


Рисунок 46. Схема синтеза материалов серии PAF-n-NH_2-*пре/пост*.

Методики модификации материалов PAF-20 и PAF-30 диэтаноламинными дендронами аналогичны (п. 3.3.9–3.3.11). Общая схема синтеза представлена на рисунке 47.

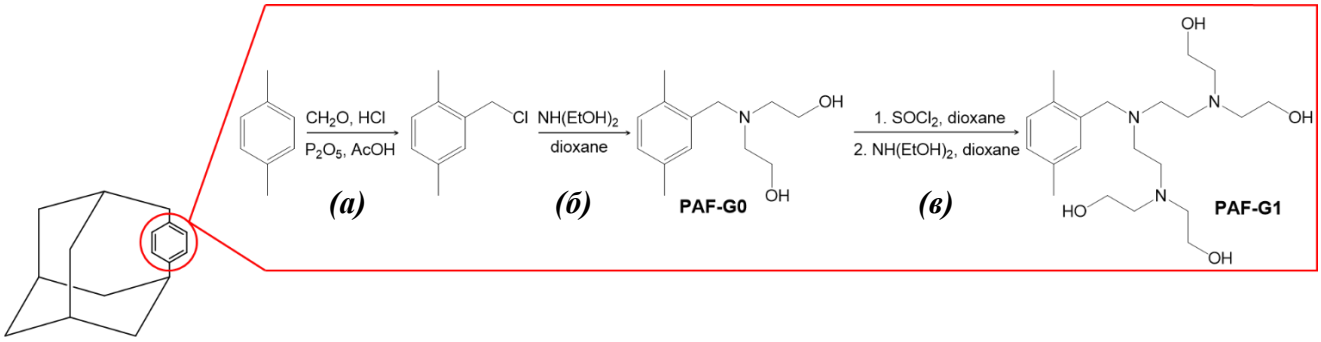


Рисунок 47. Схема синтеза материалов, модифицированных диэтаноламинными дендронами.

*3.3.9. Синтез материала PAF-**n**-CH₂Cl* [194]

В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали параформальдегид (1 г) и растворяли в конц. HCl (20 мл). После растворения параформальдегида к смеси добавляли P_2O_5 (4 г) и ледяную AcOH (6.0 мл). После этого в колбу помещали PAF-20 (200 мг), реакцию проводили при 90°C в течение 3 дней. Полученный материал отделяли фильтрованием, промывали водой (4 х 50 мл) и этанолом (2 х 50 мл), а затем сушили в вакууме в течение 8 часов при 60°C. Полученный материал представлял собой ярко-желтый порошок массой 208 мг в случае *PAF-20-CH₂Cl* и желтый порошок массой 182 мг для *PAF-30-CH₂Cl*. Общая схема синтеза представлена на рисунке 47 (а).

*3.3.10. Синтез материала PAF-**n**-G0*

В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-20-CH_2Cl (200 мг), диоксан (12 мл), диэтаноламин (0.8 мл, 8.29 ммоль) и каталитические количества KI. Реакцию проводили при температуре 60°C в течение 3 суток. Получившийся осадок фильтровали, промывали ацетоном (4 х 50 мл) и сушили в вакууме в течение 6 часов. Масса полученных материалов составила 214 мг и 223 мг для *PAF-20-G0* и *PAF-30-G0*, соответственно. Общая схема синтеза представлена на рисунке 47 (б).

*3.3.11. Синтез материалов PAF-**n**-G1*

В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали навеску PAF-**n**-G0 (200 мг) и добавляли 60 мл 1,4-диоксана. Затем по каплям добавляли 14.5 мл тионилхлорида (2 мл, 27.4 ммоль) и дополнительно грели при 80°C в течение 24 часов. После этого полученный

порошок фильтровали, последовательно промывали этанолом (2 х 50 мл), раствором карбоната калия (2 х 50 мл), водой (3 х 50 мл) и этанолом (50 мл), после чего сушили в вакууме. Полученный материал затем снова помещали в круглодонную колбу, добавляли диоксан (12 мл), диэтаноламин (1.6 мл, 16.58 ммоль), йодид калия. Реакцию проводили в течение 3 дней при 80°C. Полученное вещество фильтровали, промывали ацетоном (4 х 50 мл) и сушили в вакууме в течение 6 часов. Масса синтезированных материалов составила 196 мг и 192 мг для *PAF-20-G1* и *PAF-30-G1*, соответственно. Общая схема синтеза представлена на рисунке 47 (в).

3.4. Синтез катализаторов и проведение каталитических испытаний

3.4.1. Синтез катализаторов

В одногорлой колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, в 10 мл хлористого метилена готовили раствор $Pd(OAc)_2$ (в случае 2 масс.% Pd – 4.3 мг, 0.019 ммоль; для 5 масс.% Pd – 11.1 мг, 0.049 ммоль). Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса и вели перемешивание в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 8 мл этанола и при перемешивании к суспензии добавляли по каплям 10 мл охлажденного раствора $NaBH_4$ (20 мг, 0.53 ммоль) в системе вода метанол (1:1 об.), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный серый осадок выделяли фильтрованием и промывали водой (2 х 50 мл) и этанолом (2 х 50 мл), затем сушили в вакууме в течение 6 часов.

3.4.2. Проведение каталитических экспериментов

Реакции гидрирования проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали 1 мг катализатора и рассчитанный объем субстрата (субстрат/металл = 20000 моль/моль), после чего автоклав герметизировали, наполняли водородом до 10 атм и подключали к термостату, предварительно прогретому до необходимой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали.

Перед повторным использованием катализатора его отделяли центрифугированием от реакционной смеси и промывали диэтиловым эфиром, после чего вновь центрифугировали. Данную процедуру повторяли дважды, выделенный катализатор повторно использовали в реакции с тем же количеством субстрата.

3.4.3. Анализ продуктов реакции

Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 50 м × 0.32 мм × 0.52 μm (привитая фаза HP-1). В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Условия анализа приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Условия ГЖХ анализа продуктов реакции.

Группы субстратов	Изопрен, гексин-1, октин-4	Фенилацетилен, октин-1, 2,5-диметилгексадиен-2,4
Температура детектора, °C	300	
Температура испарителя, °C	230	
Начальная температура колонки, °C	35	60
Конечная температура колонки, °C	60	150
Скорость нагрева колонки, °C/мин	10	10
Время до начала нагрева, мин	5	5
Время после окончания нагрева, мин	5	5

Конверсия была рассчитана по изменению относительных площадей (S) пиков субстрата и продуктов согласно формуле:

$$\text{Конв.}, \% = \frac{\sum S, \%_{\text{продуктов}}}{S, \%_{\text{субстрата}} + \sum S, \%_{\text{продуктов}}} \times 100\%$$

Пики субстратов и продуктов идентифицировали по временам удерживания соответствующих эталонных стандартов. Для количественного анализа использовали метод абсолютной калибровки. Селективность и выход каждого продукта (i) реакции было рассчитано согласно формулам:

$$\text{Сел.}_i, \% = \frac{S, \%_i}{\sum S, \%_{\text{продуктов}}} \times 100\%$$

$$\text{Выход}_i, \% = \frac{\text{Конв.}, \% \times \text{Сел.}_i, \%}{100\%}$$

Активность катализаторов выражали через частоту оборотов реакции (turnover frequency, TOF) и рассчитывали, как отношение количества прореагировавшего субстрата (моль) к количеству палладия (моль) в единицу времени с учетом дисперсности катализатора (*D*) [38]:

$$TOF, \text{ч}^{-1} = \frac{\text{Конв.} \times v_{\text{субстрата}}}{t, \text{ч} \times v_{Pd} \times D}$$

Средний размер частиц (d) получали путем статистической обработки микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, и пересчитывали в дисперсность, как $D = 0.885/d$ [34].

3.5. Аналитическое оборудование

Состав и структура синтезированных в части 3.2 молекул были подтверждены с помощью метода ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H и ^{13}C при помощи спектрометра BRUKER AVANCE (рабочие частоты 400.1 и 100.6 МГц соответственно). Все значения химических сдвигов даны по шкале δ в м.д. относительно ТМС (0.00 м.д.). Растворитель указан в каждом конкретном случае.

Полученные пористые ароматические каркасы и катализаторы на их основе были исследованы методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, и РФЭС-спектроскопии.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см$^{-1}$ на приборе Nicolet “IR-200” (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-Reflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Твердотельная CP-MAS ^{13}C ЯМР-спектроскопия. Анализ методом ЯМР-спектроскопии твёрдого тела на ядрах ^{13}C проводили на приборе BRUKER AVANCE-II NMR 400 WB на рабочей частоте 100.6 МГц в режиме вращения под магическим углом (Magic Angle Spinning, MAS) при частоте вращения 12 кГц. Режим кросс-поляризации (CP): время контакта – 2 мс, время релаксации – 2 мс, интенсивность нагрузки 1H-канала от 100 до 70%. Для высокоэнергетической развязки протонов в ходе накопления сигнала использовали режим SW-TPPM (τ = 8 мкс, φ = 15°). Калибровку значений химических сдвигов ^{13}C проводили относительно CH_2-групп адамантана (38.48 м.д.), который использовали как дополнительный внешний стандарт.

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. Регистрацию изотерм адсорбции-десорбции азота проводили при температуре 77 К на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120℃ в течение 6 ч. Расчет площади поверхности проводили с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений P/P_0 = 0.05–0.2. Распределение пор по размерам для всех полученных образцов было рассчитано с использованием модели 2D-NLDFT для адсорбции N_2 на углеродных материалах со стандартными щелевыми порами с использованием программного обеспечения SAIEUS. Общий объем пор был определен исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении P/P_0 = 0.965.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Анализ катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) проводили на приборе JEOL JEM-2100F/Cs/GIF (разрешение изображения: 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Исследование катализаторов методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было выполнено на приборе Libra 200 FE HR при ускоряющем напряжении 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программного обеспечения ImageJ.

Элементный анализ. Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU). Содержание хлора и азота в материалах изучено с использованием метода Шенигера и CHN-анализатора Microcube Elementar, соответственно, в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Исследования катализаторов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе VersaProbe II PHI 5000. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное Al Kα излучение ($h\nu$ = 1486.6 эВ) мощностью 50 Вт. Шкалу энергии связи прибора калибровали по линиям Au 4f – 84.0 эВ и Cu $2p_{3/2}$ – 932.6 эВ. Энергия пропускания энергоанализатора – 117.4 эВ (обзорный спектр), 23.5 эВ (отдельные линии). Анализ спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца (GL20). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 284.5 эВ.

4. Обсуждение результатов[2]

В последнее время для процесса селективного гидрирования непредельных углеводородов все больший интерес представляют гибридные каталитические системы на основе материалов с внедренными функциональными группами. Они позволяют стабилизировать активную фазу за счет дополнительных взаимодействий с носителем, избежать использования модификаторов в процессе гидрирования и, соответственно, исключить стадию их дальнейшего выделения из реакционной смеси. Кроме того, подбор мономеров и точная настройка структуры носителя позволяют контролировать морфологию и свойства поверхности активной фазы и, следовательно, ее каталитическую активность. В последние годы в качестве носителей для различных переходных металлов с внедренными функциональными группами в селективном гидрировании были испытаны органические материалы на основе дендримеров и циклодекстринов, полимеры, смолы и различные органические каркасы [186,195–197].

В нашей лаборатории ведется активное изучение пористых ароматических каркасов (PAFs, Porous Aromatic Frameworks) – полимерных материалов, состоящих из ароматических колец, соединенных друг с другом ковалентными C–C связями (рис. 48) [183,198–200]. Они характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности, устойчивой структурой, а также выдающейся химической и механической стабильностью [201]. Широкий спектр доступных мономеров, методов синтеза и изученных способов функционализации ароматических колец открывают путь к созданию каркасов, обладающих набором структурных характеристик, отвечающих требованиям любого процесса.

Указанные преимущества делают PAF перспективными носителями для гетерогенных каталитических систем. Подбор условий синтеза каркасов позволяет регулировать их текстурные характеристики, что в свою очередь влияет на размер инкапсулированных частиц, эффективность их стабилизации в структуре каркаса, электронные и геометрические параметры активных центров и возможные диффузионные ограничения, возникающие при проведении реакции.

[2] При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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.

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.

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.

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.

Введение в структуру PAF функциональных групп, содержащих гетероатомы N, O или S, обладающих высоким сродством к металлам, способствует равномерному распределению частиц в структуре носителя, улучшению стабильности катализатора, повышению его активности и селективности процесса.

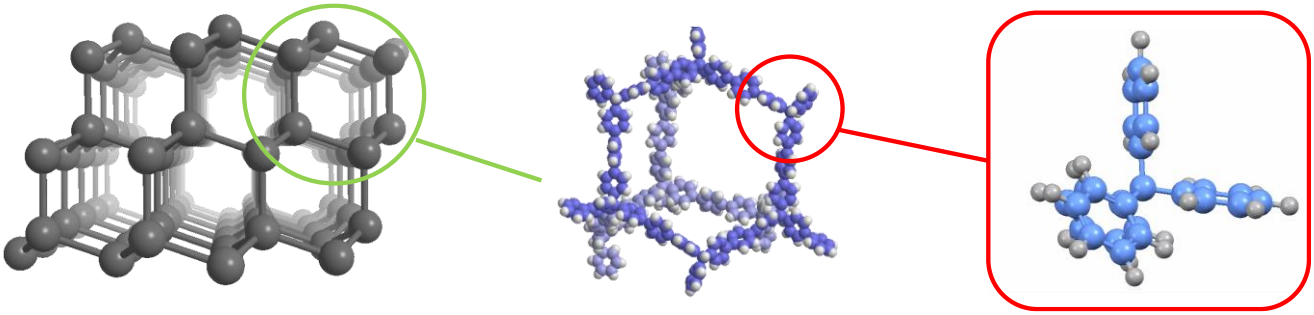


Рисунок 48. Структура пористого ароматического каркаса [200].

4.1. Синтез и модификация азотсодержащих пористых ароматических каркасов

4.1.1. Синтез материалов, модифицированных аминогруппами

Известные в литературе методы функционализации пористых ароматических каркасов аминогруппами предполагают нитрование материала азотной кислотой либо нитратом меди (II) с последующим восстановлением нитрогрупп хлоридом олова (II) или дитионитом натрия [193,202]. Подобные методы представляют собой т.н. стратегию «*пост*-функционализации», где модификации подвергается синтезированный заранее каркас. Несмотря на относительную простоту данной стратегии, она обладает рядом недостатков: распределение функциональных групп в каркасе оказывается случайным; также они могут блокировать поры вблизи поверхности частиц материала, создавая «мертвое пространство» в объеме.

Иным образом аминосодержащие пористые ароматические каркасы могут быть получены с использованием функционализированных мономеров [192,203,204]. В таком случае количество и расположение аминогрупп определено, они равномерно распределены в структуре материалов. Данная стратегия может быть определена как «*пре*-функционализация». К недостаткам данной стратегии можно отнести зачастую трудоемкий синтез необходимых мономеров.

Для получения аминосодержащих пористых ароматических каркасов путем стратегии «*пост*-функционализации» предварительно был осуществлен синтез пористых ароматических каркасов *PAF-20* и *PAF-30* по реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры между *тетракис*-(4-бромфенил)метаном и 1,4-фенилендиборной кислотой или бифенил-4,4’-диборной кислотой, соответственно (рис. 49) [182,205]. Катализатором реакции выступал комплекс $Pd(PPh_3)_4$, образующийся *in situ* из ацетата палладия (II) и трифенилфосфина. Данные материалы отличаются количеством бензольных колец между узловыми атомами углерода

тетрафенилметановых фрагментов: *PAF-20* характеризуется наличием трех колец, а *PAF-30* – четырех.

Выбор диборных кислот с разным количеством бензольных колец позволяет регулировать пористые характеристики материала. В частности, при использовании более длинного линкера сокращается удельная площадь поверхности материала, но возрастает средний размер пор (табл. 5). На основании теоретических расчетов для материала *PAF-20*, содержащего три бензольных кольца между узлами тетрафенилметановых фрагментов, был предсказан IV тип изотермы адсорбции азота [180], соответствующий мезопористым материалам, однако для синтезированных нами каркасов *PAF-20* и *PAF-30* она представляет собой сочетание изотерм I и II типов, что характерно для некоторых углеродных микро-мезопористых материалов [206]. Следует также отметить наличие открытого гистерезиса между кривыми адсорбции и десорбции азота, которое может быть связано как с присутствием в структуре доли мезопор, так и с возможным образованием «бутылкообразных» пор.

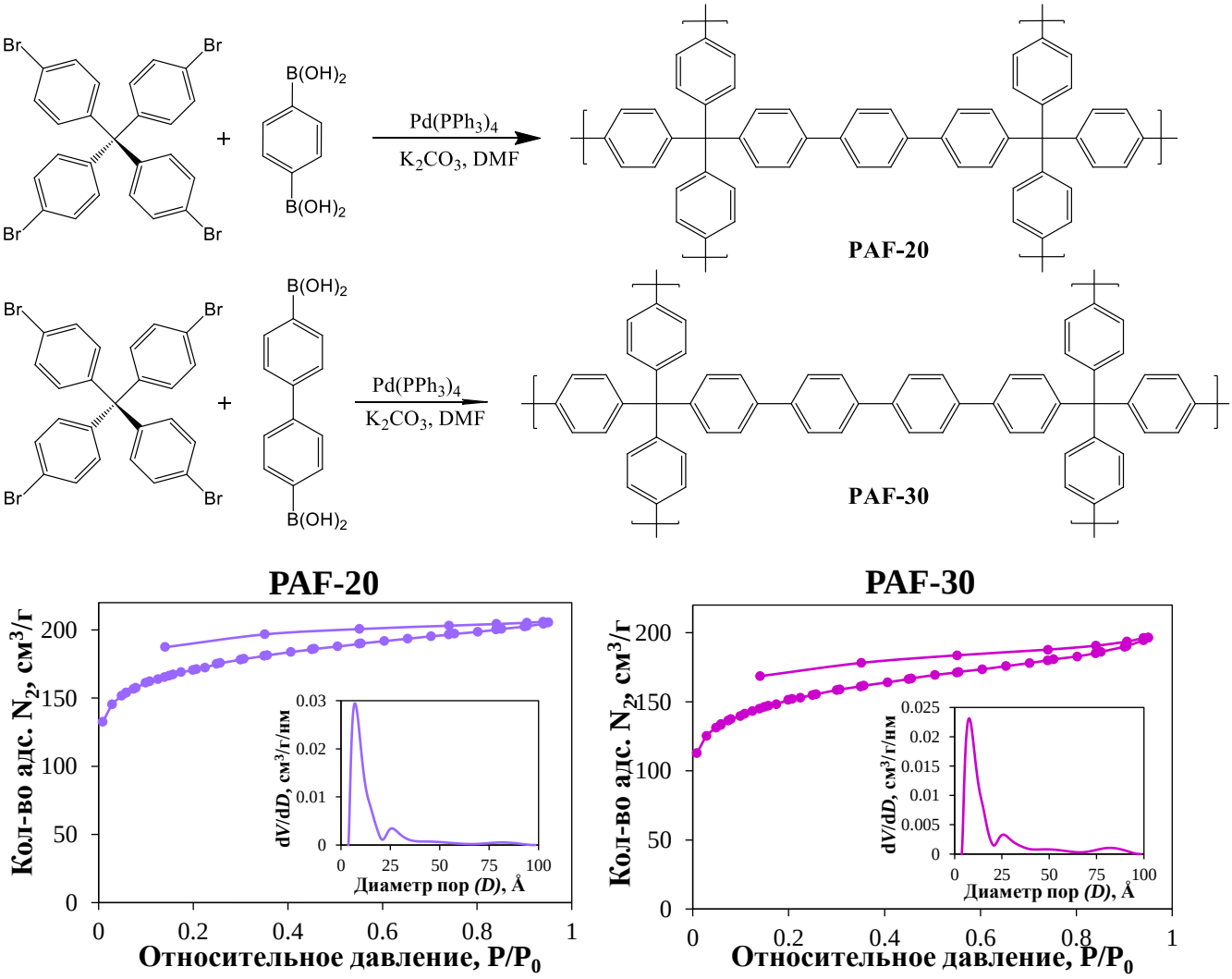


Рисунок 49. Схема синтеза и изотермы адсорбции-десорбции пористых ароматических каркасов PAF-20 и PAF-30.

На основе полученных материалов *PAF-20* и *PAF-30* путем их обработки смесью азотной и трифторуксусной кислот с последующим восстановлением хлоридом олова (II) в ТГФ получали пористые ароматические каркасы *PAF-20-NH_2-пост* и *PAF-30-NH_2-пост* (рис. 50). Синтез *пре*-функционализированных аминогруппами каркасов *PAF-20-NH_2-пре* и *PAF-30-NH_2-пре* был осуществлен по реакции Сузуки-Мияуры из модифицированного аминогруппами мономера *тетракис*-(3-амино-4-бромфенил)метана и 1,4-фенилендиборной или бифенил-4,4’-диборной кислот, соответственно (рис. 39). *Тетракис*-(3-амино-4-бромфенил)метан был синтезирован из т*етракис*-(4-бромфенил)метана путем последовательного нитрования дымящей азотной кислотой и восстановления образовавшихся нитрогрупп хлоридом олова (II).

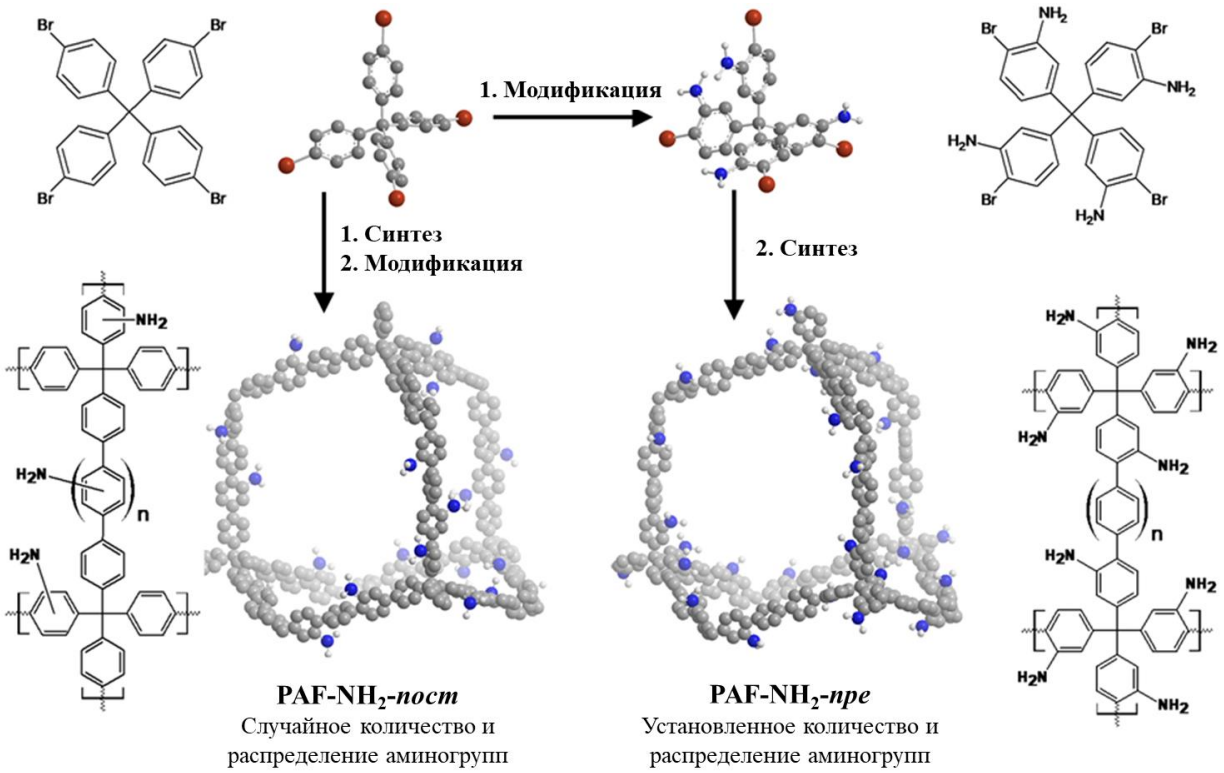


Рисунок 50. Схема синтеза пористых ароматических каркасов, модифицированных аминогруппами. n – количество бензольных колец в использованной диборной кислоте. Для материалов серии PAF-20 n = 1, а для PAF-30 – n = 2.

Мы впервые использовали комбинацию подходов *пре*- и *пост*-модификации для получения материалов, содержащих аминогруппы в структуре как узловых тетрафенилметановых фрагментов, так и фениленовых линкеров (рис. 51). Прежде всего осуществляли кросс-сочетание *тетракис*-(3-нитро-4-бромфенил)метана с 1,4-фенилендиборной или бифенил-4,4’-диборной кислотами с получением каркасов *PAF-20-NO_2-пре* и *PAF-30-NO_2-пре*, соответственно. Затем данные материалы нитровали смесью азотной и трифторуксусной кислот для введения в структуру дополнительных нитрогрупп с получением материалов *PAF-20-NO_2-пре/пост* и *PAF-*

30-NO_2-пре/пост, после чего восстанавливали нитрогруппы хлоридом олова (II) в ТГФ. Таким образом, были синтезированы каркасы *PAF-20-NH_2-пре/пост* и *PAF-30-NH_2-пре/пост*.

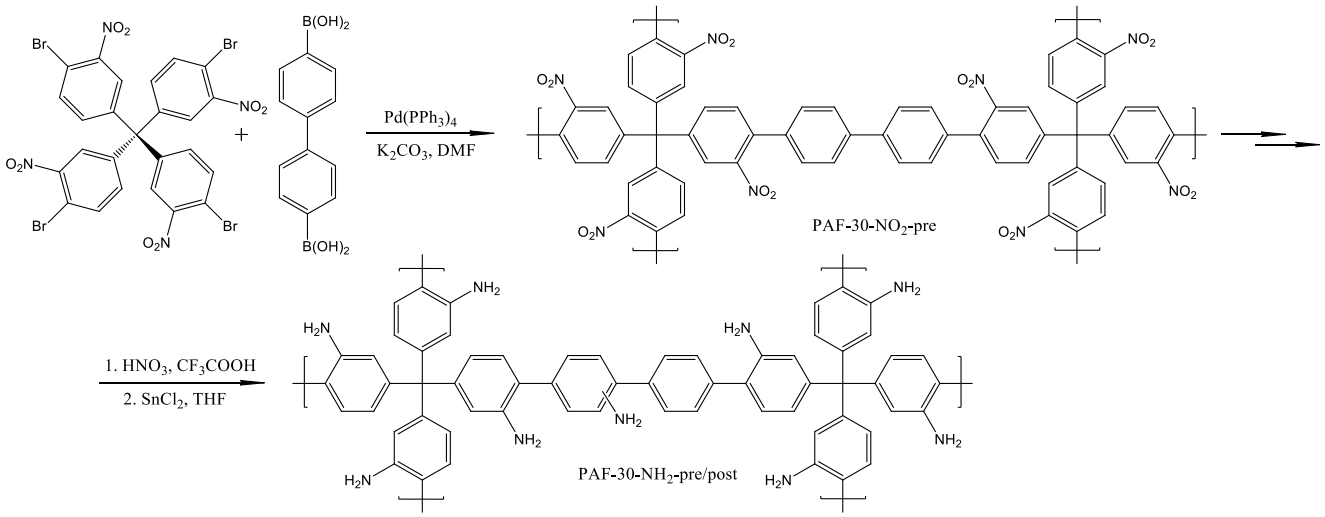


Рисунок 51. Схема синтеза азотсодержащего материала путем совмещения стратегий пост- и пре-модификации на примере *PAF-30-NH_2-пре/пост*.

Синтезированные аминосодержащие пористые ароматические каркасы были исследованы методами ИК-спектроскопии, твердотельной CP-MAS ^{13}C ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа.

В частности, ИК-спектры материалов *PAF-20-NH_2-пост*, *PAF-30-NH_2-пост, PAF-20-NH_2-пре, PAF-30-NH_2-пре, PAF-20-NH_2-пре/пост* и *PAF-30-NH_2-пре/пост* содержат полосы поглощения в областях 3300–3500 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний аминогрупп, и при 1608 $см^{-1}$, соответствующую их деформационным колебаниям (рис. 52) [207]. Исчезновение сигнала при 1076 $см^{-1}$, характерного для связи C–Br, указывает на полноту протекания реакции кросс-сочетания. Аналогичным образом, отсутствие полос поглощения при 1344 $см^{-1}$ и 1529 $см^{-1}$, соответствующих валентным симметричным и асимметричным колебаниям нитрогрупп в ароматических соединениях [208], указывает на полное восстановление синтезированных материалов *PAF-20-NO_2-пост* и *PAF-30-NO_2-пост,* а также *PAF-20-NO_2-пре/пост* и *PAF-30-NO_2-пре/пост* в процессе модификации.

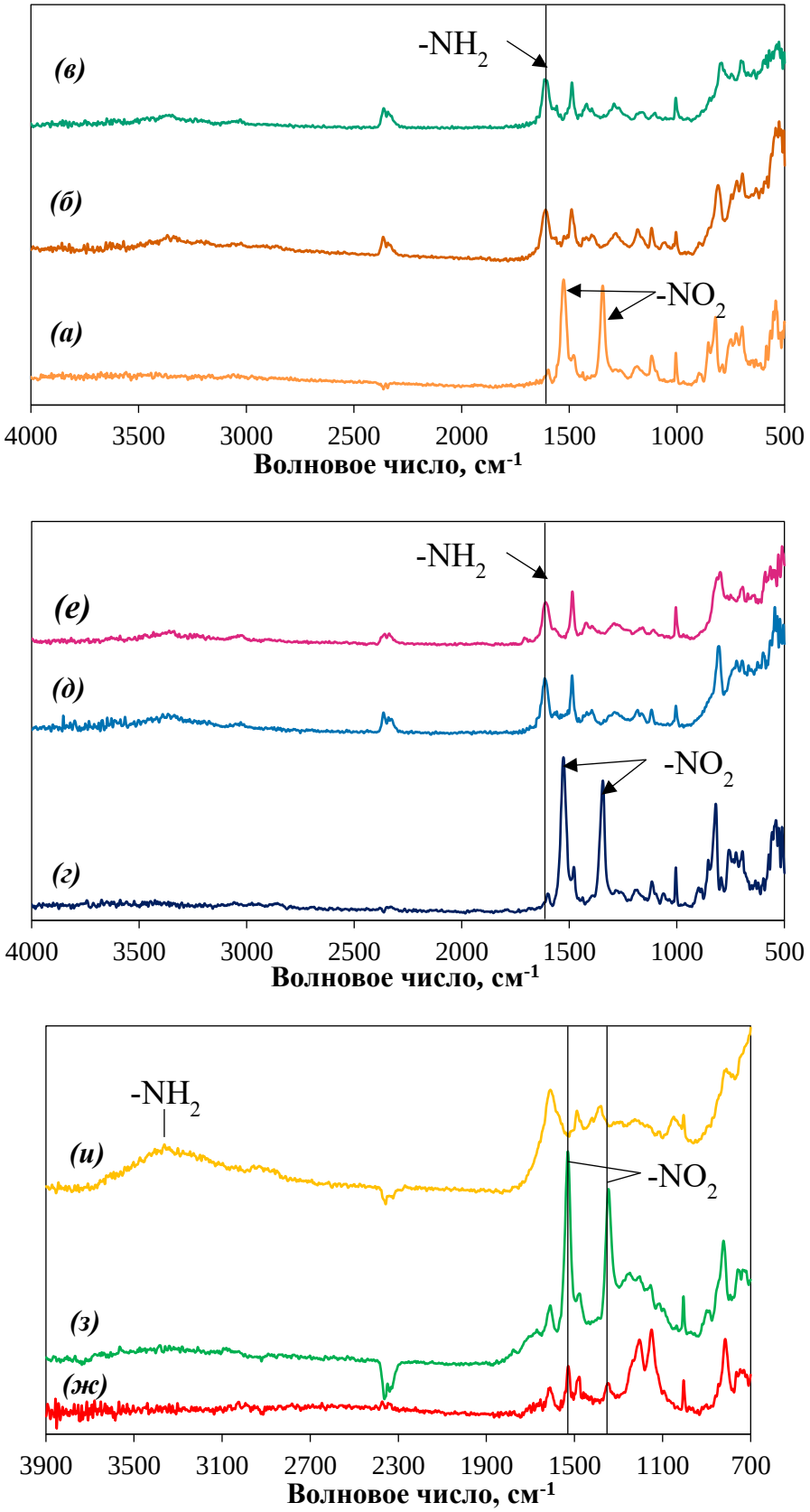


Рисунок 52. ИК-спектры аминосодержащих пористых ароматических каркасов: (а) *PAF-20-NO₂-пост*, (б) *PAF-20-NH₂-пост*, (в) *PAF-20-NH₂-пре*, (г) *PAF-30-NO₂-пост*, (д) *PAF-30-NH₂-пост*, (е) *PAF-30-NH₂-пре*, (ж) *PAF-30-NO₂-пре*, (з) *PAF-30-NO₂-пре/пост*, (и) *PAF-30-NH₂-пре/пост*.

Спектры твердотельного ^{13}C ЯМР материалов *PAF-20-NH₂-пост*, *PAF-30-NH₂-пост*, *PAF-20-NH₂-пре* и *PAF-30-NH₂-пре* содержат сигналы при 60–70 м.д., соответствующие четвертичным атомам углерода в узлах тетрафенилметановых фрагментов, и в области 110–150 м.д., относящиеся к sp^2-гибридизованным атомам углерода ароматических колец (рис. 53) [209]. Из них сигналы при 143–147 м.д. соответствуют атомам углерода, связанным с атомами азота. Сигналы в области 110–120 м.д. соответствуют неузловым атомам углерода в орто- и пара-положениях по отношению к аминогруппам [192,209]. Сигналы при 126–129 м.д. относятся к узловым атомам углерода в орто-положениях к аминогруппам, неузловым атомам углерода в мета-позициях относительно аминогрупп, а также неузловым атома углерода в незамещенных кольцах [205]. Сигналы при 136–138 м.д. соответствуют узловым атомам углерода в замещенных кольцах в мета-позициях относительно аминогрупп. Сигналы в области 139–143 м.д. относятся к узловым атомам углерода в незамещенных кольцах.

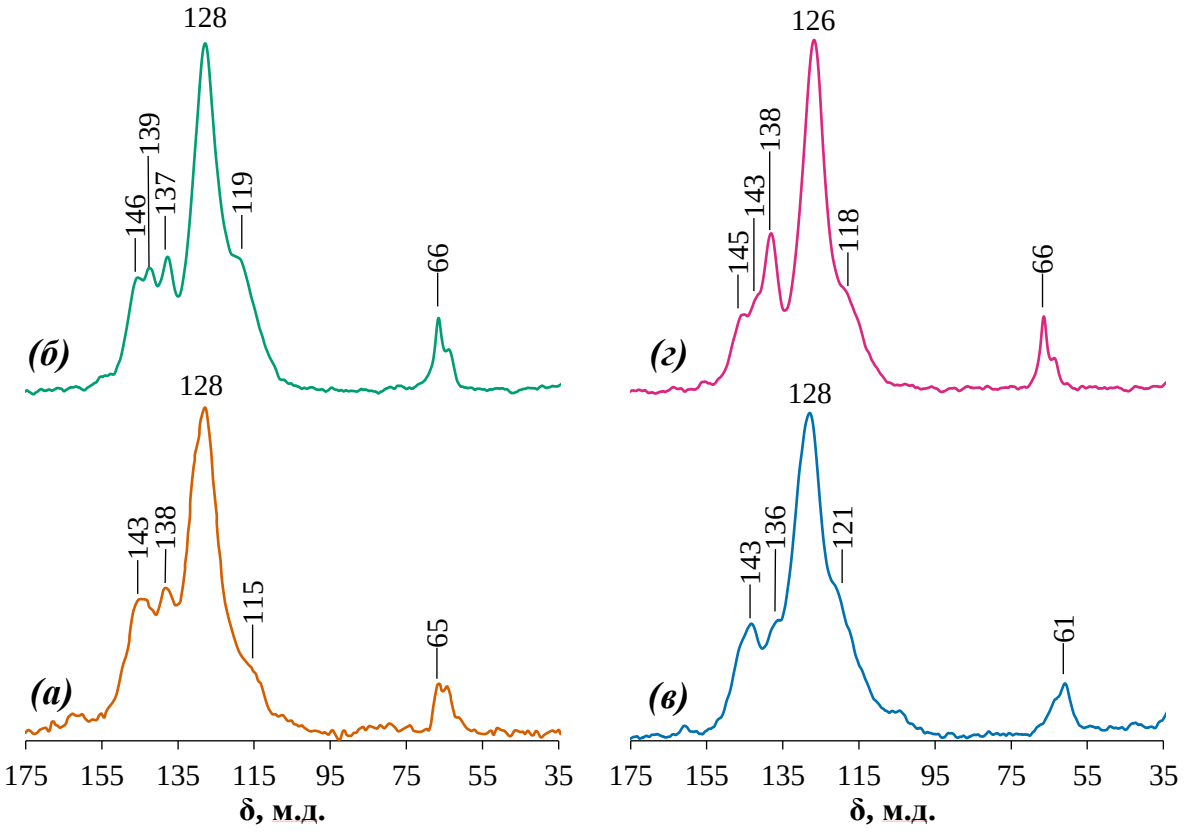


Рисунок 53. Спектры CP-MAS ^{13}C ЯМР материалов (а) *PAF-20-NH₂-пост* и (б) *PAF-20-NH₂-пре,* (в) *PAF-30-NH₂-пост* и (г) *PAF-30-NH₂-пре.*

Следует отметить, что для материала *PAF-30-NH₂-пре* характерно намного более высокое отношение интегральных интенсивностей сигналов при 136–139 м.д. к таковым при 143–145 м.д. по сравнению с *PAF-30-NH₂-пост* (рис. 54), из чего можно сделать вывод о более высоком содержании аминогрупп в последнем материале. В самом деле, при использовании метода пост-модификации нитрованию могут подвергаться бензольные кольца как в тетрафенилметановых

фрагментах, так и в фениленовых линкерах. В то же время, при подходе пре-модификации расположение аминогрупп задано лишь в исходных тетрафенилметановых фрагментах каркаса.

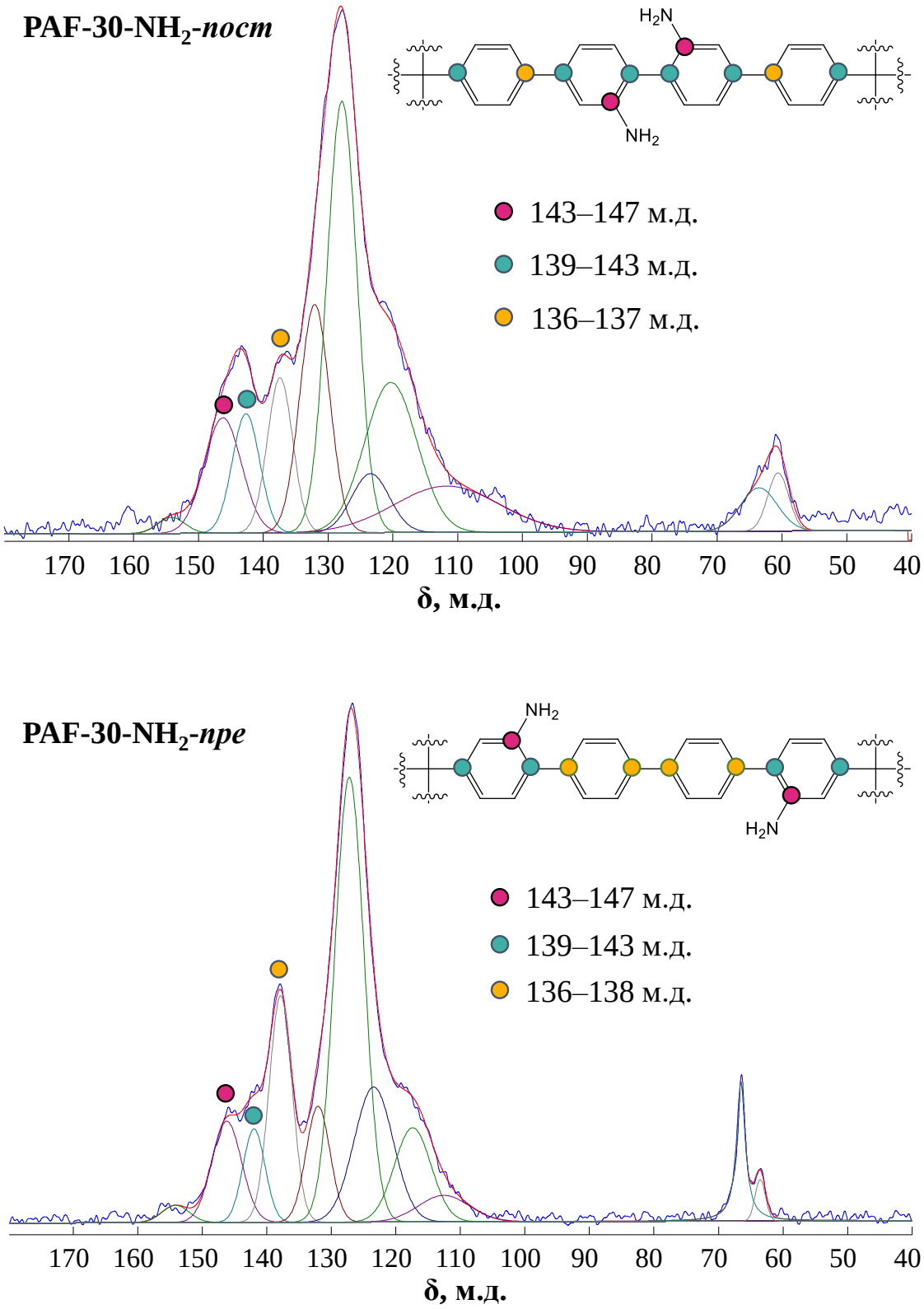


Рисунок 54. Деконволюция спектров CP-MAS ^{13}C ЯМР материалов *PAF-30-NH₂-пост* и *PAF-30-NH₂-пре.*

Указанное наблюдение подтверждают данные элементного анализа на содержание азота (табл. 2). В частности, можно отметить закономерное увеличение содержания азота в *пост*-модифицированных каркасах: при переходе от *PAF-20-NH_2-пост* к *PAF-30-NH_2-пост* оно возрастает пропорционально увеличению количества бензольных колец в линкерах между узлами тетрафенилметановых фрагментов. Соответственно, для *пре*-функционализированных материалов наблюдали его снижение при переходе от *PAF-20-NH_2-пре* к *PAF-30-NH_2-пре*.

Что касается материалов, полученных гибридным методом *пре-/пост*-модификации, то можно отметить закономерное увеличение содержания азота при переходе от *PAF-20-NH_2-пре/пост* к *PAF-30-NH_2-пре/пост*, что связано с более высокой степенью нитрования бифенильного линкера в последнем. На это же указывает более высокое содержание азота в материале *PAF-30-NH_2-пре/пост* по сравнению с *PAF-30-NH_2-пре*. С другой стороны, содержание азота в *PAF-20-NH_2-пре/пост* ниже, чем в *PAF-20-NH_2-пре*, а оба материала, полученные сочетанием подходов *пре-* и *пост*-модификации, уступают по данному параметру *пост*-функционализированным материалам. Данные результаты можно объяснить частичным разрушением каркаса при повторном нитровании. Второй причиной, не исключающей вышеуказанную, могут быть стерические ограничения, создаваемые нитрогруппами на стадии повторного нитрования, возникающие при использовании заранее модифицированного *тетракис*-(3-нитро-4-бромфенил)метана.

Таблица 2. Результаты исследования аминосодержащих материалов методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа.

№	Материал	S_{BET}, $м^2/г$	Общий объем пор, $см^3/г$	Содержание азота, масс.%
1	PAF-20	579	0.32	-
2	PAF-30	514	0.30	-
3	PAF-20-NO_2-*пост*	125	0.15	н/о
4	PAF-30-NO_2-*пост*	93	0.10	н/о
5	PAF-20-NH_2-*пост*	382	0.21	6.0
6	PAF-30-NH_2-*пост*	345	0.20	7.0
7	PAF-20-NH_2-*пре*	480	0.35	6.0
8	PAF-30-NH_2-*пре*	461	0.31	5.1
9	PAF-20-NO_2-*пре*	890	0.65	н/о
10	PAF-30-NO_2-*пре*	763	0.55	н/о
11	PAF-20-NO_2-*пре/пост*	625	0.46	н/о
12	PAF-30-NO_2-*пре/пост*	486	0.35	н/о
13	PAF-20-NH_2-*пре/пост*	600	0.42	5.1
14	PAF-30-NH_2-*пре/пост*	439	0.27	5.9

Пористую структуру синтезированных материалов изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл. 2). Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием модели БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений P/P_0 = 0.05–0.2. Для *пост*-модифицированных материалов наблюдали снижение значений удельной площади поверхности по сравнению с исходными каркасами *PAF-20* и *PAF-30*, вследствие введения в их структуру функциональных групп и частичного разрушения каркаса при нитровании (табл. 2, 3–6). Особенно ярко данная закономерность проявилась для *PAF-20-NO_2-пост* и *PAF-30-NO_2-пост*.

Использование замещенных тетрафенилметанов в качестве мономеров при подходе *пре*-модификации позволило избежать существенного падения значений удельной площади поверхности. Более того, для материалов *PAF-20-NO_2-пре* и *PAF-30-NO_2-пре* (табл. 2, 9, 10) они оказались даже выше, чем для исходных *PAF-20* и *PAF-30*, что может быть связано с интенсивным взаимопроникновением фрагментов каркаса и, как следствие, формированием ультрамалых пор.

Для материалов *PAF-20-NO_2-пре/пост* и *PAF-30-NO_2-пре/пост*, синтезированных путем комбинации подходов *пре-* и *пост*-модификации, отмечали существенное падение значений удельной площади поверхности по сравнению с исходными материалами, полученными методом *пре*-модификации, что может быть связано как с введением большего числа нитрогрупп, так и с частичным разрушением структуры при дополнительном нитровании. Последующее восстановление *PAF-20-NO_2-пре/пост* и *PAF-30-NO_2-пре/пост* приводило, в отличие от *пост*-модифицированных материалов, к незначительному снижению удельной площади поверхности. Материалы *PAF-20-NH_2-пре/пост* и *PAF-30-NH_2-пре/пост* характеризуются более высокими значениями удельной площади поверхности по сравнению с аналогичными материалами, полученными методом *пост*-модификации. В то же время, по сравнению с *пре*-модифицированными образцами *PAF-20-NH_2-пре* и *PAF-30-NH_2-пре* наблюдали более высокие значения $S_{уд}$ для *PAF-20-NH_2-пре/пост* и более низкое для *PAF-30-NH_2-пре/пост*. Полученные значения удельной площади поверхности, таким образом, связаны с содержанием азота в материалах: чем оно выше, тем выше, соответственно, степень функционализации образца и ниже удельная площадь поверхности (табл. 2).

Распределение пор по размерам для всех полученных образцов было рассчитано с использованием модели 2D-NLDFT для адсорбции N_2 на углеродных материалах со стандартными щелевыми порами. Можно видеть, что кривые распределения пор по размерам содержат интенсивный пик с максимумом до 1.6 нм, указывающий на преобладание микропор в структуре всех синтезированных материалов, что может быть обусловлено взаимопроникновением частей каркаса. Данное явление характерно для некоторых гетерогенных

пористых носителей, таких как металл-органические и ковалентные органические каркасы, и представляет собой заполнение пустот, образующихся в ходе взаимодействия структурных компонентов, фрагментами растущего каркаса (рис. 55) [27,210,211]. Такие независимо растущие фрагменты не связаны ковалентными взаимодействиями, однако их невозможно отделить, не разорвав связи в структуре материала.

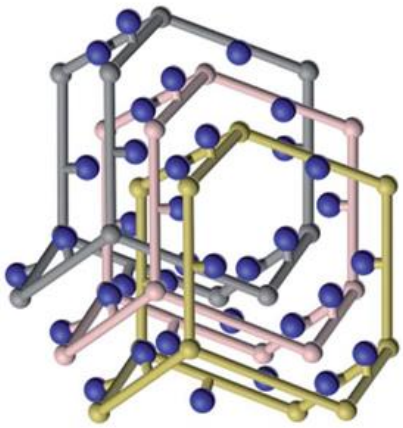


Рисунок 55. Схематическое представление взаимопроникновений частей каркаса, образующих ультрамалые поры [27].

Изотермы адсорбции для всех синтезированных материалов демонстрируют резкое поглощение азота в области низких относительных давлений (P/P_0 = 0–0.05), что свидетельствует о наличии микропор в структуре (рис. 56). В области относительных давлений P/P_0 = 0.2–0.9 изотермы адсорбции постепенно растут, не выходя на плато, а между кривыми адсорбции и десорбции наблюдается петля гистерезиса, что указывает на наличие мезопор в структуре полученных материалов. Следует отметить, что для всех синтезированных в данной работе каркасов наблюдали открытую петлю гистерезиса вплоть до значения относительного давления, равного 0.00125, что характерно для ряда углеродных материалов и органических полимеров, содержащих щелевидные или бутылкообразные поры, в которых десорбция азота протекает не до конца [212].

Для *пост*-модифицированных каркасов *PAF-20-NH_2-пост* и *PAF-30-NH_2-пост* значительная адсорбция азота продолжается вплоть до P/P_0 = 0.25 (рис. 56, а, б). При этом наклон кривой десорбции меньше, чем кривой адсорбции; разница между ними растет с уменьшением относительного давления. Данный факт может указывать на ограниченную доступность пор в *пост*-модифицированных каркасах, в результате чего диффузия азота замедляется. Данное предположение подтверждается также резким падением значений удельной площади поверхности и общего объема пор для материалов *PAF-20-NO_2-пост* и *PAF-30-NO_2-пост* (табл. 2, 3 и 4) и их последующим увеличением после восстановления. При этом, форма распределения пор по размерам для образцов *PAF-20-NH_2-пост* и *PAF-30-NH_2-пост* совпадает с таковой для

исходных материалов *PAF-20* и *PAF-30*, что свидетельствует о сохранении структуры материала в процессе модификации.

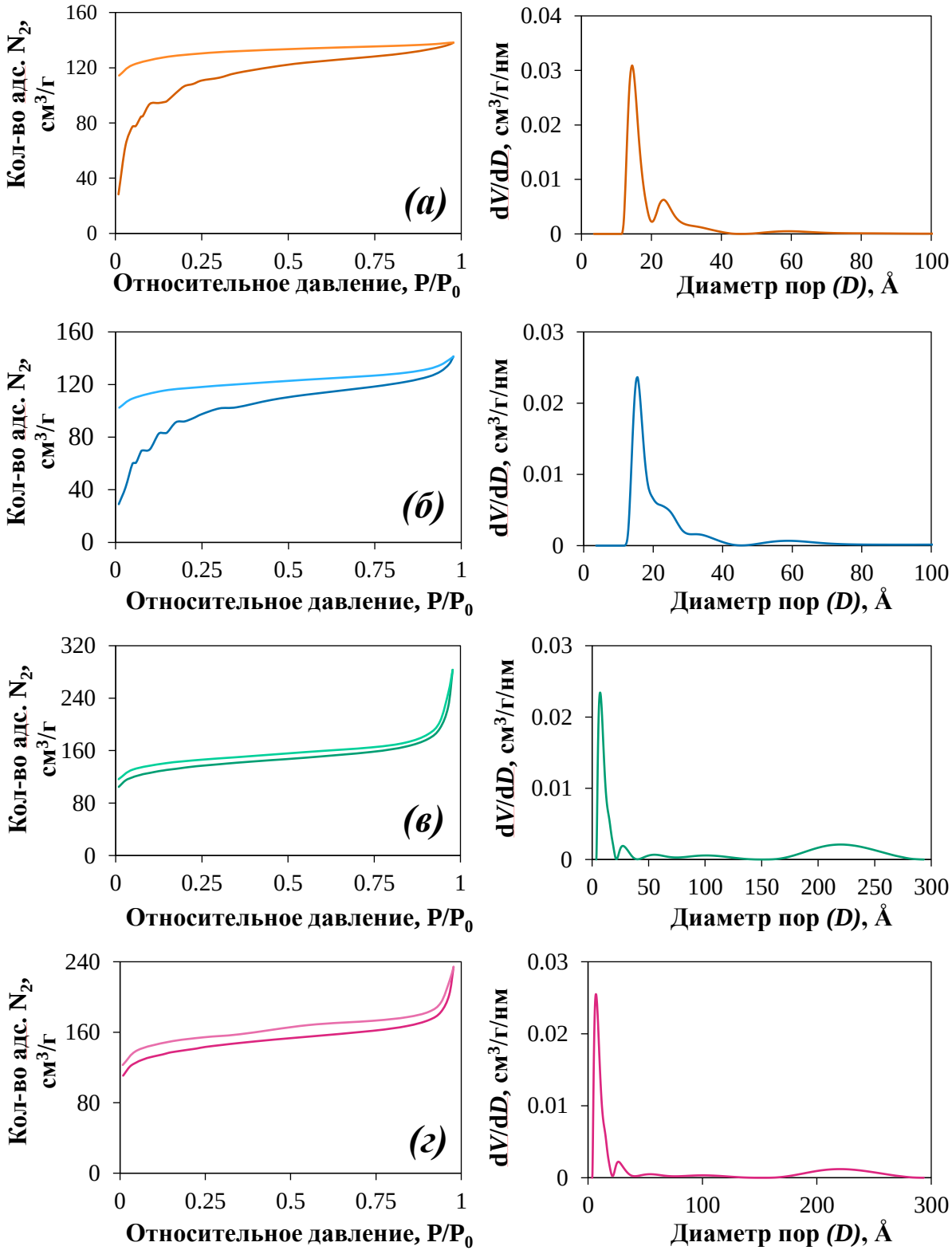


Рисунок 56. Изотермы адсорбции-десорбции азотсодержащих пористых ароматических каркасов (а) *PAF-20-NH₂-пост*, (б) *PAF-30-NH₂-пост*, (в) *PAF-20-NH₂-пре,* (г) *PAF-30-NH₂-пре*.

Значительно отличается форма петли гистерезиса для *пре-* и *пост*-модифицированных материалов. В случае *PAF-20-NH_2-пре* и *PAF-30-NH_2-пре* поглощение азота в области низких относительных давлений более резкое, кривые десорбции и адсорбции практически параллельны и близки друг к другу (рис. 56, в, г), что может быть следствием подхода *пре*-функционализации. Наличие аминогрупп в структуре одного из мономеров, вероятно, способствует дополнительному взаимопроникновению частей каркаса, что подтверждает высокое содержание микропор размером ~8 нм [204,213]. Между тем, довольно высокие значения удельной площади поверхности для данных материалов указывают на сохранение структуры взаимосвязанных пор, которые могут быть довольно быстро заполнены азотом. Также можно видеть, что согласно кривым распределения пор по размерам, *PAF-20-NH_2-пре* и *PAF-30-NH_2-пре* содержат мезопоры со средними размерами 2.6 нм и 3.1 нм, соответственно. Кроме того, *пре*-модифицированные пористые ароматические каркасы значительно поглощают азот в области высоких относительных давлений, начиная с P/P_0 = 0.85–0.9, что указывает на присутствие пор размером более 10 нм. Несмотря на то, что вклад таких пор в общий объем не превышает нескольких процентов, они могут быть впоследствии заняты крупными частицами металла.

Форма изотерм для материалов *PAF-20-NO_2-пре* и *PAF-30-NO_2-пре* повторяет таковую для каркасов *PAF-20-NH_2-пре* и *PAF-30-NH_2-пре* и характеризуется резкими поднятиями изотермы адсорбции в области как низких, так и высоких относительных давлений; также для них характерно присутствие узкой петли гистерезиса (рис. 57, а, в). Данную серию материалов отличают высокие значения удельной площади поверхности (табл. 2, 9–14), что указывает на отсутствие диффузионных ограничений при адсорбции азота ввиду их преимущественно микропористой природы, равномерного распределения нитрогрупп в их структуре и, по всей видимости, еще более интенсивного взаимопроникновения фрагментов каркаса. После дополнительной обработки азотной кислотой форма изотерм остается неизменной, однако наблюдается менее резкое поднятие кривой адсорбции в области высоких относительных значений P/P_0 = 0.85–0.9. При этом, как видно из рис. 57 (б, г), значительно сокращается доля мезопор диаметром 10–25 нм, что может быть связано одновременно как с внедрением функциональных групп в структуру каркасов, так и с их частичным разрушением при нитровании.

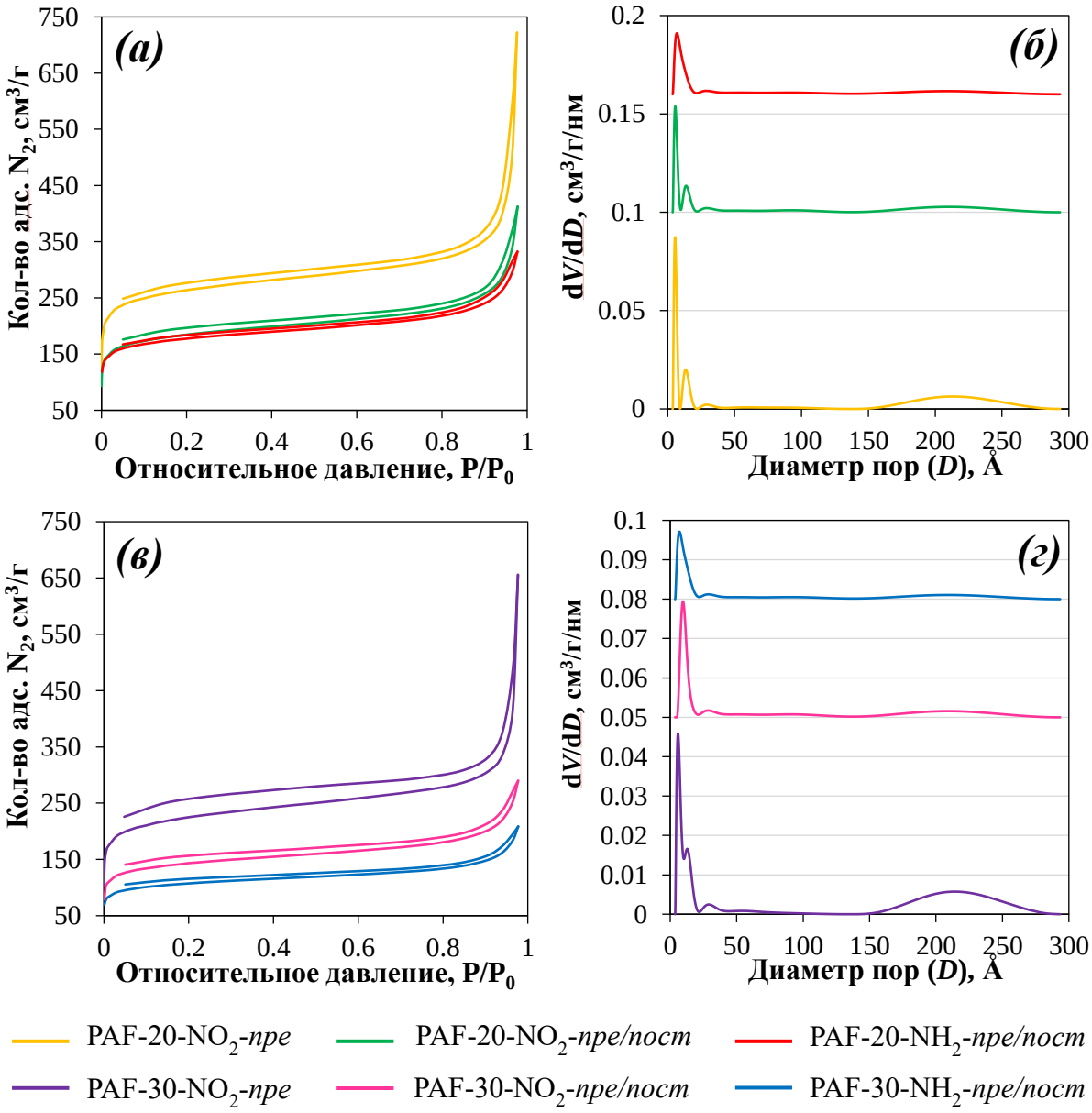


Рисунок 57. Изотермы адсорбции-десорбции (а, в) и распределения пор по размерам (б, г) для азотсодержащих материалов серии *пре-/пост-*.

4.1.2. Синтез материалов, модифицированных диэтаноламинными дендронами

Впервые на основе каркасов *PAF-20* и *PAF-30* по стратегии *пост*-модификации были синтезированы пористые ароматические материалы, модифицированные диэтаноламином. На первой стадии (рис. 58, а) материалы *PAF-20* и *PAF-30* модифицировали хлорметильными группами путем их обработки соляной кислотой и формальдегидом в среде уксусной и фосфорной кислот. Полученные таким образом хлорметелированные каркасы модифицировали диэтаноламином в присутствии йодида калия с образованием материалов PAF-20-$CH_2N(EtOH)_2$ и PAF-30-$CH_2N(EtOH)_2$ (серия *G0-OH*, диэтаноламинные заместители первого поколения) (рис. 58, б). Для получения материалов серии *G1-OH*, содержащих диэтаноламинные заместители

второго поколения, PAF-20-*G0-OH* и PAF-30-*G0-OH* последовательно обрабатывали тионилхлоридом и диэтаноламином (рис. 58, в). Таким образом, была предложена стратегия *пост*-модификации для закрепления дендронов на поверхности пористых ароматических каркасов.

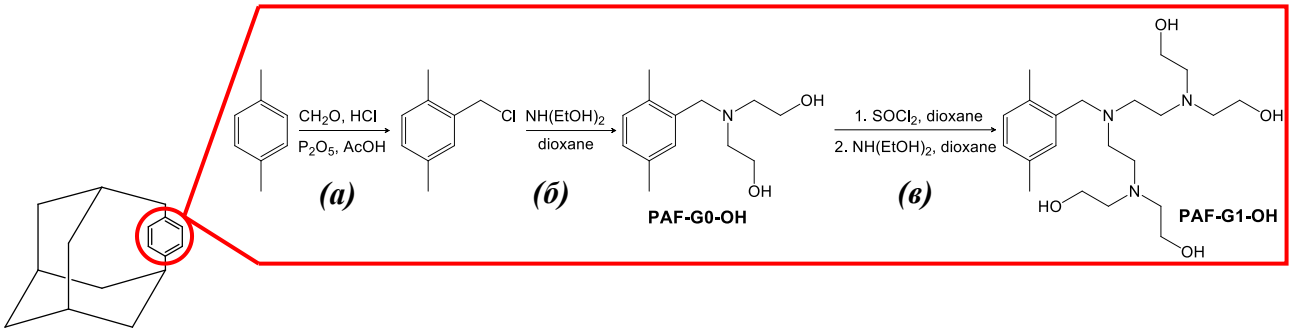


Рисунок 58. Схема синтеза пористых ароматических каркасов серии G0-OH и G1-OH, содержащих фрагменты диэтаноламина.

Полученные каркасы были изучены методами твердотельной ^{13}C ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Подобно аминомодифицированным пористым ароматическим каркасам, синтезированные материалы содержат сигналы при 65 м.д. и 110–150 м.д., относящиеся к четвертичным атомам углерода в узлах тетрафенилметановых фрагментов и к sp^2-гибридизованным атомам углерода ароматических колец, соответственно (Рис. 59).

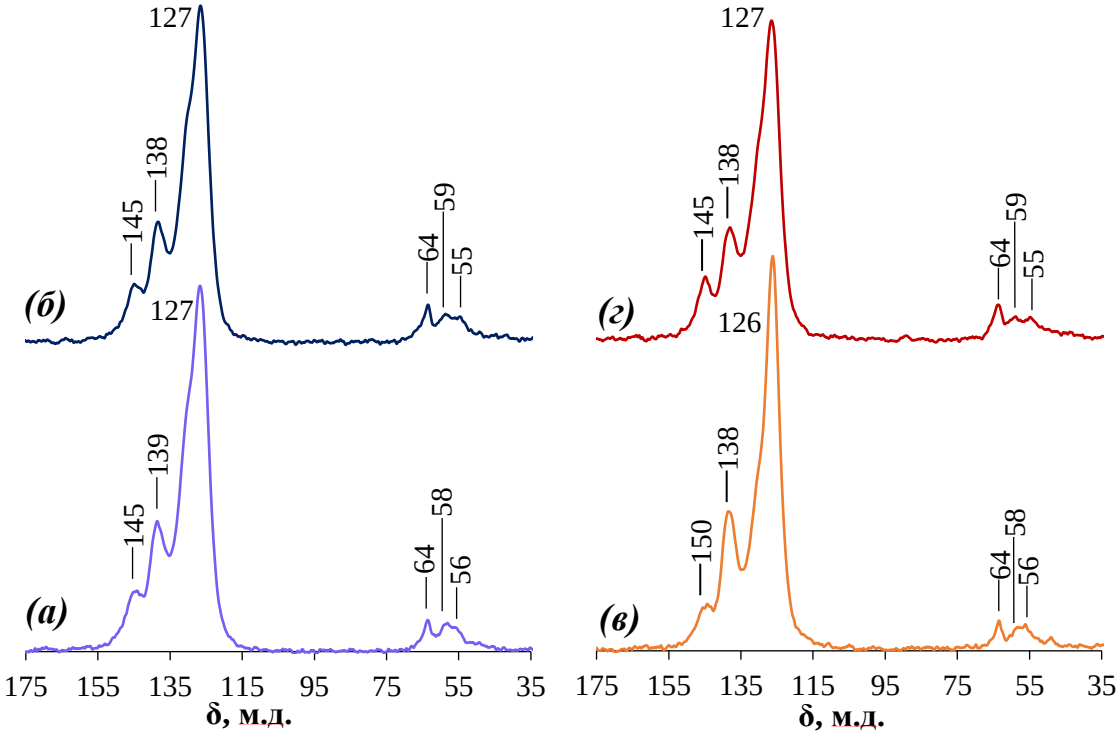


Рисунок 59. Спектры CP-MAS ^{13}C ЯМР материалов (а) *PAF-20-G0-OH* и (б) *PAF-20-G1-OH*, (в) *PAF-30-G0-OH* и (г) *PAF-30-G1-OH*.

После модификации каркасов *PAF-20* и *PAF-30* хлорметильными группами в спектрах появляется относящийся к ним сигнал при 44 м.д. [214,215] Замещение атома хлора на фрагмент диэтаноламина приводит к смещению данного сигнала до 49–50 м.д. и снижению его интенсивности вследствие экранирования аминометильного атома углерода [214]. Также спектры каркасов *PAF-20-G0-OH, PAF-30-G0-OH, PAF-20-G1-OH* и *PAF-30-G1-OH* демонстрируют сигналы в области 56–60 м.д., соответствующие атомам углерода этаноламинных ветвей.

Данные элементного анализа подтверждают наличие азота в структуре всех синтезированных материалов (Табл. 3). Для материалов *PAF-20-G0-OH* и *PAF-30-G0-OH* следует отметить остаточное содержание хлора, которое может быть обусловлено как неполным его замещением на азот, вероятнее всего, ввиду большого объема диэтаноламина, так и его присутствием в виде ионов Cl^-.

Таблица 3. Результаты исследования модифицированных диэтаноламином пористых ароматических каркасов методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного анализа.

№	Материал	Удельная площадь поверхности (S_{BET}), $м^2/г$	Общий объем пор, $см^3/г$	Содержание азота, масс.%	Содержание хлора, масс.%	N/Cl, мольн.
1	PAF-20-CH_2Cl	472	0.26	-	3.0	
2	PAF-30-CH_2Cl	436	0.26	-	3.0	
3	PAF-20-*G0-OH*	29	0.03	1.8	0.9	5.0
4	PAF-30-*G0-OH*	61	0.05	1.7	1.2	3.6
5	PAF-20-*G1-OH*	5	0.001	1.9	2.4	2.0
6	PAF-30-*G1-OH*	38	0.007	2.2	3.3	1.7

Последующее наращивание поколения дендронов не привело к увеличению содержания азота (табл. 3), ни интенсивности сигналов, соответствующих фрагментам –N–CH_2–CH_2–N– и –N–CH_2–CH_2–OH (рис. 59, в и г). Повышенное содержание хлора можно объяснить при этом как неполным замещением концевых атомов Cl на диэтаноламин после стадии хлорирования, так и наличием остаточного хлора в виде ионов $Cl^–$, уравновешивающих положительно заряженные в результате реакции замещения фрагменты $[R_3NH]^+$.

Внедрение полиэтаноламинных дендронов в структуру PAF приводит к резкому снижению значений удельной площади поверхности с каждым новым поколением (табл. 3, 3–6), что типично для дендримерсодержащих гибридных материалов, полученных методом *пост*-модификации [216]. При этом вид изотерм хлорметилированных пористых ароматических каркасов практически идентичен таковому для исходных материалов *PAF-20* и *PAF-30* (рис. 49) и выражается в резком поглощении газообразного азота при низком относительном давлении

(P/P_0 < 0.05), наличии петли гистерезиса и постепенном поднятии изотермы адсорбции без выхода на плато; аналогичен и вид распределений пор по размерам (рис. 60). Таким образом, -CH_2Cl группы заполняют поры, но не блокируют их полностью, коренного изменения структуры каркаса не происходит.

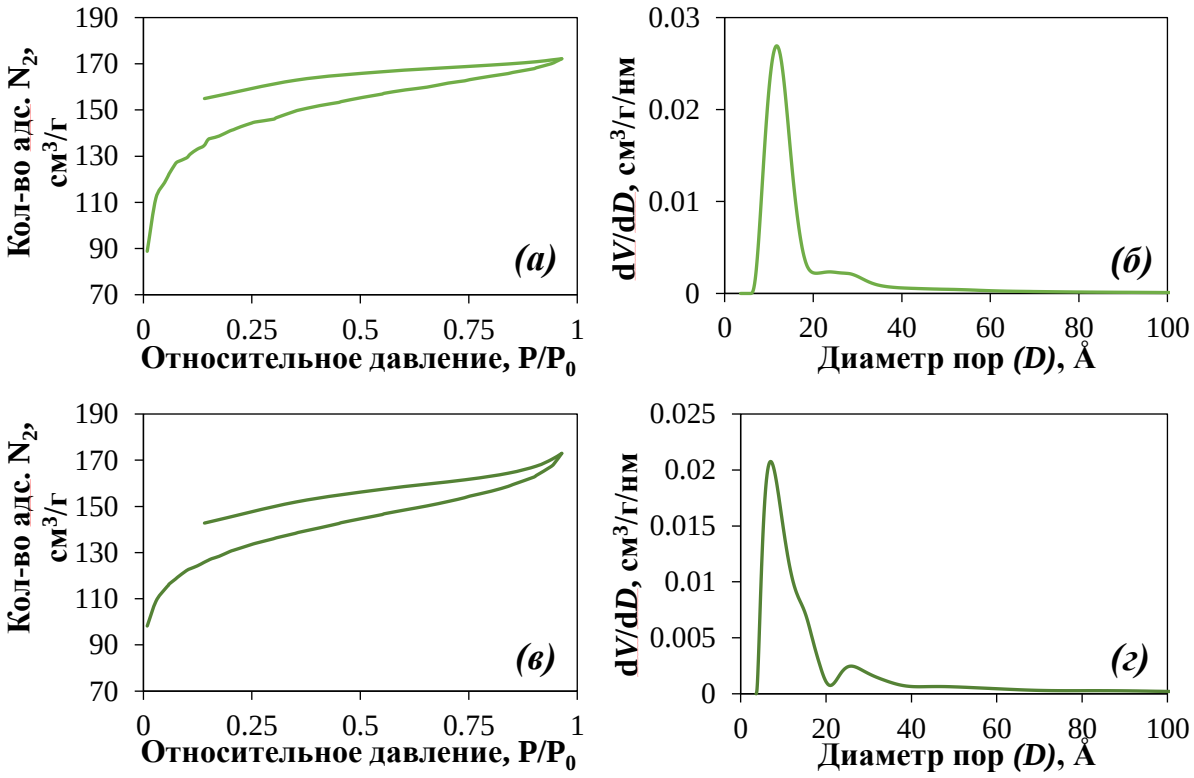


Рисунок 60. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для пористых ароматических каркасов PAF-20-CH_2Cl (а, б) и PAF-30-CH_2Cl (в, г).

Характер петель гистерезиса для материалов серии *G0-OH* и *G1-OH* значительно отличается и подобен таковому для каркасов *PAF-20-NH_2-пост* и *PAF-30-NH_2-пост*. В частности, кривые десорбции азота для материалов серии *G0-OH* более пологие, чем для исходных немодифицированных и хлорметилированных каркасов (рис. 61). Подобная форма может быть обусловлена затруднением десорбции молекул азота ввиду блокировки пор, причем для материала *PAF-20-G0-OH*, характеризующегося меньшей длиной линкера между углеродными узлами каркаса, этот эффект более выражен и проявляется в более широкой петле гистерезиса.

Для *G1-OH*-материалов кривые адсорбции и десорбции азота практически совпадают (рис. 61, б и г), что в отличие от *пре*-модифицированных амино- и нитрогруппами материалов может указывать на полную блокировку пор каркаса после наращивания поколения дендронов за счет присоединения диэтаноламина.

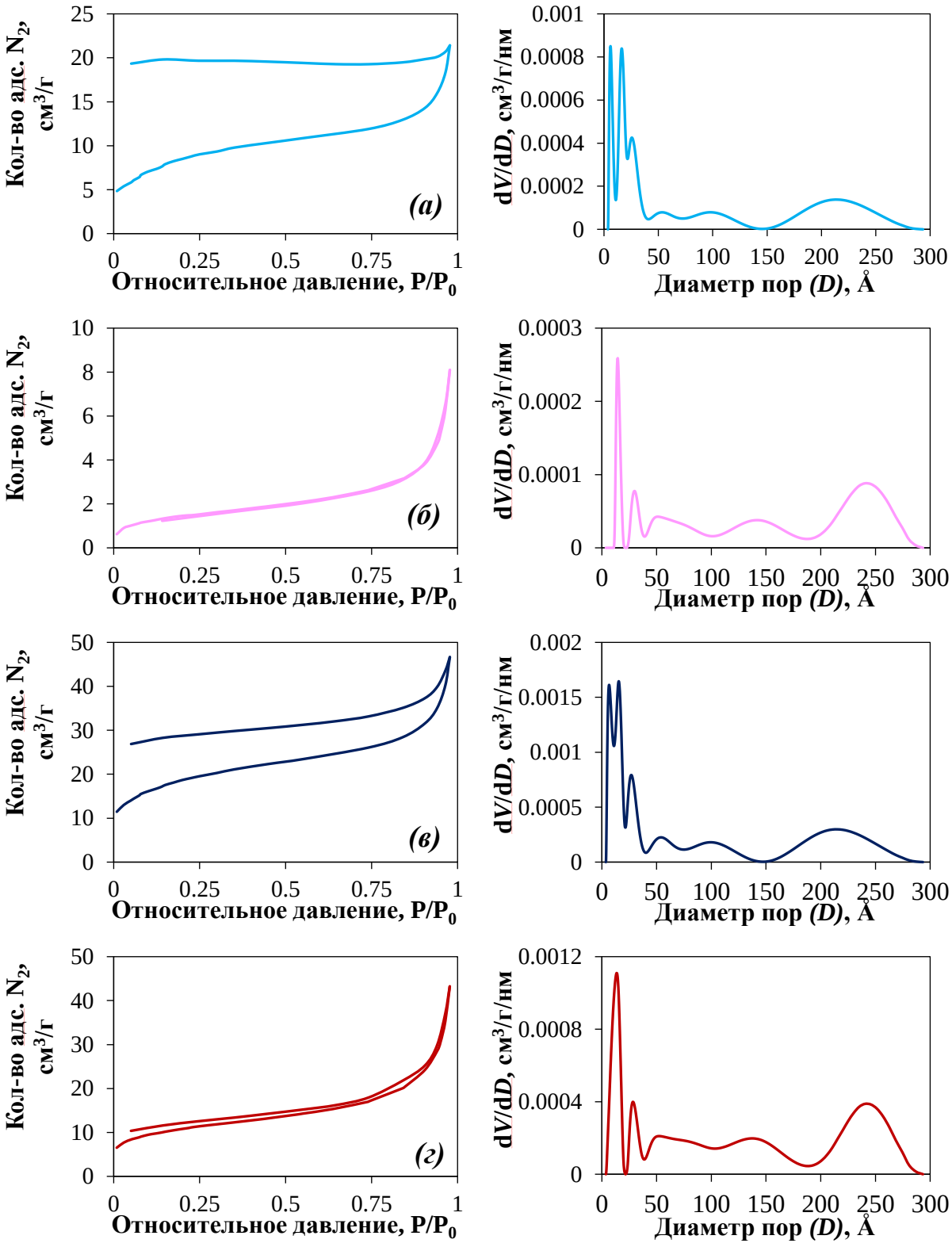


Рисунок 61. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для пористых ароматических каркасов, модифицированных диэтаноламинными дендронами: (а) *PAF-20-G0-OH*, (б) *PAF-20-G1-OH*, (в) *PAF-30-G0-OH*, (г) *PAF-30-G1-OH*.

Об этом же свидетельствует крайне малое поднятие в области низких относительных давлений ($P/P_0 < 0.05$), указывающее на почти полное отсутствие микропор в структуре каркасов. Резкое поднятие кривых сорбции и десорбции в областях давлений $P/P_0 = 0.8–0.9$ для материалов

серий *G0-OH* и *G1-OH* может быть связано как с наличием мезопор размером более 10 нм в структуре материалов, так и с заполнением пространства между фрагментами каркасов.

Кривые распределения пор по размерам для каркасов серий *G0-OH* и *G1-OH* приобретают принципиально иную форму по сравнению как с исходными и хлорметилированными материалами, так и с аминомодифицированными (рис. 61). Значительно возрастает доля мезопор размером более 5 нм, нарушается относительная равномерность распределения. В совокупности, это указывает на значительные изменения в структуре каркасов вследствие модификации полиэтаноламинными дендронами.

4.2. Синтез палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов

Внедрение наночастиц палладия в структуру PAF осуществляли путем пропитки синтезированных азотсодержащих материалов раствором ацетата палладия необходимой концентрации с последующим восстановлением боргидридом натрия (рис. 62).

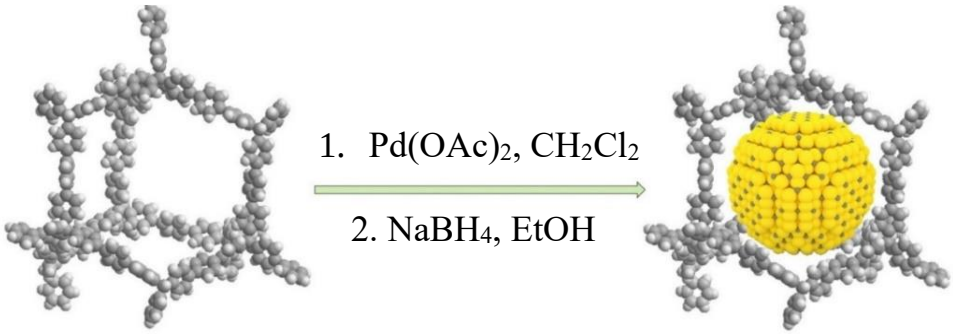


Рисунок 62. Схема синтеза палладиевых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.

Все полученные катализаторы были охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС, содержание палладия в образцах определяли методом ИСП-АЭС (табл. 4). Согласно данным ПЭМ, образец Pd–PAF-30, не содержащий дополнительных функциональных групп, характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам (рис. 63) с максимумами 2.4 нм и 11.1 нм. Наблюдаемое бимодальное распределение может быть результатом ограниченной диффузии раствора ацетата палладия в поры PAF-30; как следствие, часть металла после восстановления оказывается на поверхности носителя, где отсутствие пространственных ограничений структуры каркаса приводит к агломерации частиц.

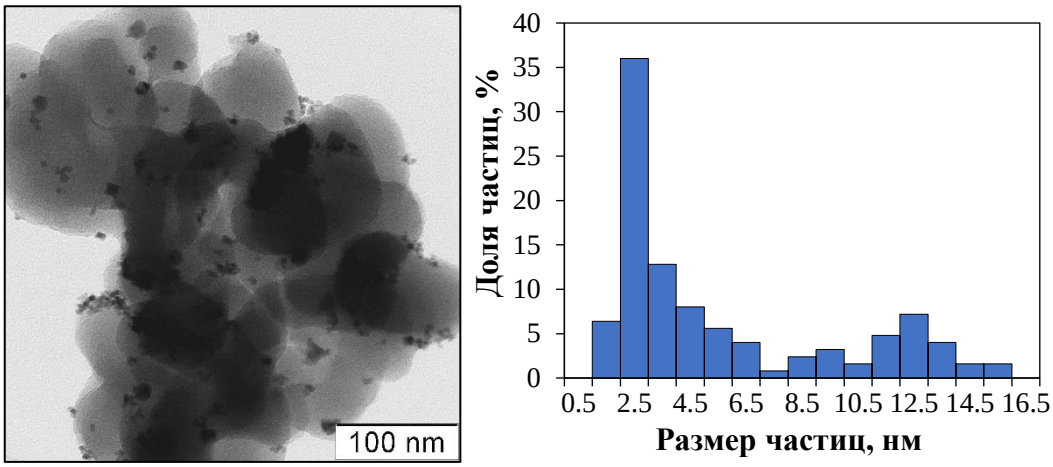


Рисунок 63. Данные просвечивающей электронной микроскопии для катализатора Pd–PAF-30.

Функционализация материалов аминогруппами, благодаря возможности комплексообразования, приводит к более глубокому проникновению $Pd(OAc)_2$ в поры носителя и, как следствие, более равномерному распределению частиц по размерам (рис. 64–66). Так, распределение частиц палладия по размерам в Pd–PAF-20-NH_2-*пост* и Pd–PAF-30-NH_2-*пост* близко к нормальному с максимумами 2.9 нм и 3.5 нм, соответственно. Катализаторы Pd–PAF-20-NH_2-*пре* и Pd–PAF-30-NH_2-*пре* характеризуются более широким распределением частиц по размерам с максимумами 2.6 нм и 4.2 нм, соответственно. При этом наличие крупных частиц, особенно заметное для образца Pd–PAF-30-NH_2-*пре* (рис. 64, г), может быть связано как с присутствием крупных пор в структуре носителя, так и с повышенным содержанием металла (7.5% и 6.4% для Pd–PAF-20-NH_2-*пре* и Pd–PAF-30-NH_2-*пре*, соответственно), обусловленным примесями остаточного палладия после реакции кросс-сочетания.

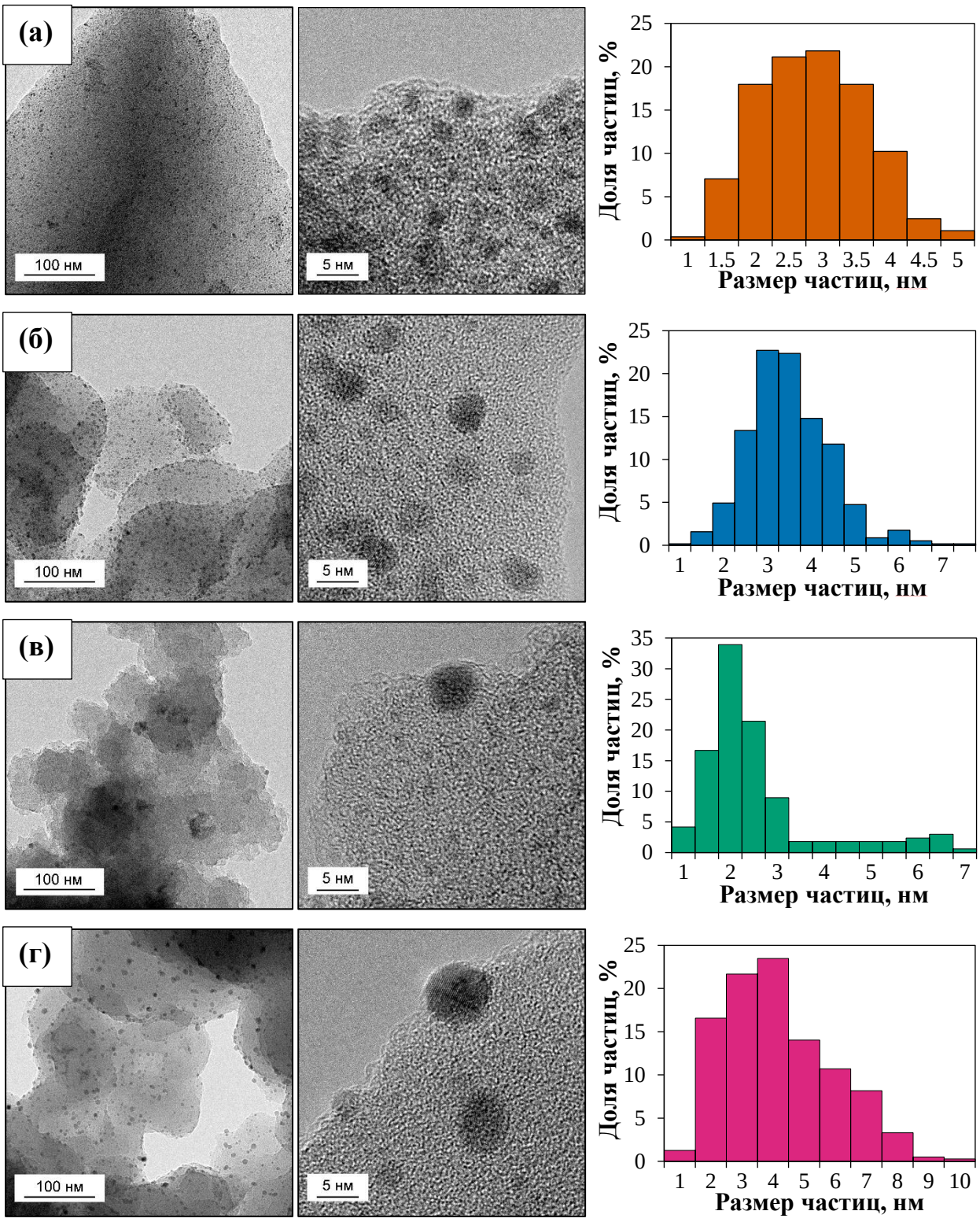


Рисунок 64. Данные просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов (а) *Pd–PAF-20-NH₂-пост*, (б) *Pd–PAF-30-NH₂-пост*, (в) *Pd–PAF-20-NH₂-пре*, (г) *Pd–PAF-30-NH₂-пре.*

На основе материалов серии *-пре/пост* были получены катализаторы с наименьшим средним размером частиц – 2 нм (рис. 65, 66). Это обусловлено, с одной стороны, преобладанием в структуре носителей PAF-20-NH_2-*пре/пост* и PAF-30-NH_2-*пре/пост* микропор, а с другой

стороны, высоким отношением N/Pd (табл. 4), что в совокупности препятствует образованию крупных частиц.

На примере катализаторов серии *-пре/пост* было показано, что концентрация используемого для пропитки раствора ацетата палладия (II) существенно влияет на распределение частиц по размерам в катализаторах. Так, при использовании более концентрированного раствора (5 мМ) для катализаторов 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост* и 5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* возрастает доля частиц до 1–2 нм; одновременно на поверхности катализатора образуются частицы размером 4–6 нм (рис. 65, а, б).

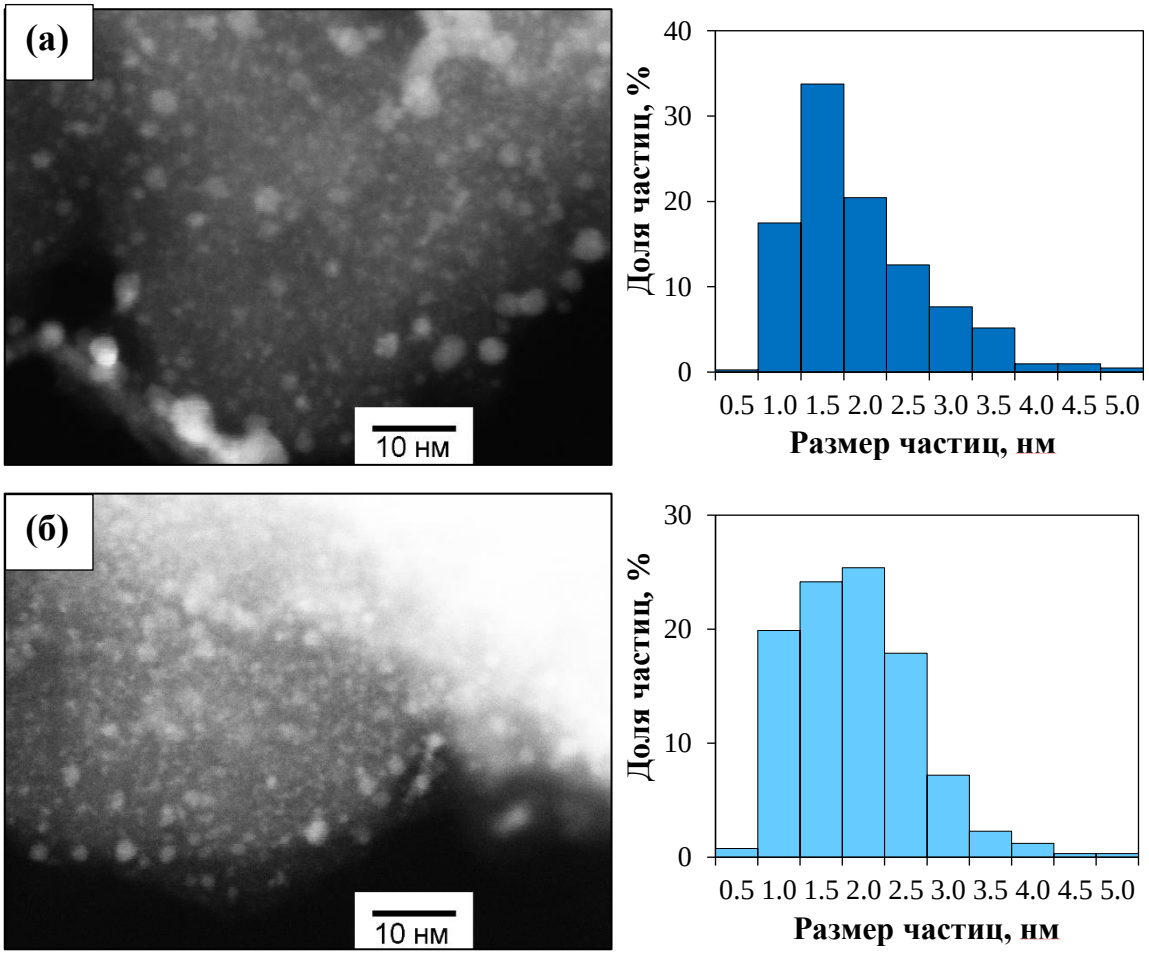


Рисунок 65. Данные просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов (а) 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, (б) 5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост*.

При использовании менее концентрированного раствора (2 мМ) для катализаторов 2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост* и 2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* распределение частиц близко к нормальному с максимумами 2.0 нм и 2.1 нм, соответственно (рис. 66, а, б). Таким образом, при использовании более концентрированного раствора наблюдали большую глубину проникновения ионов палладия в структуру каркасов, но при этом возрастала и доля частиц на поверхности носителя.

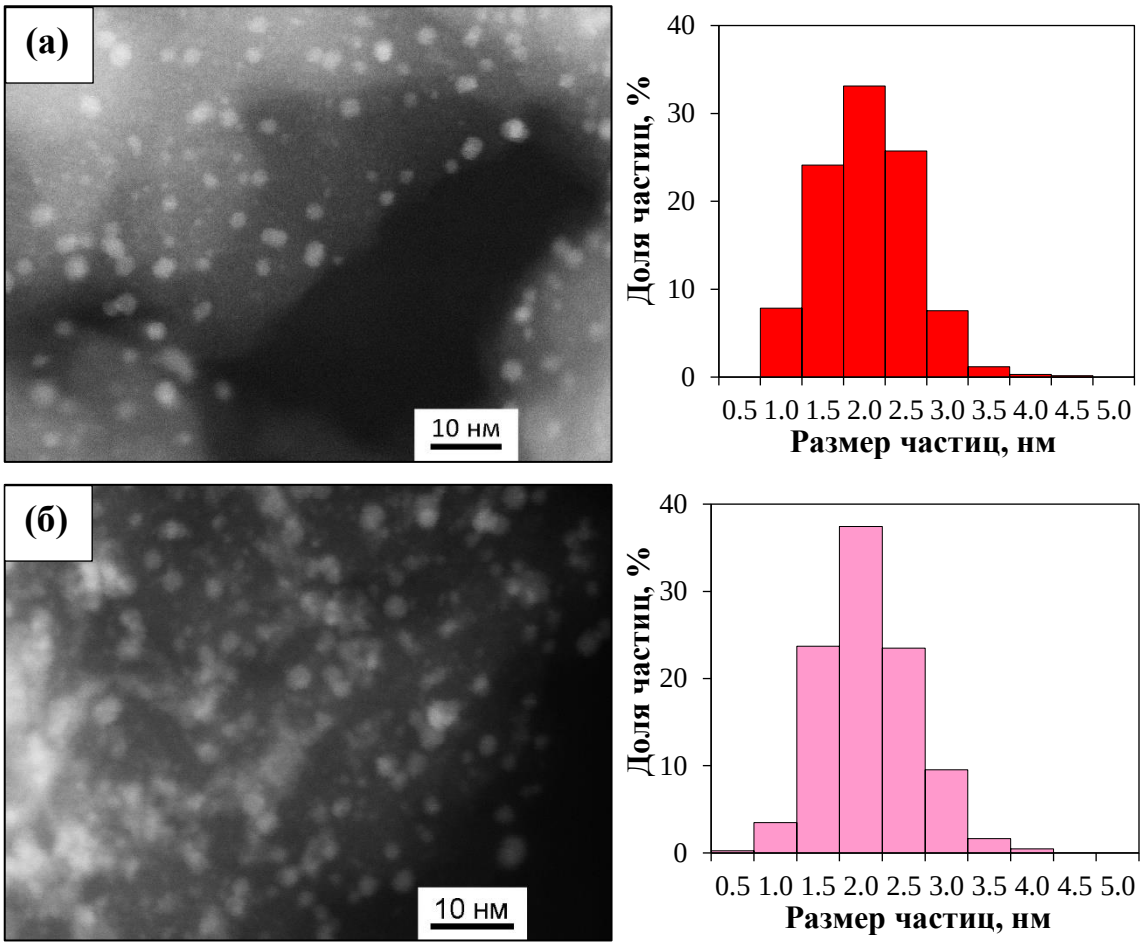


Рисунок 66. Данные просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов (а) 2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, (б) 2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост.*

Для катализаторов *Pd–PAF-20-G0-OH* и *Pd–PAF-30-G0-OH* на основе пористых ароматических каркасов, модифицированных диэтаноламинными дендронами 0-го поколения, можно отметить равномерное распределение частиц по размеру; средние размеры частиц составляли при этом 2.6 нм и 3.0 нм, соответственно (рис. 67, а и б). Увеличение поколения дендронов приводило к образованию более крупных частиц (6.3 нм для *Pd–PAF-20-G1-OH* и 8.5 нм для *Pd–PAF-30-G1-OH*), что может быть связано как с неравномерным распределением дендронов в структуре PAF и последующим же неравномерным ростом нового поколения, так и с ограниченной диффузией раствора ацетата палладия (рис. 67, в и г).

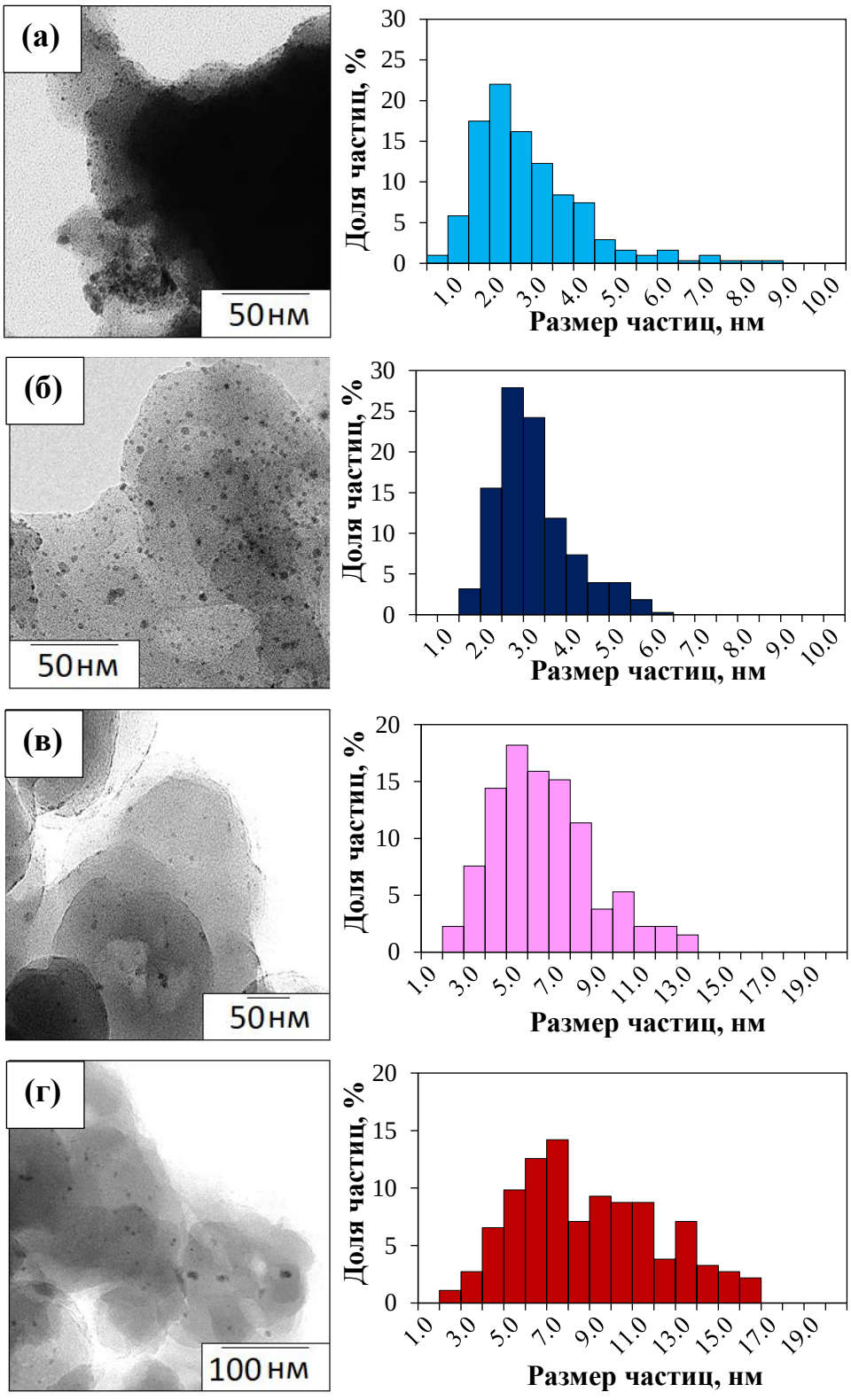


Рисунок 67. Данные просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов (а) *Pd–PAF-20-G0-OH*, (б) *Pd–PAF-30-G0-OH*, (в) *Pd–PAF-20-G1-OH*, (г) *Pd–PAF-30-G1-OH.*

В спектрах РФЭС синтезированных катализаторов можно выделить два основных валентных состояния Pd, одно из которых соответствует Pd^0, а второе – Pd^{2+} (табл. 4, рис. 68–70) [35,217]. Наличие фазы Pd^{2+} может быть обусловлено неполным восстановлением ацетата

палладия [218,219], частичным окислением металла при хранении на воздухе [220,221], а также координационным взаимодействием наночастиц палладия с азотсодержащими группами носителя [38,222].

Таблица 4. Физико-химические характеристики Pd-катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.

№	Катализатор	$\omega_{(Pd)}$, масс.%	Средний размер, нм	N/Pd (мольн.)	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-*пост*	3.2	2.9±0.8	14.2	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-*пост*	5.0	3.5±1.0	10.6	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-*пре*	7.5	2.6±1.4	6.1	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-*пре*	6.4	4.2±1.7	6.0	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-*n/n*	1.7	2.0±0.6	22.7	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-*n/n*	1.8	2.0±0.5	24.8	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-*n/n*	1.8	1.9±0.8	21.5	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-*n/n*	2.4	1.9±0.8	18.6	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	5.7	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	12.9	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	24.0	24% Pd^0: 335.5 $3d_{5/2}$, 340.7 $3d_{3/2}$ 76% Pd^{2+}: 337.0 $3d_{5/2}$, 342.3 $3d_{3/2}$
13	Pd–PAF-30-*G1-OH*	1.8	8.5±3.3	9.3	68% Pd^0: 336.2 $3d_{5/2}$, 341.5 $3d_{3/2}$ 32% Pd^{2+}: 337.8 $3d_{5/2}$, 343.3 $3d_{3/2}$

Дополнительную информацию о структуре катализаторов и координации частиц палладия аминогруппами дают РФЭС спектры N 1s. В спектрах всех катализаторов *пост*- и *пре*-серии присутствуют два основных пика с максимумами при 399.2 эВ и 399.6–400.4 эВ (рис. 68, табл. 5). Из них первый характерен для атомов азота в нейтральных аминогруппах [223,224]; второй, с чуть более высокой энергией связывания, демонстрирующей смещение электронной плотности от азота, соответствует аминогруппам, координированным по атомам Pd на поверхности наночастиц [142] и, таким образом, непосредственно принимающим участие в стабилизации последних. Кроме того, в спектрах катализаторов на основе материалов PAF-20-NH_2-*пост*, PAF-20-NH_2-*пре* и PAF-30-NH_2-*пре* можно видеть небольшой сигнал с энергией связывания 405.6–

405.9 эВ (рис. 68, а, в и г), соответствующий нитрогруппам, что свидетельствует о неполном их восстановлении при обработке хлоридом олова (II).

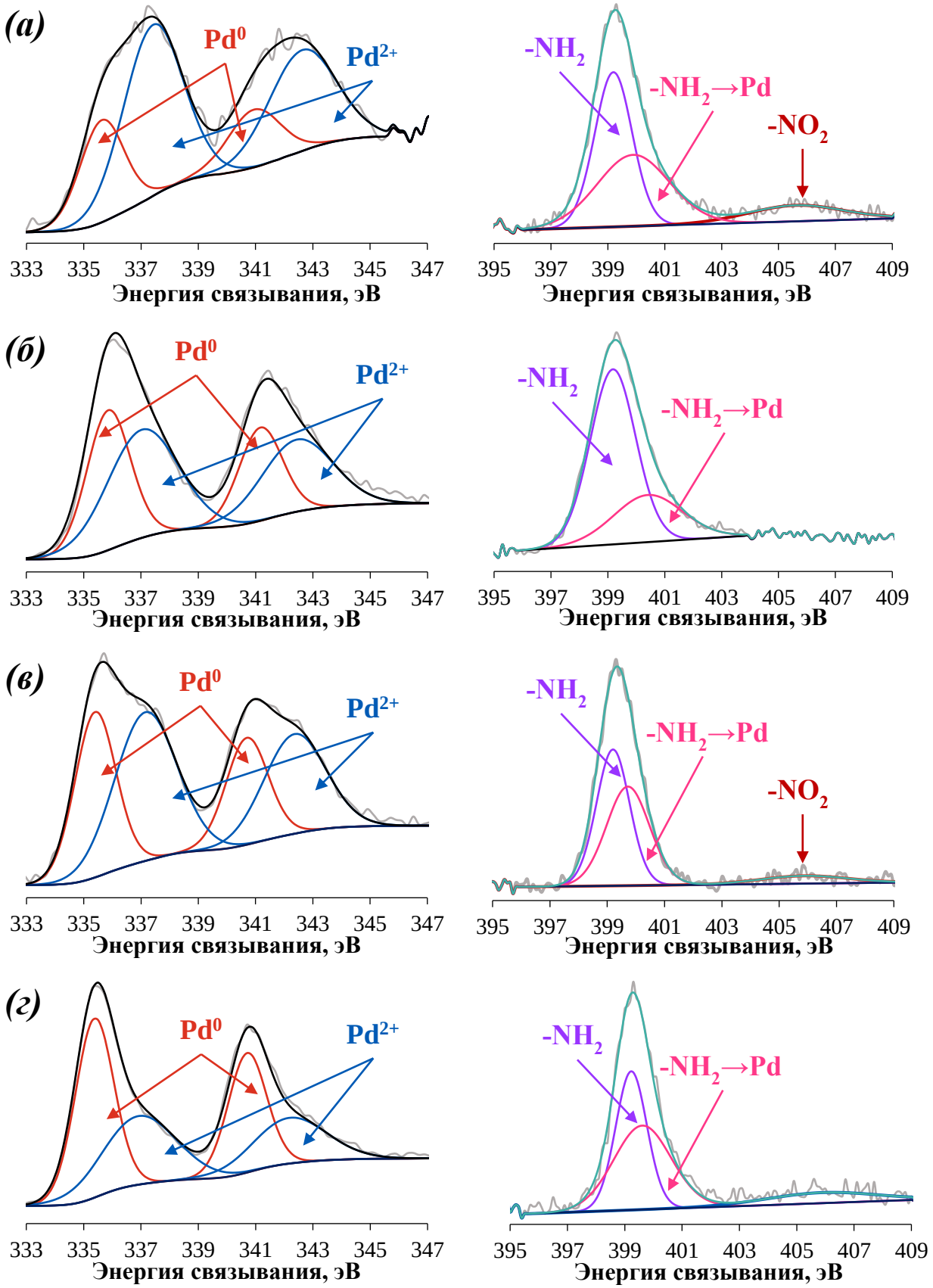


Рисунок 68. Спектры РФЭС Pd 3d и N 1s для катализаторов (а) Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, (б) Pd–PAF-30-NH_2-*пост*, (в) Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, (г) Pd–PAF-30-NH_2-*пре*.

Таблица 5. Параметры компонентов линии N 1s для Pd-катализаторов серии *–пост* и *–пре*.

Катализатор	Параметр	RNH_2	$RNH_2 \rightarrow Pd$	RNO_2
Pd–PAF-20-NH_2-*пост*	Энергия связывания, эВ	399.2	399.9	405.6
	Содержание, %	47	41	12
Pd–PAF-30-NH_2-*пост*	Энергия связывания, эВ	399.2	400.4	-
	Содержание, %	71	29	
Pd–PAF-20-NH_2-*пре*	Энергия связывания, эВ	399.2	399.7	405.9
	Содержание, %	48	45	7
Pd–PAF-30-NH_2-*пре*	Энергия связывания, эВ	399.2	399.6	405.9
	Содержание, %	42	47	11

Согласно данным РФЭС, представленным в таблице 6, катализаторы *пост*- и *пре*-серий не содержат следов бора или брома, что свидетельствует о полноте протекания реакции кросс-сочетания. Между тем, для них отмечали присутствие фосфора от трифенилфосфина, используемого в синтезе носителей в качестве лиганда, а для катализаторов Pd–PAF-20-NH_2-*пост* и Pd–PAF-30-NH_2-*пост* – олова, остающегося после стадии восстановления нитрогрупп хлоридом олова (II).

Таблица 6. Концентрации элементов в приповерхностом слое Pd-катализаторов серии *–пост* и *–пре*.

Катализатор	C, ат.%	O, ат.%	N, ат.%	P, ат.%	Sn, ат.%	Pd, ат.%
Pd–PAF-20-NH_2-*пост*	85.7	7.4	5.9	0.5	0.1	0.4
Pd–PAF-30-NH_2-*пост*	80.1	10.3	7.6	0.4	0.3	1.3
Pd–PAF-20-NH_2-*пре*	82.4	7.2	7.9	0.6	-	1.9
Pd–PAF-30-NH_2-*пре*	79.6	10.8	6.1	0.3	-	3.2

Спектры N 1s всех катализаторов серии *пре-/пост*- характеризуются наличием только одной линии для аминогрупп в диапазоне энергий связывания 399.6–399.9 эВ, указывающей на смещение электронной плотности от азота к палладию (рис. 69, табл. 7). Согласно этим данным, все аминогруппы участвуют в стабилизации частиц, между тем, энергия связывания Pd $3d_{5/2}$ для данных систем лежит в диапазоне 335.6–335.9 эВ, что может говорить о том, что эффекта аминогрупп оказывается недостаточно для полной стабилизации малых частиц (<2 нм), которыми характеризуется данная серия катализаторов [225].

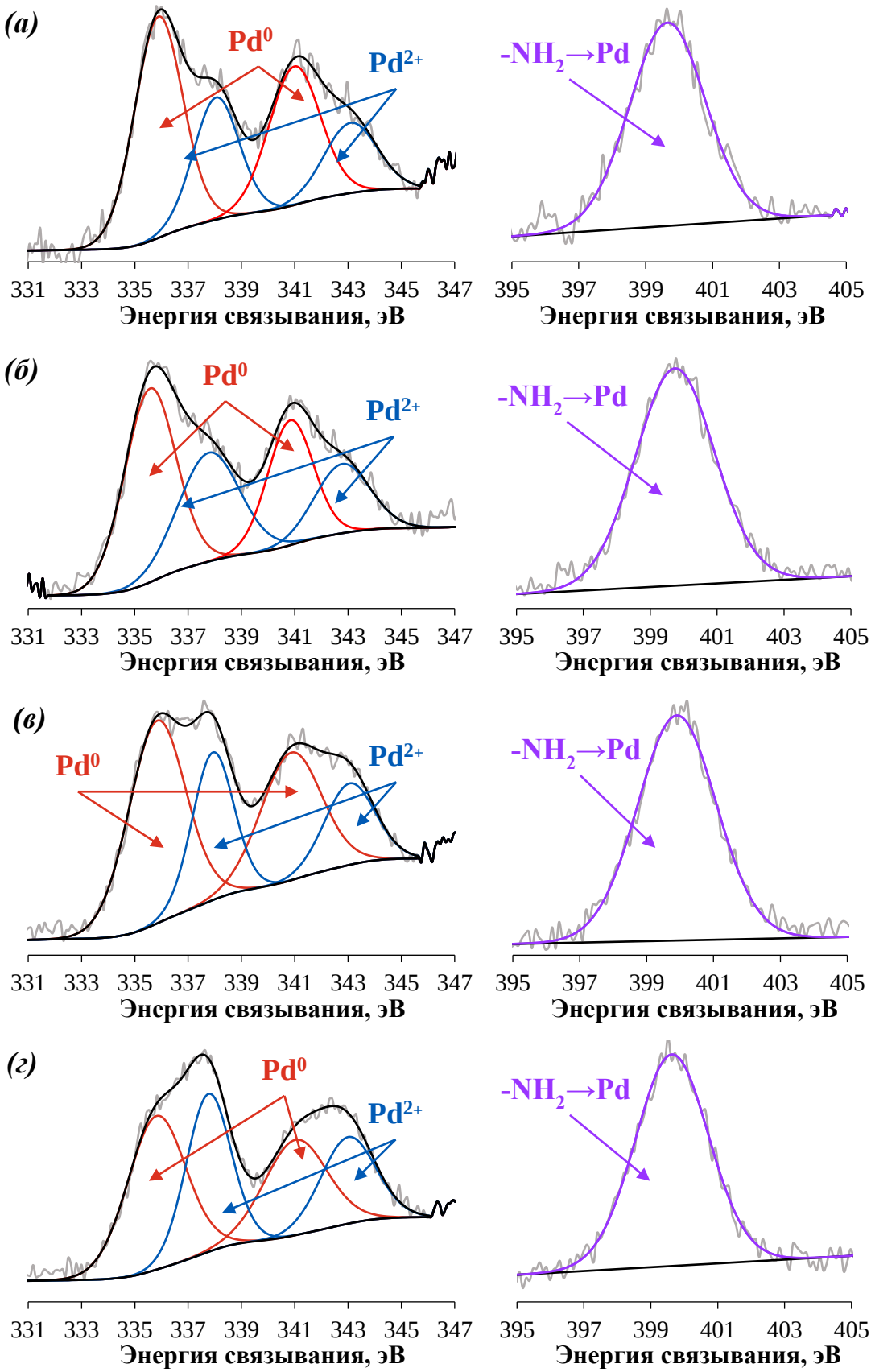


Рисунок 69. Спектры РФЭС Pd 3d и N 1s для катализаторов (а) 2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, (б) 2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост*, (в) 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, (г) 5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост*.

Таблица 7. Параметры компонентов линии N 1s для Pd-катализаторов серии *–пре/пост*.

Катализатор	Параметр	$RNH_2 \rightarrow Pd$
2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*	Энергия связывания, эВ	399.7
	Содержание, %	100
2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост*	Энергия связывания, эВ	399.7
	Содержание, %	100
5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*	Энергия связывания, эВ	399.9
	Содержание, %	100
5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост*	Энергия связывания, эВ	399.6
	Содержание, %	100

В спектрах N 1s катализаторов серий *G0-OH* и *G1-OH* помимо основных валентных состояний, соответствующих атомам азота в нейтральных аминогруппах (399.0–399.5 эВ) и аминогруппах со смещением электронной плотности $R_3N \rightarrow Pd$ (400.0–400.8 эВ); можно также наблюдать пик с максимумом 401.9–402.0 эВ, характерный для протонированных атомов азота (табл. 8, рис. 70) [224]. Следует отметить, что подобное поведение типично для материалов, содержащих в своей структуре фрагменты полиаминных дендримеров [76]. При стабилизации наночастиц металлов столь высокая энергия связывания может быть еще и следствием полной передачи избыточной электронной плотности на палладий: $R_3N^{\delta+} \rightarrow Pd^0$.

Таблица 8. Параметры компонентов линии N 1s для Pd-катализаторов серии *G0-OH* и *G1-OH*.

Катализатор	Параметр	R_3N	$R_3N \rightarrow Pd$	R_3N^+H
Pd–PAF-20-*G0-OH*	Энергия связывания, эВ	399.0	400.0	401.9
	Содержание, %	22	45	33
Pd–PAF-30-*G0-OH*	Энергия связывания, эВ	399.0	400.1	401.9
	Содержание, %	33	46	21
Pd–PAF-20-*G1-OH*	Энергия связывания, эВ	399.2	400.5	402.0
	Содержание, %	65	7	28
Pd–PAF-30-*G1-OH*	Энергия связывания, эВ	399.5	400.8	402.0
	Содержание, %	67	6	27

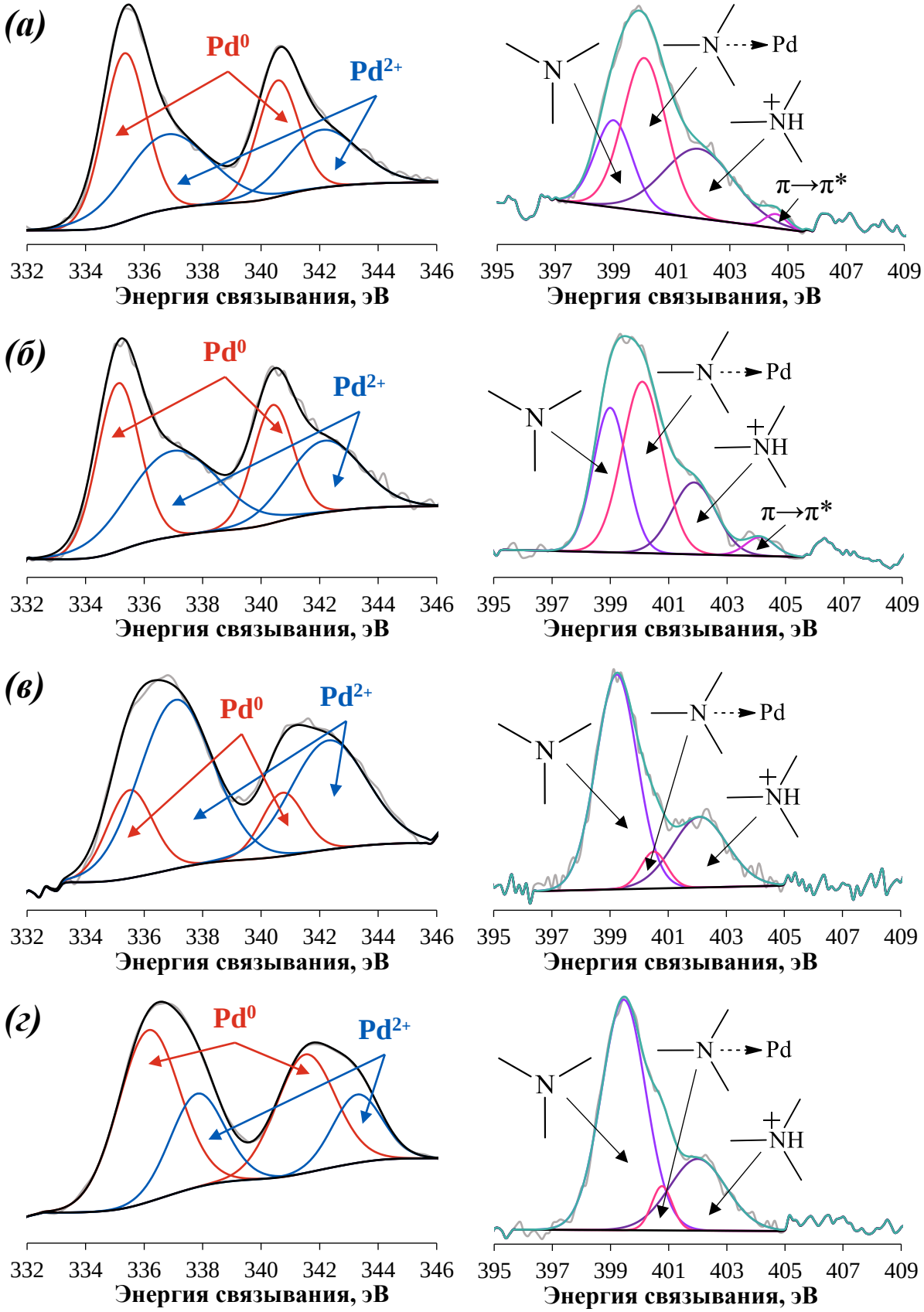


Рисунок 70. Спектры РФЭС Pd 3d и N 1s для катализаторов (а) *Pd–PAF-20-G0-OH*, (б) *Pd–PAF-30-G0-OH*, (в) *Pd–PAF-20-G1-OH*, (г) *Pd–PAF-30-G1-OH*.

В составе катализаторов серии *G0-OH* и *G1-OH* также не было обнаружено следов бора и брома (табл. 9). В материалах серии *G1-OH* содержание азота выше, а кислорода – ниже, чем в материалах серии *G0-OH*, что указывает на протекание реакции замещения гидроксильных групп. Содержание хлора в материалах серии *G1-OH* превышает таковое для катализаторов серии *G0-OH*, что обусловлено неполным замещением хлора на диэтаноламин на последней стадии синтеза.

Таблица 9. Концентрации элементов в приповерхностном слое Pd-катализаторов серии *G0-OH* и *G1-OH*.

Катализатор	C, ат.%	O, ат.%	N, ат.%	Pd, ат.%	Cl, ат.%
Pd–PAF-20-*G0-OH*	82.2	13.3	1.5	2.8	0.1
Pd–PAF-30-*G0-OH*	85.6	11.2	1.7	1.3	0.2
Pd–PAF-20-*G1-OH*	87.9	6.8	3.4	0.3	0.6
Pd–PAF-30-*G1-OH*	87.0	9.2	3.0	0.3	0.5

4.3. Гидрирование ацетиленовых и диеновых субстратов с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидрировании непредельных соединений ацетиленового и диенового ряда. Данный процесс широко используется как в нефтехимии, так и в тонком органическом синтезе. Это критически значимый способ очистки олефинового сырья, используемого далее для синтеза полимеров и функционализированных ароматических соединений [1,226,227]. Важную роль селективное гидрирование играет и в тонком органическом синтезе, где является, например, ключевой стадией синтеза витаминов E, K и β-каротина [5].

В качестве модельных субстратов были использованы: октин-1, фенилацетилен и гексин-1 (представители терминальных алкинов), октин-4 (алкин с тройной C≡C связью внутри углеродной цепи), а также изопрен и 2,5-диметилгексадиен-2,4 (сопряженные диены) (рис. 71).

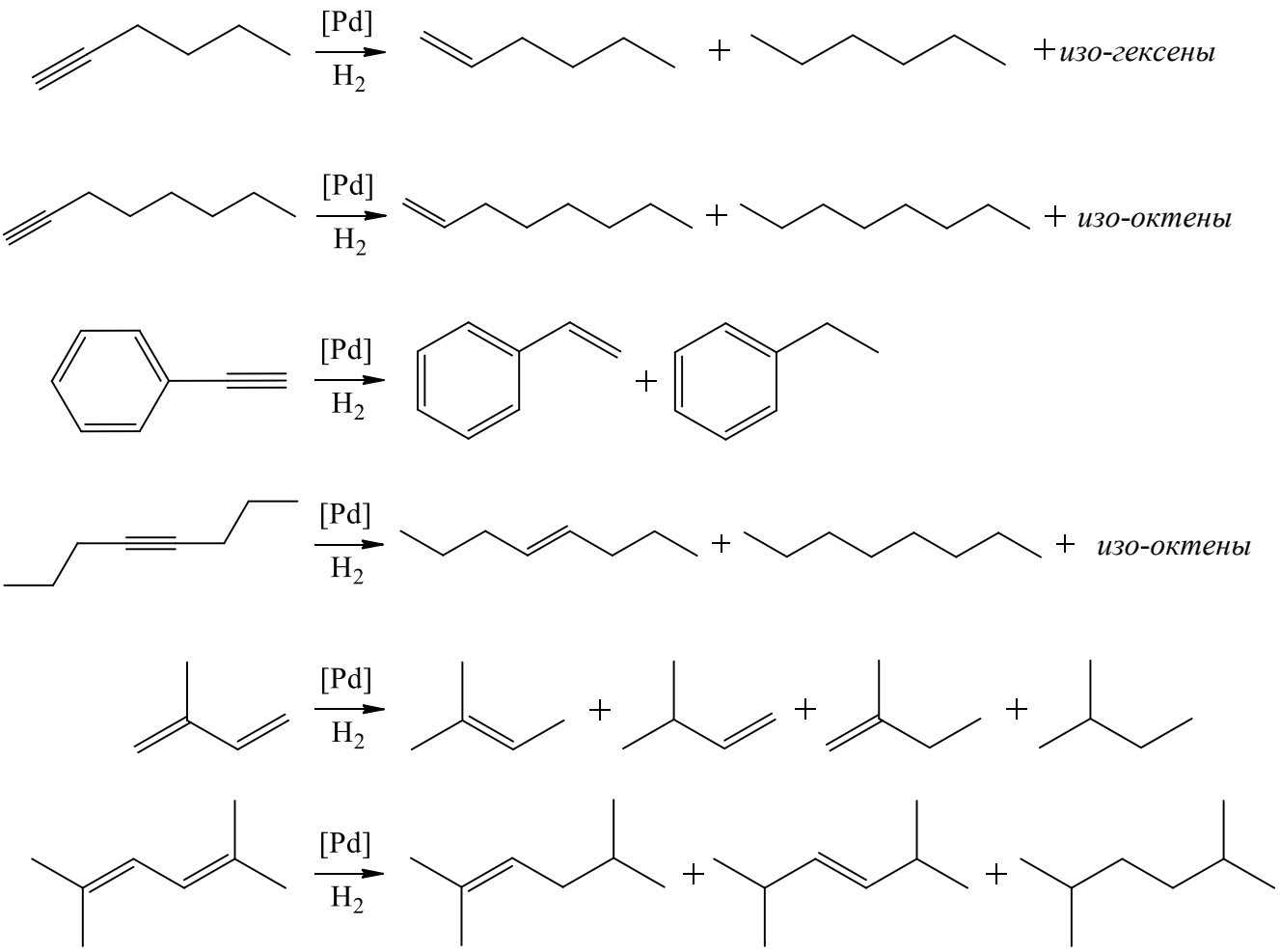


Рисунок 71. Возможные продукты гидрирования использованных в работе модельных субстратов.

Образование алкана возможно не только последовательным путем, но и параллельным [44]. Формирование тех или иных продуктов зависит от образования определенных интермедиатов на поверхности металла. При исследовании гидрирования ацетилена рядом физико-химических методов анализа были установлены возможные адсорбированные частицы, участвующие в реакции (рис. 72) [33].

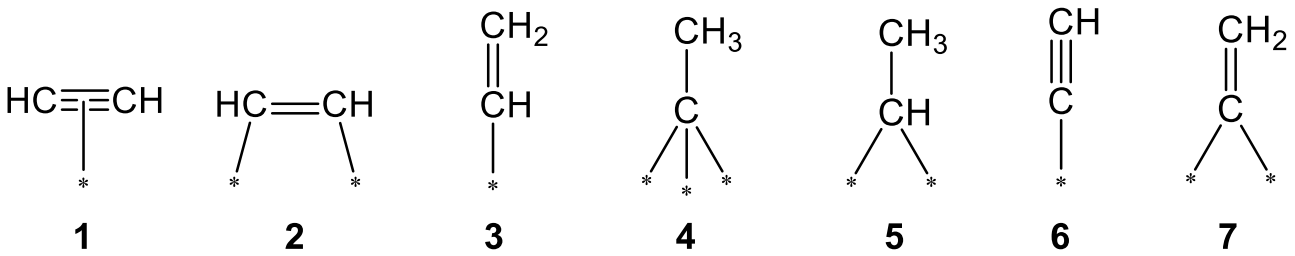


Рисунок 72. Поверхностные интермедиаты в гидрировании ацетилена [33].

π-Адсорбированный ацетилен (1) переходит в ассоциативно адсорбированный плосколежащий ди-σ-связанный фрагмент (2), а затем в частицу винила (3), которая считается предшественником этилена. В то же время возможно формирование многократно связанных поверхностных интермедиатов, например, этилидина (4) и этилидена (5), которые впоследствии гидрируются до этана. Диссоциативно адсорбированный ацетилен (6) и винилиден (7), в свою очередь, могут участвовать в образовании олигомеров и бензола. Следует отметить, что наличие заместителей при тройной связи существенно меняет закономерности процесса вследствие ослабления взаимодействия алкина с поверхностью и невозможности образования некоторых промежуточных состояний (например, алкилидинов и алкилиденов в случае дизамещенных алкинов). Кроме того, в гидрировании замещенных алкинов важную роль играет изомеризация C═C связи, которая происходит путем миграции водорода внутри молекулы субстрата через образование π-аллильных промежуточных комплексов.

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

4.3.1. 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 ~95% за 90 минут (рис. 73 (а, б), рис. 74). Одновременно данный катализатор показал худшую селективность по октену-1, которая составляла лишь 59% при конверсии 51%, а впоследствии падала до нуля. Катализатор Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, напротив, позволял достигнуть максимальной конверсии лишь в 73% за 90 минут (18% за 15 минут), однако селективность по октену-1 сохранялась в его присутствии на уровне 87% даже при максимальной конверсии и 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 по алкину: 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.

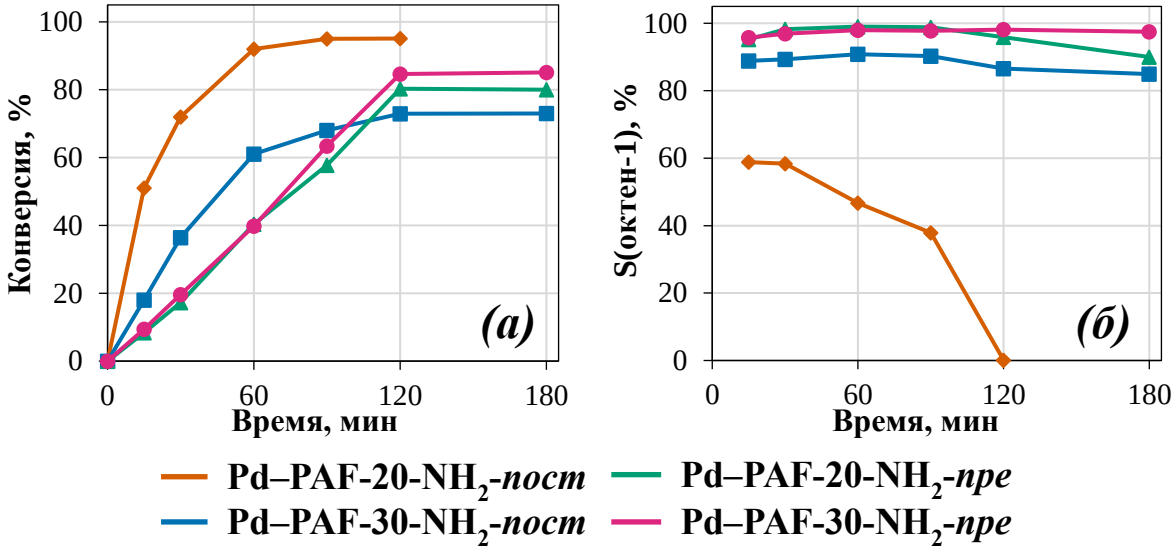


Рисунок 73. Гидрирование октина-1 с использованием катализаторов серии -NH_2-*пост* и -NH_2-*пре*: зависимость (а) конверсии и (б) селективности по октену-1 от времени. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

С учетом полученных результатов, высокую активность и крайне низкую селективность катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пост* можно объяснить, с одной стороны, относительно небольшим размером частиц (2.9 нм). Наночастицы диаметром <3 нм отличаются высоким содержанием координационно ненасыщенных центров (атомов на ребрах, ступенях и изломах, адатомов), для которых характерна быстрая адсорбция и активация как водорода, так и электронно-обогащенных двойных C=C и тройных C≡C связей [34]. Как следствие, образующийся октен-1 не успевает десорбироваться и подвергается дальнейшим реакциям гидрирования и изомеризации. Так, можно наблюдать резкое увеличение селективности по октену-1 при одновременном падении активности для катализаторов Pd–PAF-30-NH_2-*пост* ($d_{ср}$ = 3.5 нм) и, особенно, Pd–PAF-30-NH_2-*пре* ($d_{ср}$ = 4.2 нм). С другой стороны, катализатор Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, характеризующийся еще меньшим размером частиц в сравнении с Pd–PAF-20-NH_2-*пост* ($d_{ср}$ = 2.6 нм против 2.9 нм), демонстрирует, в отличие от последнего, очень высокую селективность по октену-1, лишь немногим уступающую таковой для Pd–PAF-30-NH_2-*пре*. Аминомодифицированные носители *пре*-серии отличаются высокими значениями удельной площади поверхности (табл. 2); большой объем пор способствует быстрой диффузии субстрата и продуктов реакции. Следует также отметить, что даже небольшие палладиевые частицы (2–3 нм) способны к высокоселективному гидрированию алкинов при высоком локальном отношении N/Pd [38,77]. В этом случае пространство вокруг координационно ненасыщенных атомов Pd заполняется донорными аминогруппами, а поверхность наночастицы насыщается электронами, что, в совокупности, делает сорбцию непредельных соединений более

избирательной – более предпочтительной становится адсорбция алкинов. Соответственно, низкую селективность для катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пост* также можно объяснить неравномерным распределением аминогрупп в структуре носителя, что делает невозможным обеспечение достаточного для селективного протекания реакции локального соотношения N/Pd. Более того, согласно данным РФЭС (рис. 68, а), в структуре носителя PAF-20-NH_2-*пост* присутствует некоторое количество акцепторных нитрогрупп, которые, частично оттягивая электронную плотность на себя, могут способствовать более сильной адсорбции на поверхности палладия образующегося моноена.

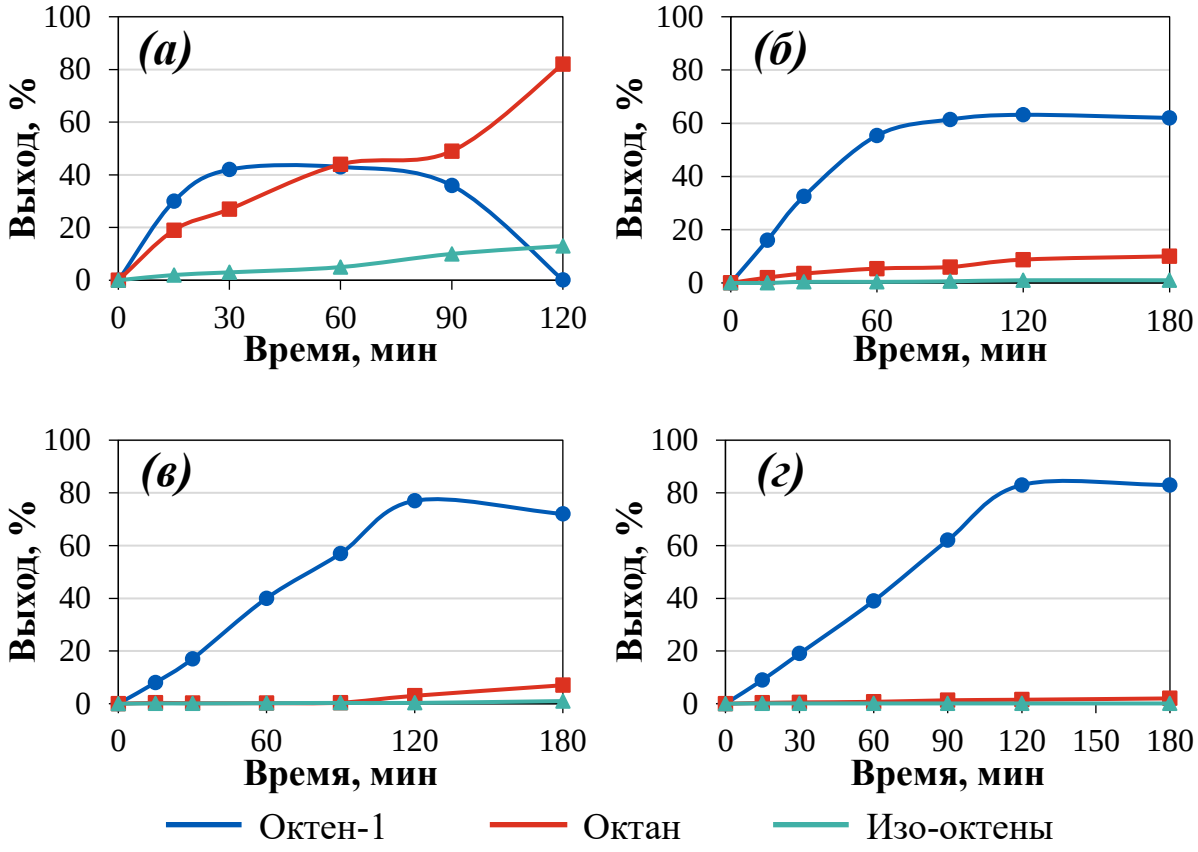


Рисунок 74. Распределение продуктов гидрирования октина-1 в зависимости от времени для катализаторов: (а) Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, (б) Pd–PAF-30-NH_2-*пост*, (в) Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, (г) Pd–PAF-30-NH_2-*пре*. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

Добиться высокой селективности при одновременном сохранении высокой конверсии возможно путем варьирования отношения субстрат/металл. Как видно из таблицы 10, увеличение мольного соотношения субстрат/Pd с 20000 до 40000 для катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пост* способствовало существенному росту селективности по октену-1 (с 47% до 82%), но в то же время приводило к резкому падению конверсии октина-1 (с 92% до 44%). На примере катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пост* было показано, что уменьшение отношения субстрат/Pd с 20000 до 10000 вело к практически полному исчезновению октена-1 среди продуктов реакции еще до достижения

количественной конверсии. В корне иначе вели себя катализаторы *пре*-серии: для Pd–PAF-20-NH_2-*пре* селективность по октену-1 снижалась со 100 до 88% при увеличении конверсии с 40% до 64% за 1 ч (табл. 10, 3). Для Pd–PAF-30-NH_2-*пре*, характеризующегося большим размером частиц и, соответственно, более низкой дисперсностью, наблюдалось увеличение конверсии с 39% до 84% за 1 час (схожая степень превращения достигалась при отношении субстрат/Pd = 20000 моль/моль за 2 ч); селективность по октену-1 сохранялась при этом на уровне 98%. Отсутствие дальнейшего роста конверсии для катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пре* может быть связано, по-видимому, с дополнительной стабилизацией наночастиц палладия молекулами октина-1 – R–C≡CH→$Pd^{\delta+}$ ↔ R–C≡C–Pd^0 [228] – которые, вследствие частичной хемосорбции и перпендикулярной адсорбции, не подвергались дальнейшему гидрированию.

Таблица 10. Гидрирование октина-1 при различных отношениях субстрат/Pd.

№	Катализатор	Субстрат/ Pd (мольн.)	Селективность, %			Конверсия, %
			Октен-1	*Октан*	*Изо-октены*	
1	Pd–PAF-20-NH_2-*пост*	40000	82	16	2	44
		20000	47	48	5	92
2	Pd–PAF-30-NH_2-*пост*	20000	91	9	<1	61
		10000	<1	65	35	86
3	Pd–PAF-20-NH_2-*пре*	20000	100	<1	<1	40
		8500	88	9	3	64
4	Pd–PAF-30-NH_2-*пре*	20000	100	<1	<1	39
		10000	98	2	<1	84

Условия реакции: 1 мг кат., 60°C, 1 МПа H_2, 1 ч.

Гидрирование фенилацетилена в присутствии Pd-катализаторов на основе *пост*- и *пре*-модифицированных PAF в основном протекало аналогично гидрированию октина-1, однако имело свои особенности, связанные с электронными и геометрическими свойствами субстрата. Фенилацетилен – относительно крупная плоская молекула и, в отличие от гибкого линейного октина-1, требует большей адсорбционной площади, что приводит к замедлению реакции гидрирования для всех катализаторов. Бензольное кольцо в молекуле фенилацетилена обладает слабым *–M*-эффектом, что, наряду с основными аминогруппами носителя, способствует поляризации связи C–H и, как следствие, электронному насыщению связи C≡C, благодаря чему адсорбция фенилацетилена становится еще более предпочтительной по сравнению со стиролом. Как следствие, селективность по олефину повышается.

Для наиболее активного катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пост* количественная конверсия фенилацетилена достигалась лишь за 120 минут (против 90 минут для октина-1), а максимальная селективность по стиролу составляла 86% при конверсии 76% (против 58% при 51% для октина-1)

(рис. 75). Для катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пост* конверсия за 180 минут составила лишь 71%, а селективность достигала 92%, что связано как с более свободной пористой структурой PAF-30-NH_2-*пост*, так и большим размером частиц.

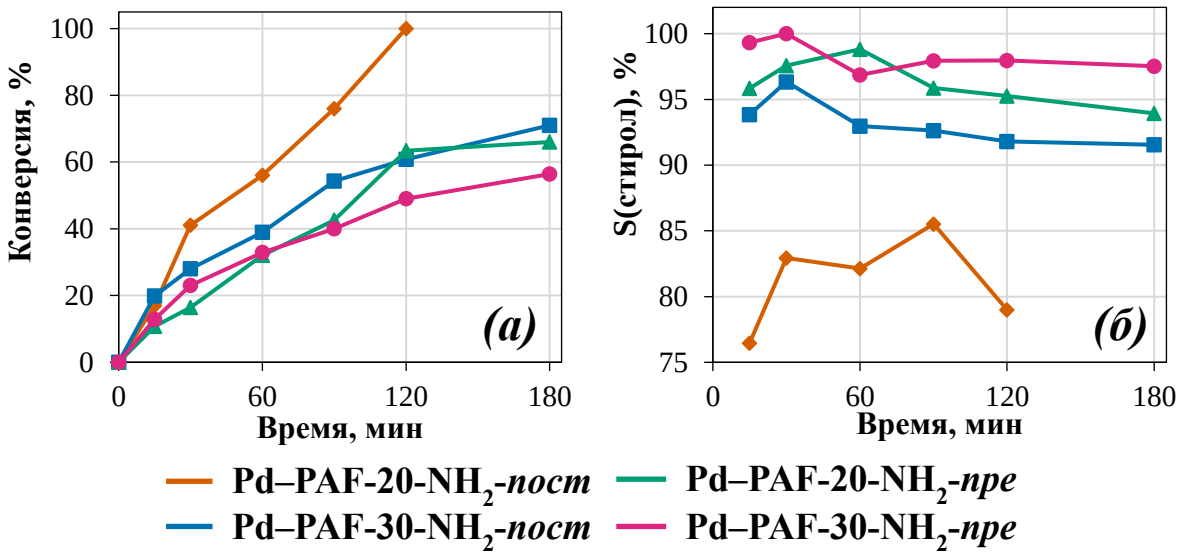


Рисунок 75. Гидрирование фенилацетилена с использованием катализаторов серии -NH_2-*пост* и -NH_2-*пре*: зависимость (а) конверсии и (б) селективности по стиролу от времени. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

Вид кинетических профилей гидрирования фенилацетилена для катализаторов Pd–PAF-20-NH_2-*пре* и Pd–PAF-30-NH_2-*пре* не соответствует реакции нулевого порядка (рис. 75), как в случае октина-1. Изменение порядка реакции связано, по-видимому, с упомянутыми выше геометрическими особенностями фенилацетилена. Конверсии достигали при этом 66% и 56% за 180 минут для катализаторов Pd–PAF-20-NH_2-*пре* и Pd–PAF-30-NH_2-*пре*, соответственно. Как и для октена-1, катализатор Pd–PAF-30-NH_2-*пре* демонстрировал устойчивую селективность по стиролу (~98%), которая практически не изменялась при продолжающемся росте конверсии (40% за 90 минут, 56% за 180 минут) (рис. 75; рис. 76, г). Для Pd–PAF-20-NH_2-*пре* селективность по стиролу продолжала медленно снижаться при медленно же возрастающей конверсии (рис. 75; рис 76, в). В данном случае можно предположить, что вследствие малого размера частиц и небольшого объема пор, образующийся стирол не успевает после десорбции покинуть пространство вблизи активных центров, что приводит к его дальнейшему гидрированию в этилбензол.

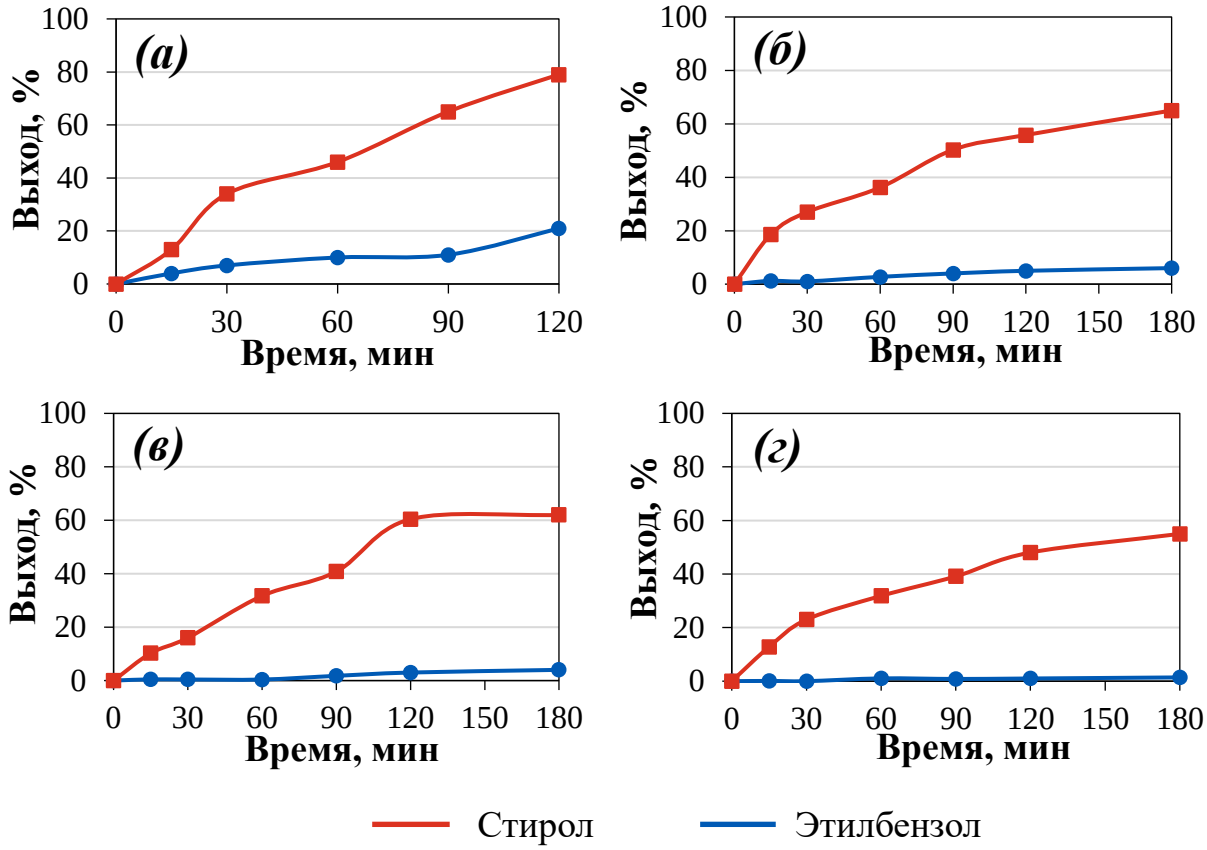


Рисунок 76. Распределение продуктов гидрирования фенилацетилена в зависимости от времени для катализаторов: (а) Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, (б) Pd–PAF-30-NH_2-*пост*, (в) Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, (г) Pd–PAF-30-NH_2-*пре*. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

Распределение продуктов гидрирования сопряженных диенов определяется стабильностью соответствующих π-аллильных интермедиатов, образующихся на первой стадии реакции, и зависит как от морфологии наночастиц активной фазы, так и от их локального окружения. Скорость реакции в гидрировании 2,5-диметилгексадиена-2,4 для катализаторов серии *пост*- и *пре*- уменьшалась в ряду: Pd–PAF-20-NH_2-*пост* > Pd–PAF-30-NH_2-*пост* > Pd–PAF-20-NH_2-*пре* >> Pd–PAF-30-NH_2-*пре* (рис. 77). Для всех катализаторов среди продуктов гидрирования преобладал 2,5-диметилгексен-2, продукт 1,2-присоединения. Доля его среди продуктов достигала 72–76% для катализаторов *пост*-серии и 84% для Pd–PAF-20-NH_2-*пре* (рис. 78). Подобные результаты могут указывать на преимущественный кинетический контроль реакции и адсорбцию молекулы диена за счет одной двойной связи C=C (рис. 79, а) без образования аллильного интермедиата (рис. 79, в) [229], что характерно для малых частиц размером <2 нм и, кроме того, может быть осуществимо при высоком соотношении субстрат/металл [155,230].

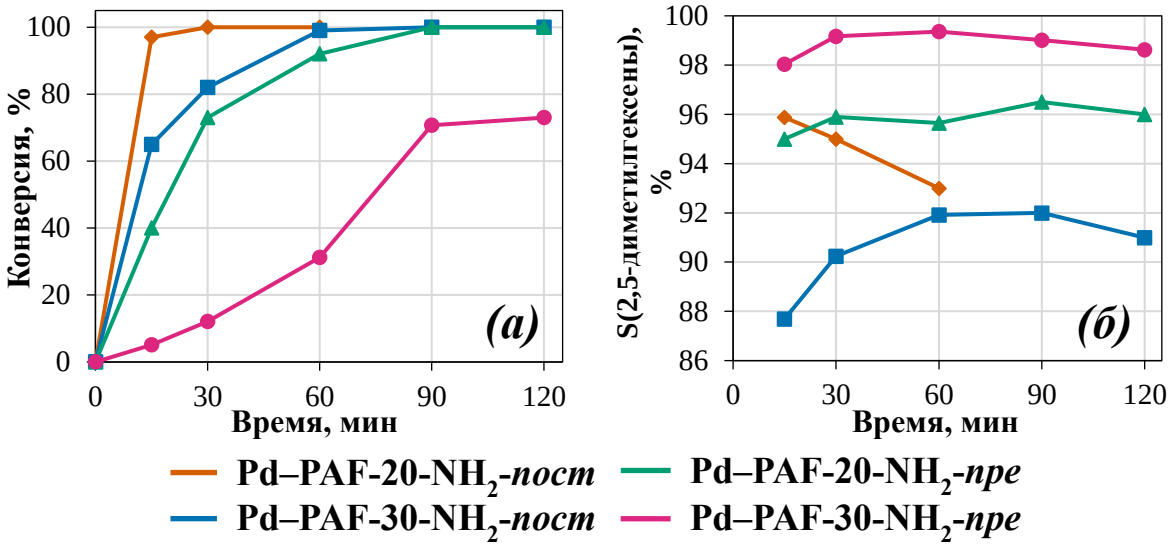


Рисунок 77. Гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4 с использованием катализаторов серии -NH_2-*пост* и -NH_2-*пре*: зависимость (а) конверсии и (б) селективности по 2,5-диметилгексенам от времени. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

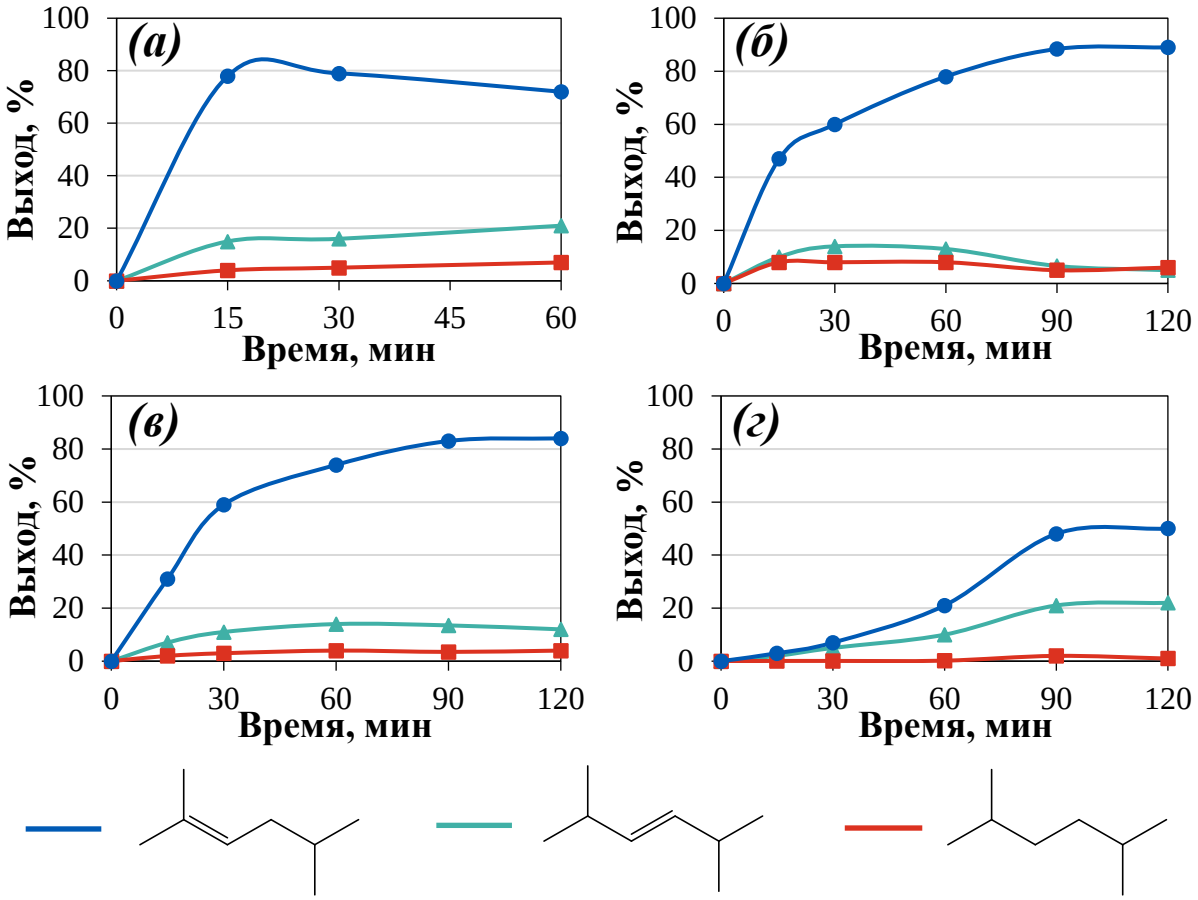


Рисунок 78. Распределение продуктов гидрирования 2,5-диметилгексадиена-2,4 в зависимости от времени для катализаторов: (а) Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, (б) Pd–PAF-30-NH_2-*пост*, (в) Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, (г) Pd–PAF-30-NH_2-*пре*. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

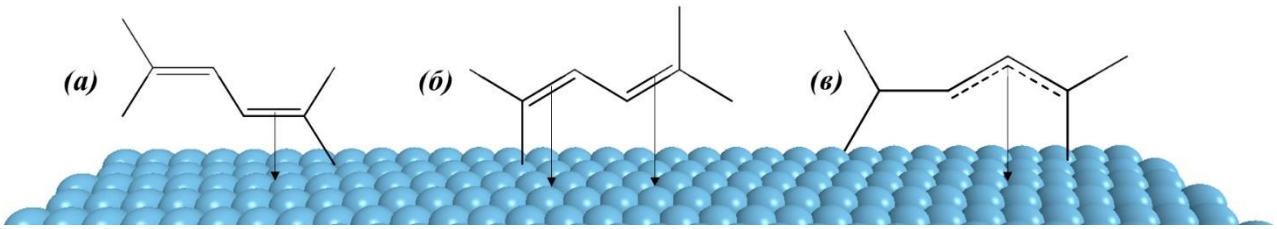


Рисунок 79. Вероятные структуры адсорбированных частиц 2,5-диметилгексадиена-2,4, реализуемые для палладиевых катализаторов.

Наличие длительного индукционного периода (~50 минут) для катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пре* может быть связано с отравлением за счет хемосорбции 2,5-диметилгексадиена-2,4 [35,231]. Вероятнее всего, относительно большой размер частиц и свободная пористая структура носителя PAF-30-NH_2-*пре* обеспечивали возможность для ди-π адсорбции и хемосорбции 2,5-диметилгексадиена-2,4 (рис. 77, б), ведущей к образованию π-аллильного интермедиата и, как следствие, повышению доли продукта 1,4-присоединения до 30% (рис. 78). Уменьшение отношения субстрат/Pd (мольн.) с 20000 до 5000 для катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пре* вело к увеличению конверсии 2,5-диметилгексадиена-2,4 с 31% до 77% за 1 ч, при этом распределение продуктов реакции оставалось неизменным. Исходя из этого, можно предположить, что последнее зависит, прежде всего, от структуры наночастиц палладия в катализаторе.

Изопрен характеризуется меньшим размером молекулы по сравнению с 2,5-диметилгексадиеном-2,4; как следствие, для него существенно повышается вероятность ди-π адсорбции даже на частицах диаметром <4 нм. Как правило, гидрирование изопрена идет через образование π-аллильных интермедиатов, ведущих преимущественно к 2-метилбутену-2, термодинамически наиболее стабильному продукту 1,4-присоединения, доля которого может достигать 45–55% в зависимости от строения и состава частиц активной фазы и их микроокружения (рис. 80) [232,233].

Так, для катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пост* отношение 2-метилбутена-1 (2МБ1) к 2-метилбутену-2 (2МБ2) и 3-метилбутену-1 (3МБ1) на протяжении большей части реакции близко к классическому 1:2:1, однако после достижения полной конверсии изопрена (90 минут) терминальные метилбутены подвергаются гидрированию с образованием 2-метилбутана, доля которого достигает 15% на 90 минутах (рис. 81, а; рис. 82, а). В присутствии катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пост* полная конверсия изопрена достигалась за 60 минут (рис. 81, а), при этом общая селективность по метилбутенам составляла 95% (рис. 81, б) (против 88% для Pd–PAF-20-NH_2-*пост*). Полученные результаты можно объяснить большим размером пор для носителя PAF-30-NH_2-*пост*, способствующих быстрой диффузии как изопрена, так и продуктов его частичного гидрирования и снижающих тем самым вероятность реадсорбции и исчерпывающего гидрирования последних. Распределение метилбутенов при этом отличается от классического и

составляет 1:5:2, что можно объяснить изменением электронных свойств поверхности наночастиц вследствие увеличения их размера для Pd–PAF-30-NH_2-*пост*, способствующим образованию термодинамически более стабильных интермедиатов и соответствующих им продуктов, таких как 2-метилбутен-2 и 3-метилбутен-1.

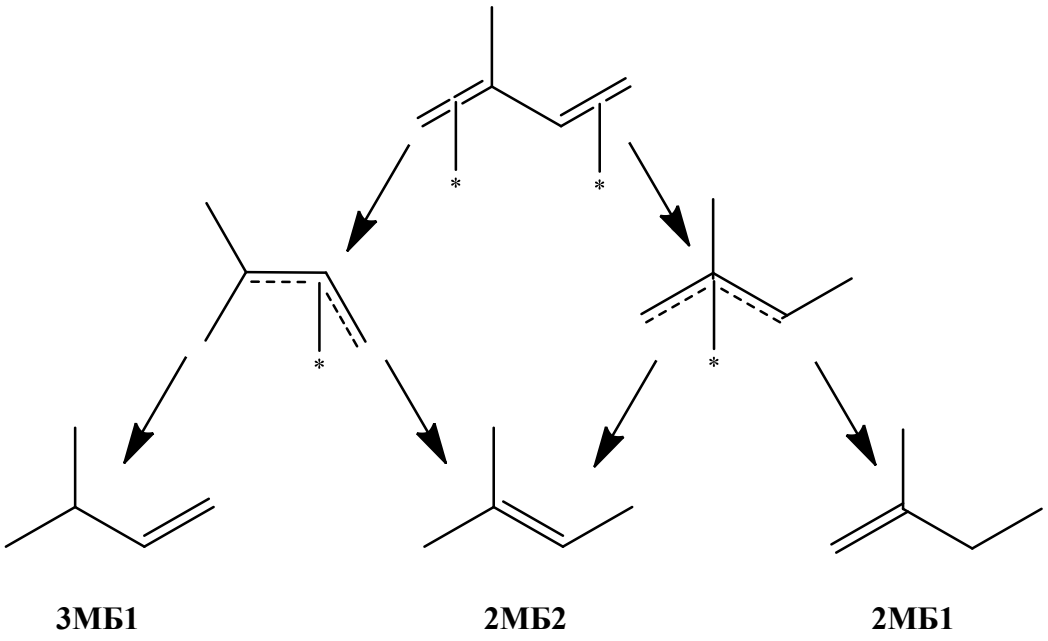


Рисунок 80. Схема гидрирования изопрена на палладиевых катализаторах.

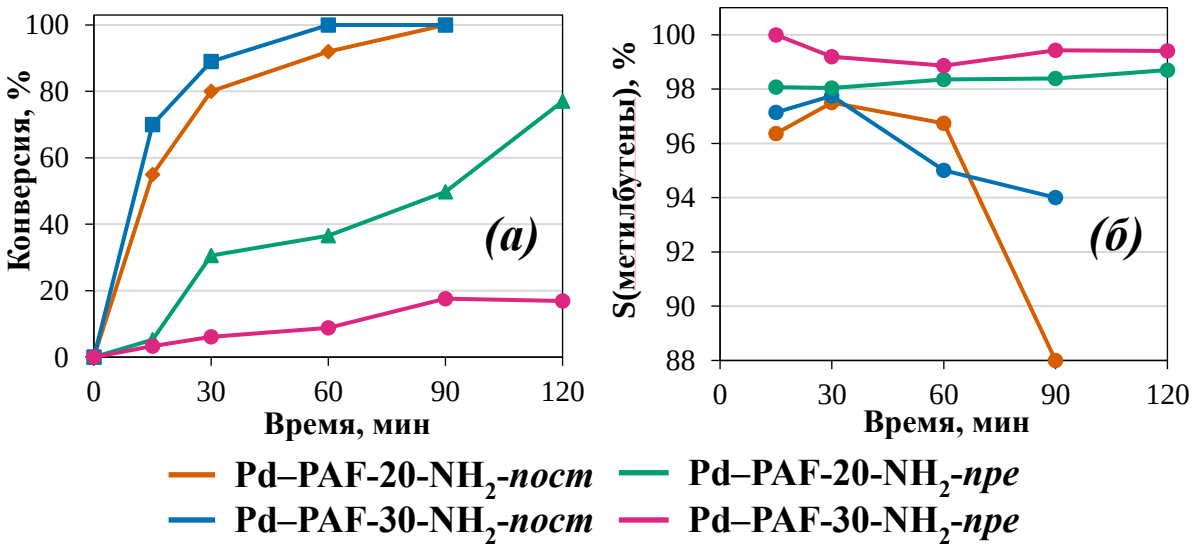


Рисунок 81. Гидрирование изопрена с использованием катализаторов серии -NH_2-*пост* и -NH_2-*пре*: зависимость (а) конверсии и (б) селективности по метилбутенам от времени. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

Использование катализаторов *пре*-серии не позволяло достичь полной конверсии изопрена даже за 120 минут (рис. 81, а) аналогично тому, как это происходило в гидрировании 2,5-

диметилгексадиена-2,4. Несмотря на размер частиц, схожий с таковым для Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, Pd–PAF-20-NH_2-*пре* демонстрировал крайне высокую селективность по метилбутенам, составлявшую 98–99% на всем протяжении реакции. Распределение 2МБ1 : 2МБ2 : 3МБ1 при этом было схоже с таковым для Pd–PAF-30-NH_2-*пост* и составляло 1:6:2 (рис. 82). Можно предположить, что свою роль здесь сыграла более открытая структура носителя PAF-20-NH_2-*пре* и равномерное расположение аминогрупп вблизи узлов тетрафенилметановых фрагментов, в совокупности обеспечивавших более свободную диффузию метилбутенов и передачу электронной плотности на палладий. Тем не менее, электронной плотности, подаваемой от аминогрупп носителя, по-видимому, не было достаточно для полной стабилизации наночастиц палладия, что приводило к хемосорбции диена (стабилизации за счет субстрата) и возникновению индукционного периода.

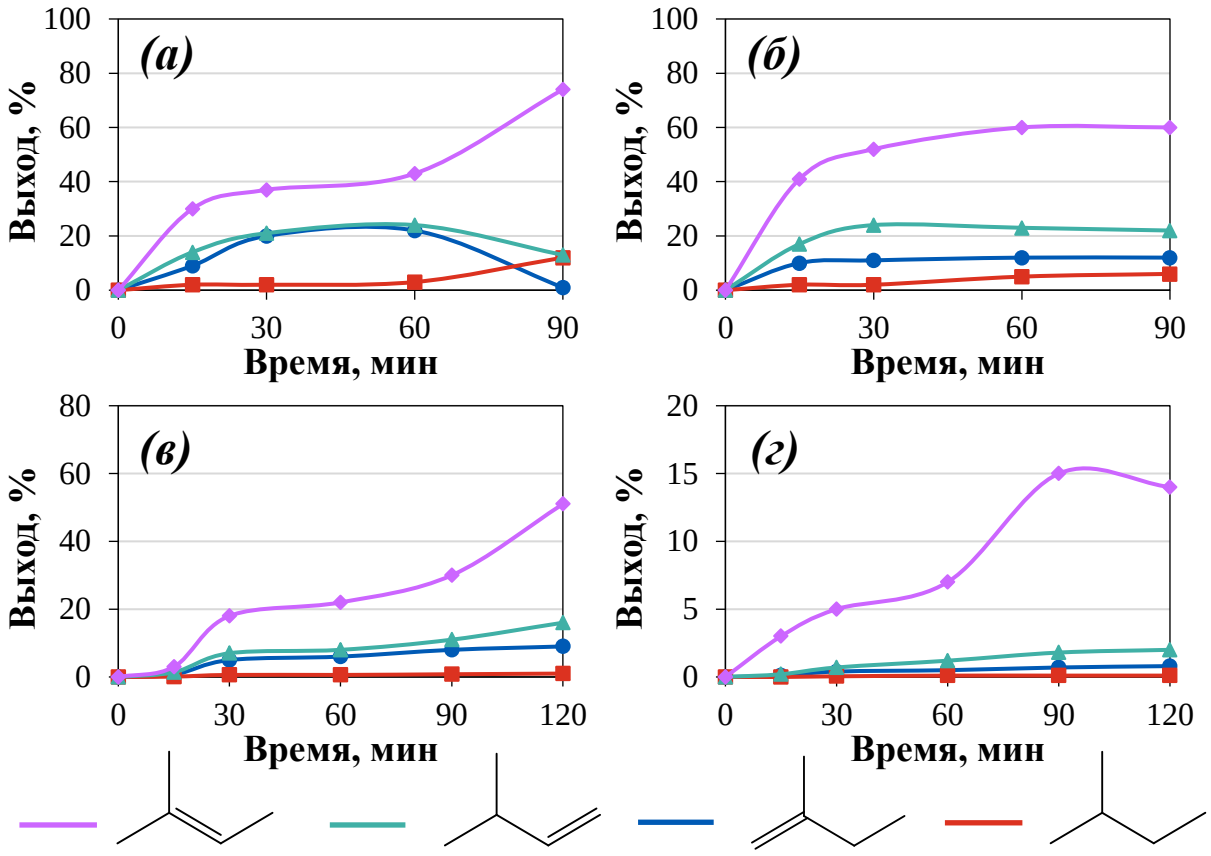


Рисунок 82. Распределение продуктов гидрирования изопрена в зависимости от времени для катализаторов: (а) Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, (б) Pd–PAF-30-NH_2-*пост*, (в) Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, (г) Pd–PAF-30-NH_2-*пре*. *Условия реакции:* 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2.

Гидрирование изопрена в присутствии Pd–PAF-20-NH_2-*пре* происходило ступенчато в несколько этапов, включающих хемосорбцию субстрата (индукционный период в начале, плато или слабый подъем в середине) и последующее его гидрирование (подъем кривой) (рис. 81, а; рис. 82, г); метилбутены гидрированию практически не подвергались. Чрезвычайно высокая

селективность синтезированных катализаторов по моноенам достигалась, по-видимому, за счет образования поверхностных комплексов палладия с диеном, стабильность которых повышалась с уменьшением размера субстрата и количества заместителей при двойных связях C=C, что, в свою очередь, приводило к снижению активности катализатора [234]. При переходе от 2,5-диметилгексадиена-2,4 к изопрену можно видеть значительное снижение скорости реакции для всех катализаторов *пост*- и *пре*-серии. Так, для катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пре* конверсия изопрена составила лишь 18% за 120 мин (рис. 81, а) – против 73% для 2,5-диметилгексадиена-2,4 (рис. 77) – с общей селективность по метилбутенам ~99%, из которых ~85% приходилось на 2МБ2 (рис. 82). Гидрирование изопрена в присутствии данного катализатора также протекало ступенчато (рис. 81) с постепенным повышением скорости реакции (в отличие от гидрирования 2,5-диметилгексадиена-2,4 с использованием той же системы).

Значения активности для всех синтезированных Pd-катализаторов серии -*пост* и -*пре* представлены в таблице 11.

Таблица 11. Значения TOF, рассчитанные для аминосодержащих катализаторов серий -*пост* и -*пре*.

Катализатор	**TOF, $ч^{-1}$**			
	Октин-1	Фенилацетилен	2,5-диметил-гексадиен-2,4	Изопрен
Pd–PAF-20-NH_2-*пост*	133695	53740	254282	144181
Pd–PAF-30-NH_2-*пост*	56949	63277	205650	221469
Pd–PAF-20-NH_2-*пре*	18802	25853	94011	11751
Pd–PAF-30-NH_2-*пре*	34169	49356	18983	11390

Условия реакции: 1 мг кат., субстрат:Pd = 20000:1 (мольн.), 60ºC, 1 МПа H_2, 15 мин.

Стабильность синтезированных катализаторов *пост*- и *пре*-серии была исследована в гидрировании октина-1. Как видно из рис. 83 (а, б), конверсия октина-1 в присутствии катализаторов Pd–PAF-20-NH_2-*пост* и PAF-30-NH_2-*пост* постепенно падала на протяжении всех 6 циклов, что можно объяснить частичным вымыванием палладия с поверхности катализатора, типичным для реакций с участием алкинов, катализируемых наночастицами Pd [21]. Селективность по октену-1 для данных систем снижается после первых двух циклов, но стабилизируется к третьему. Для катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пре* наблюдали снижение конверсии в течение первых двух циклов и ее стабилизацию к третьему, что может быть связано с потерями катализатора при проведении эксперимента (рис. 83, в). Селективность по октену-1 для данного катализатора постепенно снижалась, однако оставалась довольно высокой (>85%). При использовании катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пре* отмечали повышение конверсии на ~6% во 2–3 циклах, затем ее стабилизацию в 4–6 циклах (рис. 83, г). Можно предположить, что в первом

цикле под воздействием октина-1 происходило частичное вымывание металла с образованием кластеров, стабилизированных молекулами субстрата. Одновременно сильная адсорбция октина-1 и последующее отделение атомов и кластеров Pd приводили к изменению геометрических характеристик и электронных свойств поверхности наночастиц [21]. К 4-ому циклу этот процесс, по-видимому, завершился таким образом, что способ адсорбции субстрата изменился, вымывание атомов и кластеров в реакционную смесь прекратилось, после чего гидрирование октина-1 при повторном использовании Pd–PAF-30-NH_2-*пре* осуществлялось так же, как и для катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пре*. Для катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пре* следует также отметить сохранение селективности более 90% вплоть до 6-го цикла.

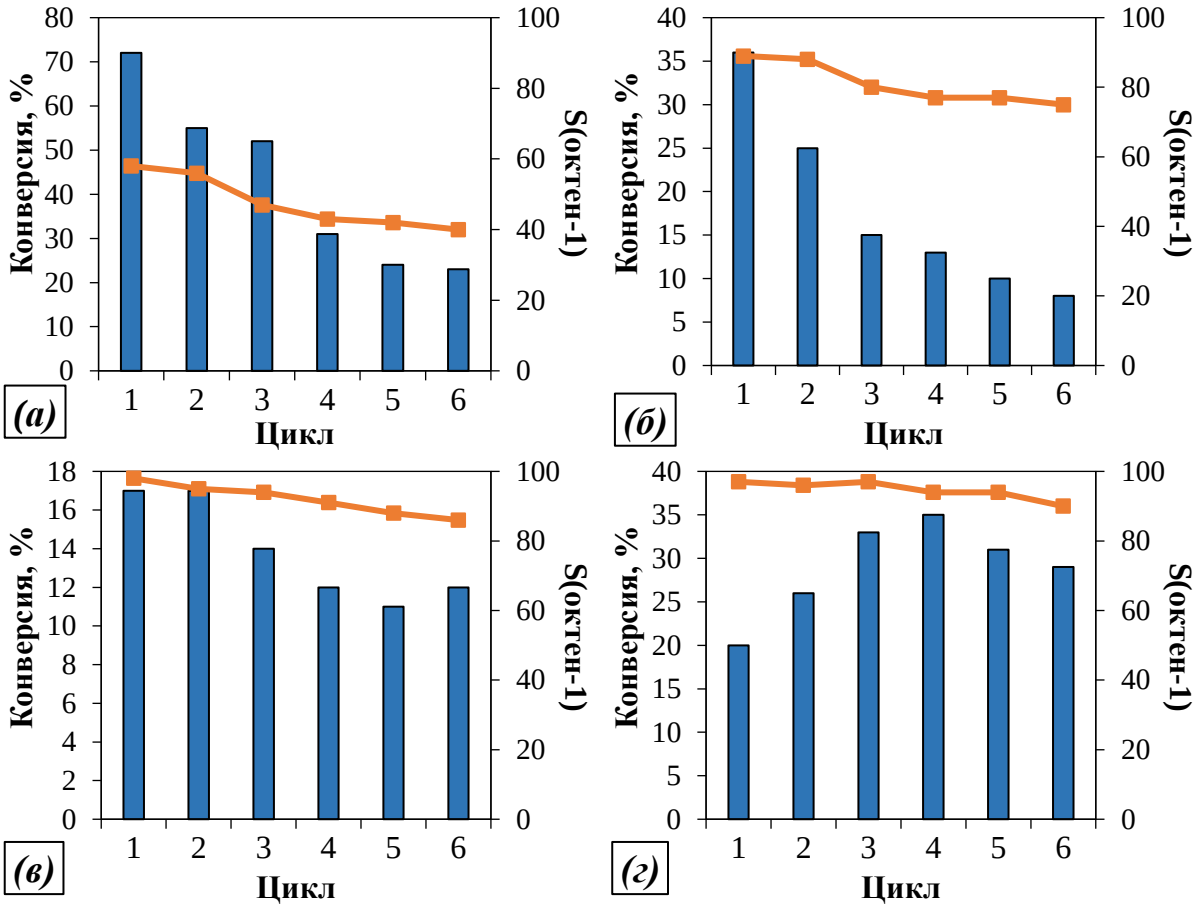


Рисунок 83. Повторное использование катализаторов в гидрировании октина-1: (а) Pd–PAF-20-NH_2-*пост*, (б) Pd–PAF-30-NH_2-*пост*, (в) Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, (г) Pd–PAF-30-NH_2-*пре*. *Условия реакции*: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000, 60°C, 1 МПа H_2, 30 мин.

4.3.2. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов серии –NH_2-пре/пост

Палладиевые катализаторы с разным содержанием металла, синтезированные на основе материалов PAF-20-NH_2-*пре/пост* и PAF-30-NH_2-*пре/пост*, испытывали в гидрировании C_5–C_8 непредельных углеводородов различного строения. Результаты приведены на рисунке 84.

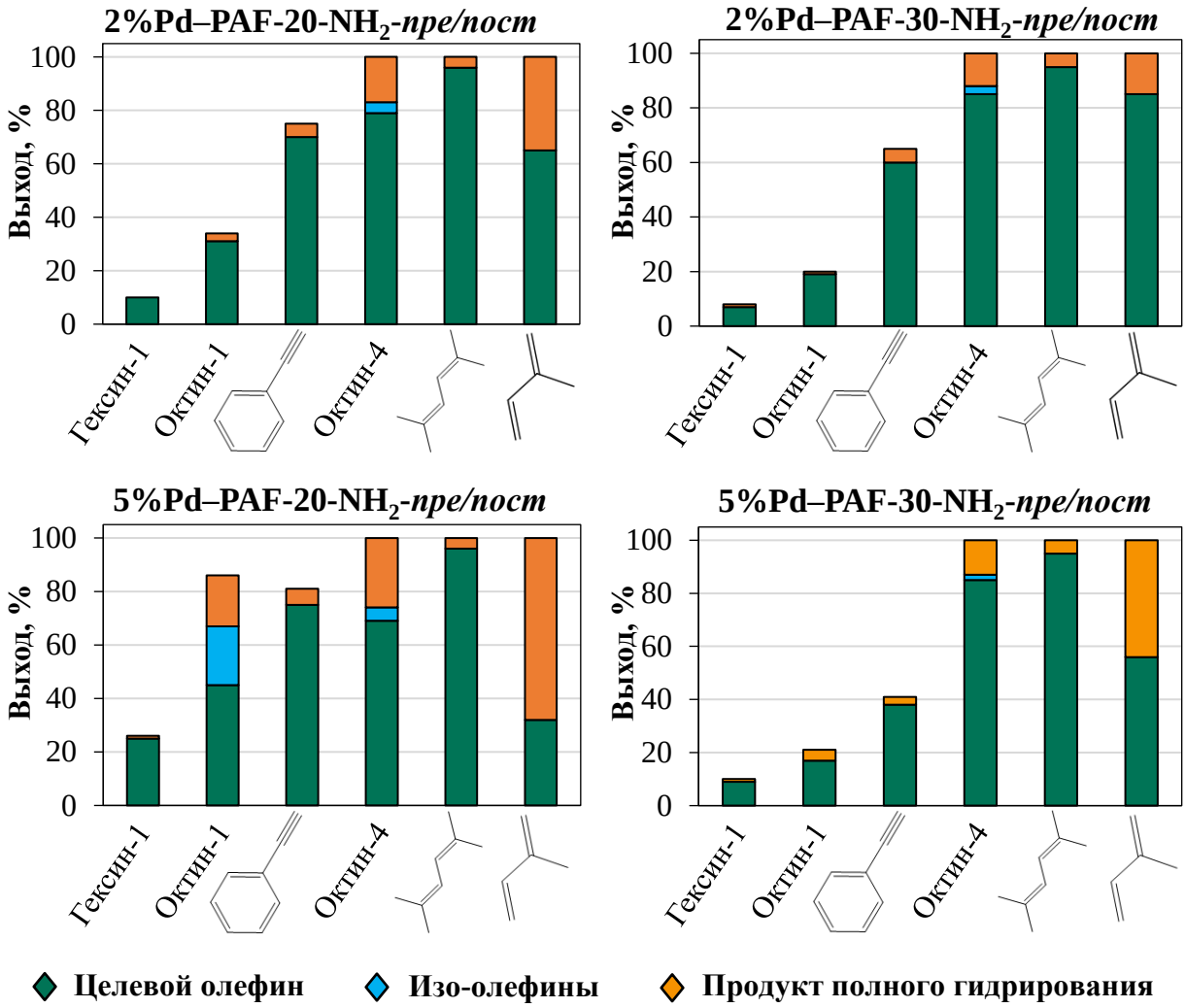


Рисунок 84. Распределение продуктов гидрирования ряда непредельных субстратов при использовании Pd-катализаторов серии -*пре/пост*. *Условия реакции:* 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2, 30 мин.

Среди продуктов гидрирования изопрена в присутствии катализатора 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост* наибольшую долю (68%) составлял 2-метилбутан – продукт полного гидрирования, а соотношение метилбутенов определялось в целом такими же факторами, как и для катализаторов *пост*- и *пре*-серий. Тем не менее, следует отметить довольно высокое в целом содержание метилбутана для всех катализаторов *пре/пост*-серии. Так, оно достигало 35% для 2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, 15% для 2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* и 44% для 5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* (рис. 84) против 6–12% для аминомодифицированных катализаторов *пост*-серии и <2% для

катализаторов *пре*-серии (рис. 71). Наблюдаемые результаты можно объяснить преобладанием микропор в структуре носителей *пре/пост*-серии и, как следствие, преобладанием малых частиц (<2 нм) в структуре катализаторов на их основе. Известно, что высокая активность таких частиц определяется, прежде всего, центрами низкой координации на ребрах и вершинах частиц [34]. Согласно данным РФЭС (рис. 69), электронная плотность содержащихся в носителе аминогрупп смещена на палладий, однако их действия оказывается недостаточно для полной стабилизации частиц. Как следствие, последние могут быть склонны к сильной адсорбции не только небольших, стерически не затрудненных диеновых субстратов, например, изопрена, но и продуктов их неполного гидрирования, диффузия которых дополнительно затруднена малым размером пор. Отдельно следует упомянуть катализатор 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, для которого характерно не только наибольшее содержание частиц палладия <2 нм, но и их плотное расположение в порах носителя, что в совокупности приводит к преимущественно исчерпывающему гидрированию изопрена. В целом, для катализаторов серии -*пре/пост* можно отметить, что чем меньше содержание частиц <2 нм и чем менее плотно они распределены по объему носителя, тем ниже доля метилбутана среди продуктов реакции и, соответственно, выше общая селективность по метилбутенам.

В гидрировании 2,5-диметилгексадиена-2,4 все катализаторы серии -*пре/пост* демонстрировали схожие закономерности: при полной конверсии выход 2,5-диметилгексена-2 составлял 75–80%, 2,5-диметилгексена-3 – 16–21%, 2,5-диметилгексана – 4–5%. Подобное распределение продуктов типично для кинетического контроля реакции, возникающего при малом размере частиц (<2 нм) и высоком отношении субстрат/Pd (~20000 моль/моль), когда именно моно-π адсорбция разветвленного сопряженного диена становится предпочтительной, снижая тем самым вероятность исчерпывающего гидрирования субстратов (рис. 79, а).

Гидрирование октина-4 на всех катализаторах *пре/пост*-серии приводило к образованию октена-4 в качестве основного продукта с селективностью 69–85% при полной конверсии субстрата (рис. 84). Такую относительно высокую селективность по октену-4 можно объяснить линейной формой субстрата, облегчающей диффузию в узких порах носителя, и внутренним положением ненасыщенной C–C связи: в образующемся октене-4 оно оказывается термодинамически выгодным, что снижает вероятность как ее миграции, так и реадсорбции моноена с последующим гидрированием в октан. Между тем, отсутствие разветвления при внутренней C=C не создает дополнительных препятствий для дальнейшего гидрирования, как, например, в 2,5-диметилгексене-2 или 2,5-диметилгексене-3. Как следствие, доля октана оказывается достаточно высока (13–26%) (рис. 84), достигая максимального значения, как и в случае с изопреном, для катализатора 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, характеризующегося наиболее плотным распределением частиц по объему носителя.

Гидрирование терминальных алкинов, таких как фенилацетилен, гексин-1 и октин-1, в присутствии катализаторов серии -*пре/пост* в тех же условиях протекало намного медленнее по сравнению с интернальным октином-4 и сопряженными диенами. Конверсии субстратов снижались в ряду фенилацетилен > октин-1 > гексин-1, что указывает на увеличение силы адсорбции. Так, для маленького линейного гексина-1 характерна, по-видимому, преимущественно перпендикулярная диссоциативная адсорбция с образованием C_4H_9–C≡C–Pd, обеспечивающая передачу дополнительной электронной плотности на наночастицы палладия [228]. Конверсии по гексину-1 не превышали 15% для 2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, 2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* и 5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост*, однако для 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, характеризующегося высокой плотностью распределения частиц в порах и, как следствие, низким локальным отношением субстрат/Pd, она достигала 25%. Доля образующегося гексана при этом по-прежнему не превышала 1%.

Увеличение конверсии по октину-1, в свою очередь, связано с увеличением его размера: более длинный алкильный заместитель создает стерические препятствия для адсорбции других молекул субстрата. Отдельно следует отметить катализатор 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*: конверсия октина-1 в его присутствии достигала 86% (против 21–35% для всех остальных катализаторов серии *пре-/пост*-), доля октана среди продуктов гидрирования – 19% (против 1–4%), а доля изомерных октенов – 22% (против 1%). Можно предположить, что в силу преобладания для данного катализатора частиц диаметром 1–2 нм и очень плотного их распределения в объеме носителя, а, следовательно, снижения локального соотношения субстрат/Pd, существенно повышается вероятность реадсорбции образовавшегося моноена с последующим его гидрированием и/или изомеризацией.

Повышенную активность в случае фенилацетилена можно объяснить влиянием ароматического заместителя. С одной стороны, слабый –*M*-эффект фенильной группы может препятствовать адсорбции субстрата на поверхности наночастиц палладия. С другой стороны, для фенилацетилена характерна плоско-параллельная адсорбция за счет как связи C≡C, так и π-электронной системы бензольного кольца [42]; как следствие, вероятность перпендикулярной диссоциативной адсорбции фенилацетилена значительно снижается. Также следует отметить, что для всех катализаторов серии *пре-/пост*- при заметно различающихся конверсиях в одних и тех же условиях селективность по стиролу сохраняется на уровне 92–93%.

Для катализаторов 2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост* и 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост* исследовали зависимость активности и селективности катализатора от отношения субстрат/Pd в гидрировании октина-1 (результаты приведены в табл. 12). Уменьшение мольного соотношения субстрат/Pd с 20000 до 10000 для катализатора 2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост* ведет к существенному росту конверсии октина-1 с 34% до 83%, при этом селективность по октену-1

сохраняется на уровне 90%. Данные результаты соотносятся с таковыми для катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пре*, характеризующегося схожими параметрами структуры материала и дисперсности частиц. Для катализатора 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, характеризующегося высокой плотностью распределения частиц по объему носителя, увеличение общего соотношения субстрат/Pd с 20000 до 40000 ведет, соответственно, к увеличению локального отношения субстрат/Pd. В результате конверсия субстрата снижается со 100% до 30%, однако селективность по октену-1 достигает 97%. Данное поведение схоже с таковым для катализатора Pd–PAF-20-NH_2-*пост*; при этом более высокая селективность катализатора 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост* обусловлена более выраженным электронным эффектом аминогрупп вследствие их иного расположения и преобладания содержания азота над палладием: отношение N/Pd составляет 14.2 и 21.5 (мольн.) для катализаторов Pd–PAF-20-NH_2-*пост* и 5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*, соответственно.

Таблица 12. Варьирование соотношения субстрат/Pd в гидрировании октина-1.

Катализатор	Субстрат/Pd	Конв., %	Селективность, %		
			Октен-1	Октан	Изо-октены
2%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*	20000	34	91	9	<1
	10000	83	90	6	4
5%Pd–PAF-20-NH_2-*пре/пост*	40000	30	97	3	<1
	20000	100	45	19	22

Условия реакции: 1 мг кат., 60°C, 1 МПа H_2, 30 мин.

Для всех полученных катализаторов серии *пре-/пост-* исследовали возможность повторного использования в гидрировании фенилацетилена (рис. 85). Можно отметить быстрое падение конверсии с каждым циклом повторного использования при сохранении исходной высокой селективности по стиролу (92–93%). Наблюдаемые результаты подтверждают высказанное ранее предположение о сильной адсорбции терминальных алкинов на поверхности палладия. Снижение конверсии в данном случае происходит и-за вымывания палладия под действием фенилацетилена, обладающего слабыми кислотными свойствами. При этом находящиеся в реакционной среде кластеры Pd, стабилизированные молекулами фенилацетилена, участия в катализе не принимают, благодаря чему сохраняется высокая селективность по олефину.

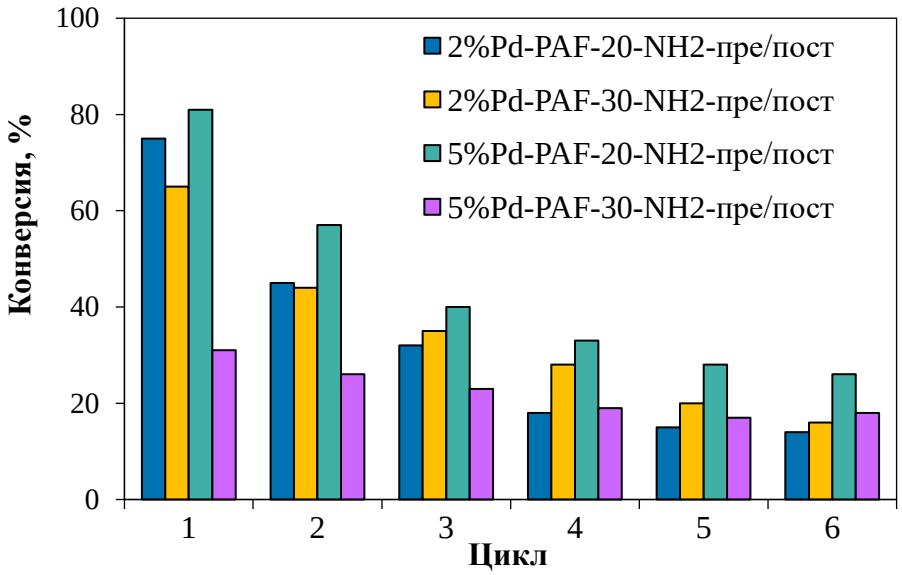


Рисунок 85. Повторное использование катализаторов на основе материалов серии *пре-/пост-*. *Условия реакции:* 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 60°C, 1 МПа H_2, 30 мин.

4.3.3. Гидрирование непредельных субстратов с использованием катализаторов на основе материалов, содержащих фрагменты диэтаноламина

Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов, содержащих фрагменты диэтаноламина, были испытаны в гидрировании ряда терминальных алкинов и сопряженных диенов. Результаты представлены в таблице 13. Активность катализаторов для данного типа носителей существенно зависела как от типа каркаса (PAF-20 или PAF-30), так и от поколения привитого диэтаноламинного дендрона.

Так, для катализаторов на основе каркаса PAF-20, характеризующегося меньшим размером пор, наблюдается резкое падение активности в ряду Pd–PAF-20-NH_2-*пост* >> Pd–PAF-20-*G0-OH* > Pd–PAF-20-*G1-OH*, при этом фенилацетилен и октин-1 в присутствии Pd–PAF-20-*G1-OH* не подвергались гидрированию вовсе, а для 2,5-диметилгексадиена-2,4 конверсия не превышала 2% (табл. 13). Аминогруппы в *пост*-модифицированных материалах можно рассматривать при таком подходе как фокальные точки полиэтилениминных (PEI) дендронов без дополнительной терминации этаноламинными фрагментами (G0/G1-OH). В таком случае можно наблюдать ярко выраженный отрицательный дендритный эффект, проявляющийся в уменьшении конверсии при увеличении поколения дендримера или дендрона [38,157,235]. Другое его проявление – уменьшение конверсии с увеличением размера субстрата, принадлежащего тому же классу соединений. Так, при переходе от октина-1 к меньшему по длине цепи гексину-1 в присутствии катализатора Pd–PAF-20-*G0-OH* конверсия увеличивается с 7% до 90% (табл. 13).

Таблица 13. Распределение продуктов гидрирования ряда непредельных субстратов при использовании палладиевых катализаторов на основе материалов, модифицированных диэтаноламинными дендронами.

Катализатор	**Субстрат**	**Конверсия, %**	**Селективность, %**		
			Олефин	Изо-олефин	Алкан
Pd–PAF-20-*G0-OH*	Фенилацетилен	21	99	-	1
	Гексин-1	90	96	<1	4
	Октин-1	7	99	<1	<1
	2,5-диметил гексадиен-2,4	26	99	-	1
Pd–PAF-30-*G0-OH*	Фенилацетилен	73	99	<1	1
	Гексин-1	87	99	<1	1
	Октин-1	98	92	3	5
	2,5-диметил гексадиен-2,4	100	96	-	4
Pd–PAF-20-*G1-OH*	Фенилацетилен	<1	-		
	Гексин-1	9	99	<1	<1
	Октин-1	<1	-		
	2,5-диметил гексадиен-2,4	2	50	-	50
Pd–PAF-30-*G1-OH*	Фенилацетилен	<1	-		
	Гексин-1	35	99	<1	<1
	Октин-1	<1	-		
	2,5-диметил гексадиен-2,4	2	50	-	50

Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 80°C, 1 МПа H_2, 30 мин. Для 2,5-диметилгексадиена-2,4 целевыми олефинами считали оба изомера.

Переход от каркаса PAF-20 к PAF-30, обладающему более свободной расширенной пористой структурой, способствовал заметному повышению активности для катализатора Pd–PAF-30-*G0-OH* по сравнению с Pd–PAF-20-*G0-OH* (табл. 13) и отсутствию отрицательного дендритного эффекта в сравнении с катализатором Pd–PAF-30-NH_2-*пост*. Так, конверсия фенилацетилена в присутствии Pd–PAF-30-*G0-OH* увеличилась до 73% (против 21% в присутствии Pd–PAF-20-*G0-OH*), октина-1 – с 7% до 98%, а 2,5-диметилгексадиена-2,4 – с 26% до 100% (табл. 13). Для 2,5-диметилгексадиена-2,4 при переходе от Pd–PAF-20-*G0-OH* к Pd–PAF-30-*G0-OH* сохранилась и общая селективность по алкенам (96%), и отношение 2,5-диметилгексена-2 к 2,5-диметилгексену-3, равное 2:1. Последнее уступало таковому для

катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пост* (3:1; рис. 78, б), что можно объяснить влиянием дендронов, способствующим повышению доли термодинамического контроля в реакции. Наблюдаемый в сравнении с Pd–PAF-30-NH_2-*пост* положительный дендритный эффект [156,236] можно объяснить лучшей стабилизацией наночастиц диэтаноламинными фрагментами (что видно, в том числе, в спектрах РФЭС на рис. 70, б). Большее количество донорных функциональных групп и связывающий их с каркасом подвижный метильный мостик в совокупности обеспечивают высокую дисперсность и равномерное распределение частиц по размерам. Одновременно каркас PAF-30 обеспечивает лучшую в сравнении с PAF-20 диффузию в пористой структуре субстрата и продуктов реакции, что способствует повышению активности при сохранении селективности катализатора.

Последующий рост поколения дендронов, как и в случае использования материала на основе PAF-20, приводил к резкому падению активности по всем субстратам (табл. 13), 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. Дендроны с ростом поколения сами по себе создают все больше стерических препятствий для диффузии органических молекул, что в сочетании с ограниченным пространством пор ароматических каркасов становится критичным фактором для успешного протекания каталитических реакций.

Значения активности для всех модифицированных диэтаноламином Pd-катализаторов серии *G0-OH* и *G1-OH* представлены в таблице 14.

Таблица 14. Значения TOF, рассчитанные для катализаторов серии *G0-OH* и *G1-OH*.

Катализатор	TOF, $ч^{-1}$			
	Гексин-1	Октин-1	Фенилацетилен	2,5-диметил-гексадиен-2,4
Pd–PAF-20-*G0-OH*	105763	8226	24678	30554
Pd–PAF-30-*G0-OH*	117966	132881	98983	135593
Pd–PAF-20-*G1-OH*	25627	-	-	-
Pd–PAF-30-*G1-OH*	134463	-	-	-

Условия реакции: 1 мг кат., субстрат:Pd = 20000:1 (мольн.), 60ºС, 1 МПа H_2, 30 мин.

Для катализаторов Pd–PAF-20-*G0-OH* и Pd–PAF-30-*G0-OH* была исследована возможность повторного использования в гидрировании гексина-1 (рис. 86). Оба катализатора демонстрировали снижение активности после первого реакционного цикла, но далее конверсии стабилизировались. В случае обоих катализаторов следует также отметить резкое снижение

селективности по гексену-1 уже после 1-го цикла, которое для Pd–PAF-30-*G0-OH* в дальнейшем замедлялось.

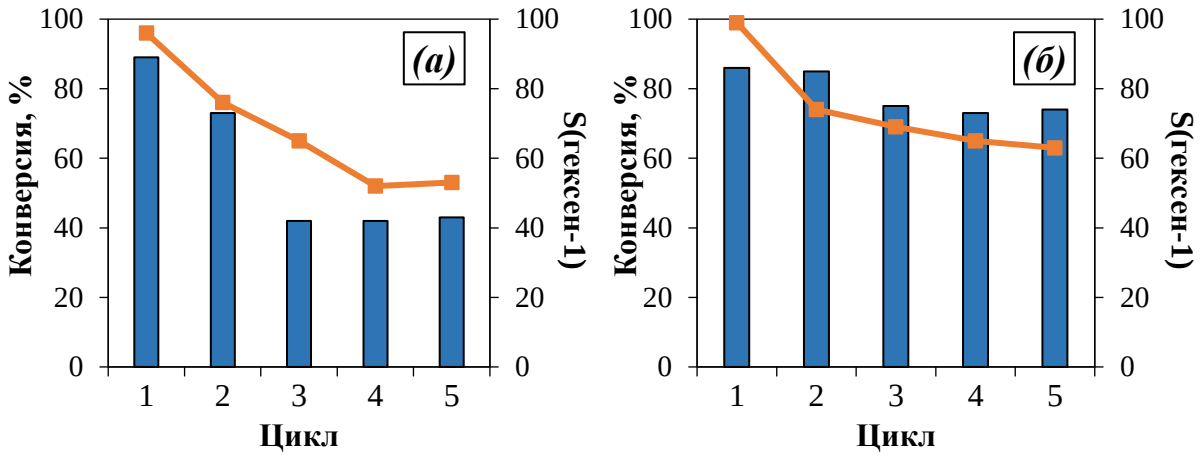


Рисунок 86. Повторное использование катализаторов на основе материалов, модифицированных диэтаноламинными дендронами: (а) Pd–PAF-20-*G0-OH, (б)* Pd–PAF-30-*G0-OH*. *Условия реакции:* 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 80°C, 1 МПа H_2, 30 мин.

Снижение конверсии с 1-го по 3-ий цикл, как и падение селективности, обусловлено частичным вымыванием палладия из структуры пористого ароматического каркаса, что подтверждается данными ПЭМ и РФЭС использованных катализаторов (табл. 15, рис. 87). Согласно данным РФЭС, после проведения 5 циклов повторного использования поверхностное содержание палладия уменьшается с 2.8 ат.% до 2.1 ат.% и с 1.3 ат.% до 1.0 ат.% для катализаторов Pd–PAF-20-*G0-OH* и Pd–PAF-30-*G0-OH*, соответственно (табл. 15). По данным ПЭМ, имело место небольшое увеличение среднего размера частиц с 2.5 до 2.6 нм для катализатора Pd–PAF-30-*G0-OH* и с 2.0 до 2.9 нм для катализатора Pd–PAF-20-*G0-OH*, при этом распределение наночастиц в материалах по-прежнему оставалось равномерным (рис. 87).

Таблица 15. Концентрация элементов в приповерхностом слое катализаторов до реакции и после 5 реакционных циклов.

Образец		C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	Cl, ат. %	Pd, ат. %
Pd-PAF-20-G0-OH	До реакции	82.2	13.3	1.5	0.1	2.8
	После 5 циклов	79.4	16.1	2.1	0.2	2.1
Pd-PAF-30-G0-OH	До реакции	85.6	11.2	1.7	0.2	1.3
	После 5 циклов	85.6	12.3	0.9	0.2	1.0

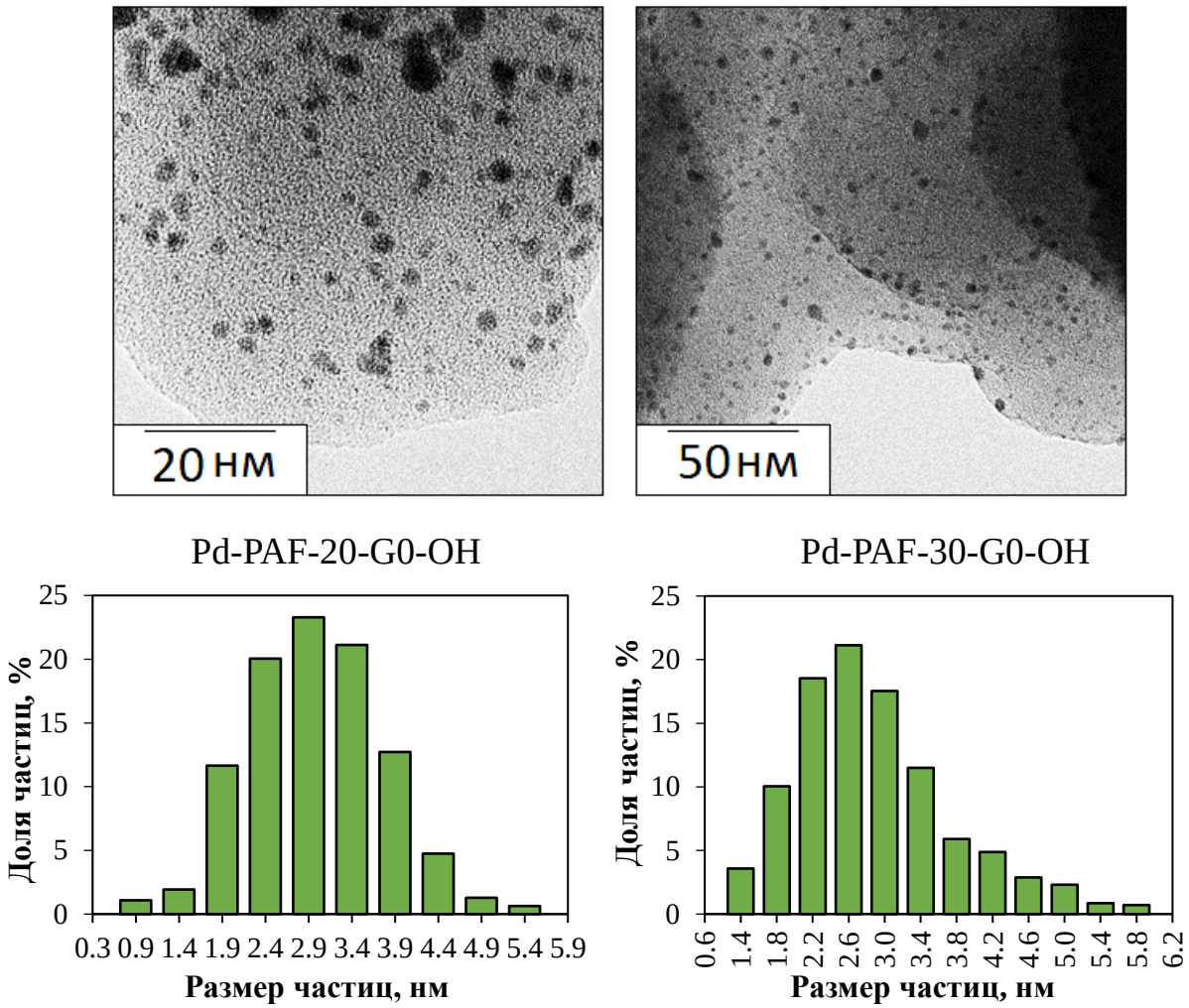


Рисунок 87. Микрофотографии катализаторов и распределение частиц металла по размерам в катализаторах на основе пористых ароматических каркасов после 5 циклов повторного использования для катализаторов Pd-PAF-20-G0-OH и Pd-PAF-30-G0-OH.

4.3.4. 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 -*пре/пост*: 5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* и 2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* (рис. 88). Более низкая активность данных систем обусловлена несколькими факторами:

- высокой дисперсностью наночастиц палладия;
- недостаточной стабилизацией наночастиц аминогруппами, что приводит к хемосорбции обогащенных электронами субстратов (терминальные алкины, сопряженные диены);

- малым размером пор, обусловленным взаимным проникновением фрагментов каркаса друг в друга, что особенно характерно для материалов *пре-* и *пре-/пост-* серий: диффузия субстратов и продуктов реакции в таких порах дополнительно затруднена в том числе из-за наличия в структуре носителя дополнительных функциональных групп.

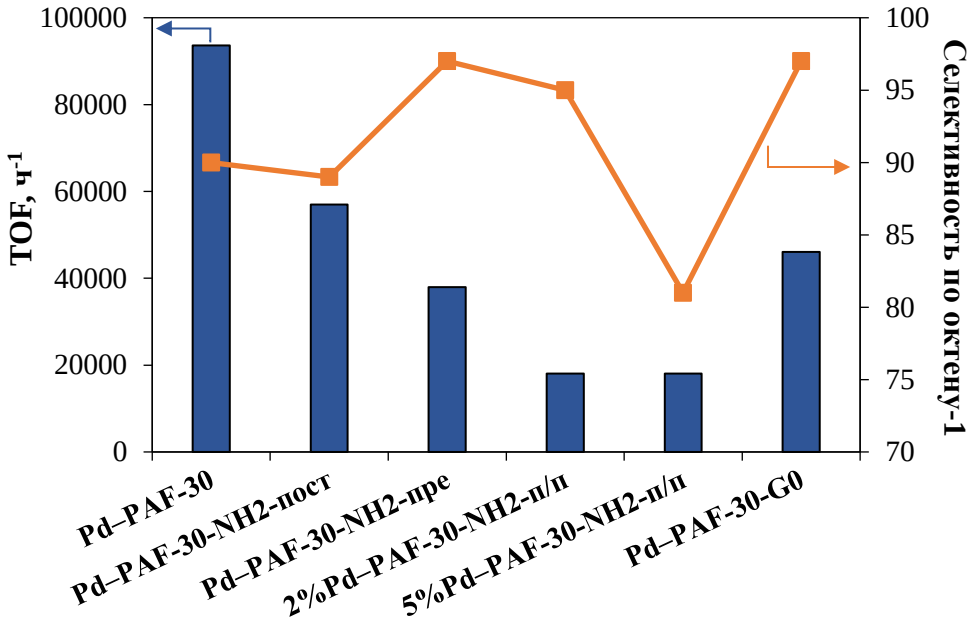


Рисунок 88. Сравнение активности и селективности палладиевых катализаторов на основе немодифицированного и модифицированных азотсодержащими группами пористых ароматических каркасов в гидрировании октина-1. Условия реакции: 1 мг кат., субстрат:Pd = 20000:1 (мольн.), 60ºC, 1 МПа H_2, 30 мин.

Общее снижение активности катализаторов на основе азотсодержащих материалов по сравнению с Pd–PAF-30 может быть также обусловлено блокировкой части активных центров на поверхности частиц палладия ввиду координации функциональными группами. Диэтаноламинные фрагменты, несмотря на свой относительно большой размер, благодаря большему количеству донорных функциональных групп и подвижной структуре, эффективно стабилизируют наночастицы; как следствие, катализатор Pd–PAF-30-*G0-OH* оказывается сравним в своей активности с Pd–PAF-30-NH_2-*пост* и Pd–PAF-30-NH_2-*пре*: Pd–PAF-30-NH_2-*пост* > Pd–PAF-30-*G0-OH* > Pd–PAF-30-NH_2-*пре* (рис. 88). Однако последующее увеличение поколения дендрона приводило к почти полному падению активности катализатора, ввиду проявления сильного отрицательного дендритного эффекта.

Что касается селективности, то для Pd–PAF-30 она достигает 90% при конверсии 37% за 30 минут и обеспечивается, прежде всего, эффективным вытеснением олефина алкином до полного превращения последнего. Схожая селективность (89%) при наличии аминогрупп для

катализатора Pd–PAF-30-NH_2-*пост* может быть обусловлена меньшим размером частиц по сравнению с Pd–PAF-30. Катализатор 5%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* отличается не только преобладанием малых пор (≤2 нм) в своей структуре и, соответственно, мелких высокодисперсных частиц (~1–2 нм), но и плотным расположением последних, что ведет к снижению селективности до 81%.

Напротив, особенно высокая селективность на уровне 95–98% была получена для катализаторов Pd–PAF-30-NH_2-*пре*, 2%Pd–PAF-30-NH_2-*пре/пост* и Pd–PAF-30-*G0-OH*, что связано с особыми геометрическими и электронными свойствами частиц в указанных катализаторах и влиянием их микроокружения. По сочетанию активность/селективность лучшими показали себя системы Pd–PAF-30-NH_2-*пре* и Pd–PAF-30-*G0-OH*, однако для последнего следует отметить быстрое падение селективности по целевым олефинам после первого цикла повторного использования.

Для всех синтезированных катализаторов была показана принципиальная возможность повторного использования (табл. 16). 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 16. Исследование стабильности катализаторов в селективном гидрировании различных субстратов.

№	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-*пост*		36	25	15	13	10	8
3	Pd–PAF-30-NH_2-*пре*		20	26	33	35	31	29
4	2%Pd–PAF-30-NH_2-*n/n*	Фенилацетилен	65	44	35	28	20	16
5	5%Pd–PAF-30-NH_2-*n/n*		31	26	23	19	17	18
6	Pd–PAF-30-G0	Гексин-1	86	85	75	73	74	-

Условия реакции: 1 мг кат., субстрат/Pd = 20000 (мольн.), 1 МПа H_2, 30 мин, *(1–5)* 60°C, *(6)* 80°C.

5. Заключение

В рамках настоящей работы проведен сравнительный анализ активности и селективности Pd-катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов, полученных подходами *пре-*, *пост*-модификации либо комбинацией двух стратегий, в селективном гидрировании алкинов и диенов. Определены особенности протекания реакции на синтезированных катализаторах; установлена связь между каталитической активностью полученных систем, свойствами наночастиц палладия, внедренных в структуру носителя, и его строением.

В ходе работы были разработаны новые методики синтеза аминосодержащих пористых ароматических каркасов, впервые получены материалы данного класса, содержащие в структуре диэтаноламинные дендроны. Установлено, что выбор подхода к функционализации пористых ароматических каркасов имеет определяющее значение для получения материалов с заданными текстурными характеристиками. От параметров пористой структуры носителя зависят дисперсность частиц активной фазы, электронные и геометрические характеристики их поверхности и массоперенос реагентов и продуктов в системе – все это, в свою очередь, определяет активность и селективность катализатора.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для разработки новых подходов к направленному синтезу каталитических систем на основе пористых органических полимеров с заданными текстурными характеристиками носителя и параметрами активной фазы для широкого круга процессов нефтехимического синтеза.

6. 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/диэтаноламином (PAF-20-NH_2-*пост* и PAF-30-NH_2-*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-NH_2-*пре* и PAF-30-NH_2-*пре*). Путем комбинации двух методов были синтезированы материалы PAF-20-NH_2-*пре/пост* и PAF-30-NH_2-*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-NH_2-*пост* и Pd–PAF-30-NH_2-*пост* распределение близко к нормальному с максимумами при 2.9 и 3.5 нм, в то время как Pd–PAF-20-NH_2-*пре* и Pd–PAF-30-NH_2-*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 диэтаноламина, 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-NH_2-*пост* и Pd–PAF-30-NH_2-*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-NH_2-*пре* и Pd–PAF-30-NH_2-*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 диэтаноламина, 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 C_8-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 сокращений

PAF – пористые ароматические каркасы

MOF – металл-органические каркасы

COF – ковалентные органические каркасы

CMP – сопряженные микропористые полимеры

SAC (single-atom catalysts) – катализаторы с моноатомными центрами

ИСП-ОЭС – оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

РФЭС – рентгеновская фото-эмиссионая спектроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия

HRTEM – просвечивающая электронная спектроскопия высокого разрешения

EXAFS – протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

HAADF-STEM – темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с регистрацией электронов, рассеянных под большими углами

РСА – рентгено-структурный анализ

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Твердотельная CP-MAS ЯМР-спектроскопия – твердотельная ЯМР-спектроскопия с применением метода вращения под магическим углом с переносом поляризации

Модель BET/БЭТ – модель Брунауэра-Эммета-Теллера

2D-NLDFT – двумерная модель расчета распределения пор по размерам, основанная на теории нелокального функционала плотности

DETA – диэтилентриамин

PEG – полиэтиленгликоль

PPI дендримеры – полипропилениминные дендримеры

PAMAM дендримеры – полиамидоаминные дендримеры

DMDPDI – 4,4′-(3,3′-диметокси)дифенил диизоцианат

TDI – толуол-2,4-диизоцианат

MPDI – метилен-бис(*п*-фенилен диизоцианат)

ДМФА – диметилформамид

dba – дибензилиденацетон

Ludox HS40 – кремнезем коллоидный, 40 масс.% в воде

OAc – ацетат

acac – ацетилацетон

PPh_3 – трифенилфосфин

7. Список литературы

1. Nikolaev S.A., Zanaveskin L.N., Smirnov V. V, Averyanov V.A., Zanaveskin K.L. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects // *Russian Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 78, № 3. – P. 231–247.
2. McCue A.J., Anderson J.A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 9, № 2. – P. 142–153.
3. Yang Z., Han J., Fan Q., Jia H., Zhang F. Catalytic hydrogenation of a pyrolysis gasoline model feed over supported NiRu bimetallic catalysts with Ru content from 0.01 wt% to 0.1 wt% // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 568. – P. 183–190.
4. Cheng Y.M., Chang J.R., Wu J.C. Kinetic study of pyrolysis gasoline hydrogenation over supported palladium catalyst // *Applied Catalysis*. – 1986. – Vol. 24, № 1–2. – P. 273–285.
5. Bailón-García E., Maldonado-Hódar F., Pérez-Cadenas A., Carrasco-Marín F. Catalysts Supported on Carbon Materials for the Selective Hydrogenation of Citral // *Catalysts*. – 2013. – Vol. 3, № 4. – P. 853–877.
6. Rubulotta G., Luska K.L., Urbina-Blanco C.A., Eifert T., Palkovits R., Quadrelli E.A., Thieuleux C., Leitner W. Highly Selective Hydrogenation of R-(+)-Limonene to (+)-p-1-Menthene in Batch and Continuous Flow Reactors // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – Vol. 5, № 5. – P. 3762–3767.
7. Wilhite B.A., McCready M.J., Varma A. Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/γ-Al2O3 catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41, № 14. – P. 3345–3350.
8. Golubina E.V., Lokteva E.S., Erokhin A.V., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Likholobov V.A., Lunin V.V. The role of metal–support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 90–99.
9. Zaitseva N.A., Molchanov V. V., Chesnokov V. V., Buyanov R.A., Zaikovskii V.I. Effect of the nature of coke-forming species on the crystallographic characteristics and catalytic properties of metal-filamentous carbon catalysts in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene // *Kinetics and Catalysis*. – 2003. – Vol. 44, № 1. – P. 129–134.
10. Shi X., Lin Y., Huang L., Sun Z., Yang Y., Zhou X., Vovk E., Liu X., Huang X., Sun M., Wei S., Lu J. Copper Catalysts in Semihydrogenation of Acetylene: From Single Atoms to Nanoparticles // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10, № 5. – P. 3495–3504.
11. Chanerika R., Shozi M.L., Friedrich H.B. Synthesis and Characterization of Ag/Al2O3Catalysts

for the Hydrogenation of 1-Octyne and the Preferential Hydrogenation of 1-Octyne vs 1-Octene // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7, № 5. – P. 4026–4040.

12. Zhao X., Chang Y., Chen W.J., Wu Q., Pan X., Chen K., Weng B. Recent Progress in Pd-Based Nanocatalysts for Selective Hydrogenation // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7, № 1. – P. 17–31.
13. Carturan G., Cocco G., Facchin G., Navazio G. Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd-Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1984. – Vol. 26, № 3. – P. 375–384.
14. Anderson J.A., Mellor J., Wells R.P.K. Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 261, № 2. – P. 208–216.
15. Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 2. – P. 683–733.
16. Kruppe C.M., Krooswyk J.D., Trenary M. Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in the Presence of a Carbonaceous Surface Layer on a Pd/Cu(111) Single-Atom Alloy // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7, № 12. – P. 8042–8049.
17. Riyapan S., Zhang Y., Wongkaew A., Pongthawornsakun B., Monnier J.R., Panpranot J. Preparation of improved Ag-Pd/TiO2 catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene // *Catalysis Science and Technology*. – 2016. – Vol. 6, № 14. – P. 5608–5617.
18. Yang L., Guo Y., Long J., Xia L., Li D., Xiao J., Liu H. PdZn alloy nanoparticles encapsulated within a few layers of graphene for efficient semi-hydrogenation of acetylene // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55, № 97. – P. 14693–14696.
19. Insorn P., Kitiyanan B. Selective hydrogenation of mixed C4 containing high vinyl acetylene by Mn-Pd, Ni-Pd and Ag-Pd on Al2O3 catalysts // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 256. – P. 223–230.
20. Huang L., Subramanian R., Wang J., Kwon Oh J., Ye Z. Ligand screening for palladium nanocatalysts towards selective hydrogenation of alkynes // *Molecular Catalysis*. – 2020. – Vol. 488. – P. 110923.
21. Boitiaux J.P., Cosyns J., Martino G. Additives Effects in the Selective Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1982. – Vol. 11. – P. 355–368.
22. Lindlar H. Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen // *Helvetica Chimica Acta*. – 1952. – Vol. 35, № 2. – P. 446–450.
23. García-Mota M., Gómez-Díaz J., Novell-Leruth G., Vargas-Fuentes C., Bellarosa L., Bridier B., Pérez-Ramírez J., López N. A density functional theory study of the “mythic” Lindlar

hydrogenation catalyst // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2011. – Vol. 128, № 4. – P. 663–673.

24. Crespo-Quesada M., Cárdenas-Lizana F., Dessimoz A.-L., Kiwi-Minsker L. Modern Trends in Catalyst and Process Design for Alkyne Hydrogenations // *ACS Catalysis*. – 2012. – Vol. 2, № 8. – P. 1773–1786.
25. Stakheev A.Y., Kustov L.. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 188, № 1–2. – P. 3–35.
26. Verde-Sesto E., Pintado-Sierra M., Corma A., Maya E.M., de la Campa J.G., Iglesias M., Sánchez F. First Pre-Functionalised Polymeric Aromatic Framework from Mononitrotetrakis(iodophenyl)methane and its Applications // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20, № 17. – P. 5111–5120.
27. Barin G., Peterson G.W., Crocellà V., Xu J., Colwell K.A., Nandy A., Reimer J.A., Bordiga S., Long J.R. Highly effective ammonia removal in a series of Brønsted acidic porous polymers: Investigation of chemical and structural variations // *Chemical Science*. – 2017. – Vol. 8, № 6. – P. 4399–4409.
28. Xu H. Sen, Ding S.Y., An W.K., Wu H., Wang W. Constructing Crystalline Covalent Organic Frameworks from Chiral Building Blocks // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, № 36. – P. 11489–11492.
29. Kalaj M., Cohen S.M. Postsynthetic Modification: An Enabling Technology for the Advancement of Metal–Organic Frameworks // *ACS Central Science*. – 2020. – Vol. 6, № 7. – P. 1046–1057.
30. Yusran Y., Guan X., Li H., Fang Q., Qiu S. Postsynthetic functionalization of covalent organic frameworks // *National Science Review*. – 2020. – Vol. 7, № 1. – P. 170–190.
31. Mei D., Sheth P.A., Neurock M., Smith C.M. First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene over Pd(111) // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 242, № 1. – P. 1–15.
32. Guo X.C., Madix R.J. Selective Hydrogenation and H-D Exchange of Unsaturated Hydrocarbons on Pd(100)-P(1×1)-H(D) // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 155, № 2. – P. 336–344.
33. Molnár Á., Sárkány A., Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: Chemo-, regio- and stereo-selectivity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Vol. 173, № 1–2. – P. 185–221.
34. Mastalir Á., Király Z., Berger F. Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 269, № 1–2. – P. 161–168.
35. Ryndin Y.A., Nosova L. V., Boronin A.I., Chuvilin A.L. Effect of dispersion of supported

palladium on its electronic and catalytic properties in the hydrogenation of vinylacetylene // *Applied Catalysis*. – 1988. – Vol. 42, № 1. – P. 131–141.

36. Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, № 37. – P. 13933–13937.
37. Stakheev A.Y., Markov P. V., Taranenko A.S., Bragina G.O., Baeva G.N., Tkachenko O.P., Mashkovskii I.S., Kashin A.S. Size effect of Pd nanoparticles in the selective liquid-phase hydrogenation of diphenylacetylene // *Kinetics and Catalysis*. – 2015. – Vol. 56, № 6. – P. 733–740.
38. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 469. – P. 98–110.
39. Telkar M.M., Rode C. V., Chaudhari R. V., Joshi S.S., Nalawade A.M. Shape-controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and styrene oxide // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 273, № 1–2. – P. 11–19.
40. Semagina N., Kiwi-Minsker L. Palladium nanohexagons and nanospheres in selective alkyne hydrogenation // *Catalysis Letters*. – 2009. – Vol. 127, № 3–4. – P. 334–338.
41. Yang B., Burch R., Hardacre C., Headdock G., Hu P. Influence of surface structures, subsurface carbon and hydrogen, and surface alloying on the activity and selectivity of acetylene hydrogenation on Pd surfaces: A density functional theory study // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 305. – P. 264–276.
42. Shamsiev R.S., Finkelshtein E.I. Adsorption of phenylacetylene and styrene on palladium surface: a DFT study // *Journal of Molecular Modeling*. – 2018. – Vol. 24, № 7. – P. 143.
43. Huang L., Hu K., Ye G., Ye Z. Highly selective semi-hydrogenation of alkynes with a Pd nanocatalyst modified with sulfide-based solid-phase ligands // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 506. – P. 111535.
44. Crespo-Quesada M., Dykeman R.R., Laurenczy G., Dyson P.J., Kiwi-Minsker L. Supported nitrogen-modified Pd nanoparticles for the selective hydrogenation of 1-hexyne // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 279, № 1. – P. 66–74.
45. Klasovsky F., Claus P., Wolf D. Influence of preparation parameters on the performance of colloid-derived oxidic palladium catalysts for selective hydrogenation of C-C triple bonds // *Topics in Catalysis*. – 2009. – Vol. 52, № 4. – P. 412–423.
46. Karousis N., Tsotsou G.-E., Evangelista F., Rudolf P., Ragoussis N., Tagmatarchis N. Carbon Nanotubes Decorated with Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 35. – P. 13463–13469.

47. Schwab F., Weidler N., Lucas M., Claus P. Highly cis-selective and lead-free hydrogenation of 2-hexyne by a supported Pd catalyst with an ionic-liquid layer // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50, № 72. – P. 10406–10408.
48. Li R., Yue Y., Chen Z., Chen X., Wang S., Jiang Z., Wang B., Xu Q., Han D., Zhao J. Selective hydrogenation of acetylene over Pd-Sn catalyst: Identification of Pd2Sn intermetallic alloy and crystal plane-dependent performance // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – Vol. 279. – P. 119348.
49. Chung Y.M., Rhee H.K. Pt-Pd bimetallic nanoparticles encapsulated in dendrimer nanoreactor // *Catalysis Letters*. – 2003. – Vol. 85, № 3–4. – P. 159–164.
50. Liu J., Uhlman M.B., Montemore M.M., Trimpalis A., Giannakakis G., Shan J., Cao S., Hannagan R.T., Sykes E.C.H., Flytzani-Stephanopoulos M. Integrated Catalysis-Surface Science-Theory Approach to Understand Selectivity in the Hydrogenation of 1-Hexyne to 1-Hexene on PdAu Single-Atom Alloy Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9, № 9. – P. 8757–8765.
51. Su J., Chen J.-S. Synthetic porous materials applied in hydrogenation reactions // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Vol. 237. – P. 246–259.
52. Nikolaev S.A., Krotova I.N. Partial hydrogenation of phenylacetylene over gold- and palladium-containing catalysts // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – Vol. 53, № 6. – P. 394–400.
53. Weerachawanasak P., Mekasuwandumrong O., Arai M., Fujita S.I., Praserthdam P., Panpranot J. Effect of strong metal-support interaction on the catalytic performance of Pd/TiO2 in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 262, № 2. – P. 199–205.
54. Jackson S.D., Hamilton C.A., Kelly G.J., De Bruin D. The hydrogenation of C-5 alkynes over palladium catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2001. – Vol. 73, № 1. – P. 77–82.
55. Jackson S.D., Casey N.J. Hydrogenation of propyne over palladium catalysts // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1995. – Vol. 91, № 18. – P. 3269–3274.
56. Duca D., Frusteri F., Parmaliana A., Deganello G. Selective hydrogenation of acetylene in ethylene feedstocks on Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 146, № 2. – P. 269–284.
57. Panpranot J., Phandinthong K., Sirikajorn T., Arai M., Praserthdam P. Impact of palladium silicide formation on the catalytic properties of Pd/SiO2 catalysts in liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 261, № 1. – P. 29–35.
58. Mastalir Á., Király Z., Szöllosi G., Bartók M. Preparation of Organophilic Pd–Montmorillonite, An Efficient Catalyst in Alkyne Semihydrogenation // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 194,

№ 1. – P. 146–152.

59. Melnikov D., Reshetina M., Novikov A., Cherednichenko K., Stavitskaya A., Stytsenko V., Vinokurov V., Huang W., Glotov A. Strategies for palladium nanoparticles formation on halloysite nanotubes and their performance in acetylene semi-hydrogenation // *Applied Clay Science*. – 2023. – Vol. 232. – P. 106763.
60. Lee Y.C., Liu Y.L., Shen J.L., Hsu I.J., Cheng P.W., Cheng C.F., Ko C.H. Blue–green luminescence from mesoporous MCM-48 molecular sieves // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 341, № 1–3. – P. 16–20.
61. Marín-Astorga N., Pecchi G., Pinnavaia T.J., Alvez-Manoli G., Reyes P. Mesostructured silicas as supports for palladium-catalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1-hexyne to alkenes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 247, № 1–2. – P. 145–152.
62. Alvez-Manoli G., Pinnavaia T.J., Zhang Z., Lee D.K., Marín-Astorga K., Rodriguez P., Imbert F., Reyes P., Marín-Astorga N. Stereo-selective hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium catalysts supported on mesostructured materials // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 387, № 1–2. – P. 26–34.
63. Long W., Brunelli N.A., Didas S.A., Ping E.W., Jones C.W. Aminopolymer-silica composite-supported Pd catalysts for selective hydrogenation of alkynes // *ACS Catalysis*. – 2013. – Vol. 3, № 8. – P. 1700–1708.
64. Sajiki H., Mori S., Ohkubo T., Ikawa T., Kume A., Maegawa T., Monguchi Y. Partial Hydrogenation of Alkynes tocis-Olefins by Using a Novel Pd0–Polyethyleneimine Catalyst // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – Vol. 14, № 17. – P. 5109–5111.
65. Mori S., Ohkubo T., Ikawa T., Kume A., Maegawa T., Monguchi Y., Sajiki H. Pd(0)-polyethyleneimine complex as a partial hydrogenation catalyst of alkynes to alkenes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – Vol. 307, № 1–2. – P. 77–87.
66. Latypova A.R., Lebedev M.D., Rumyantsev E. V., Filippov D. V., Lefedova O. V., Bykov A. V., Doluda V.Y. Amino-modified silica as effective support of the palladium catalyst for 4-nitroaniline hydrogenation // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, № 4. – P. 22–25.
67. Rossi L.M., Nangoi I.M., Costa N.J.S. Ligand-assisted preparation of palladium supported nanoparticles: A step toward size control // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48, № 11. – P. 4640–4642.
68. Da Silva F.P., Fiorio J.L., Rossi L.M. Tuning the catalytic activity and selectivity of Pd nanoparticles using ligand-modified supports and surfaces // *ACS Omega*. – 2017. – Vol. 2, № 9. – P. 6014–6022.
69. Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Semernina V., Zolotukhina A., Ivanov A., Abbott G., Rosenberg E., Vinokurov V. Pd nanoparticles in dendrimers immobilized on silica-polyamine

composites as catalysts for selective hydrogenation // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – Vol. 6, № 11. – P. 8807–8816.

70. Dhiman M., Chalke B., Polshettiwar V. Efficient Synthesis of Monodisperse Metal (Rh, Ru, Pd) Nanoparticles Supported on Fibrous Nanosilica (KCC-1) for Catalysis // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2015. – Vol. 3, № 12. – P. 3224–3230.
71. Huo J., Johnson R.L., Duan P., Pham H.N., Mendivelso-Perez D., Smith E.A., Datye A.K., Schmidt-Rohr K., Shanks B.H. Stability of Pd nanoparticles on carbon-coated supports under hydrothermal conditions // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Vol. 8, № 4. – P. 1151–1160.
72. Oliveira R.L., Kerstien J., Schomäcker R., Thomas A. Pd nanoparticles confined in mesoporous N-doped carbon silica supports: A synergistic effect between catalyst and support // *Catalysis Science and Technology*. – 2020. – Vol. 10, № 5. – P. 1385–1394.
73. Li Z., Ren Q., Wang X., Chen W., Leng L., Zhang M., Horton J.H., Liu B., Xu Q., Wu W., Wang J. Highly Active and Stable Palladium Single-Atom Catalyst Achieved by a Thermal Atomization Strategy on an SBA-15 Molecular Sieve for Semi-Hydrogenation Reactions // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13, № 2. – P. 2530–2537.
74. Kuwahara Y., Kango H., Yamashita H. Pd Nanoparticles and Aminopolymers Confined in Hollow Silica Spheres as Efficient and Reusable Heterogeneous Catalysts for Semihydrogenation of Alkynes // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9, № 3. – P. 1993–2006.
75. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A. Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // *Catalysts*. – 2017. – Vol. 7, № 3. – P. 86.
76. Karakanov E.A., Zolotukhina A. V., Ivanov A.O., Maximov A.L. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles, Immobilized in Silica Pores, as Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Compounds // *ChemistryOpen*. – 2019. – Vol. 8, № 3. – P. 358–381.
77. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zakharyan E.M., Zolotukhina A. V., Ivanov A.O. Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Molecular Catalysis*. – 2017. – Vol. 440, № 5. – P. 107–119.
78. Boitiaux J.P., Cosyns J., Vasudevan S. Hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons over highly dispersed Pd catalyst // *Applied Catalysis*. – 1985. – Vol. 15, № 2. – P. 317–326.
79. Zhu J., Holmen A., Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5, № 2. – P. 378–401.
80. Sharma P., Krishnapriya R., Sharma P.R., Sharma R.K. Recent Advances in Synthesis of Metal-Carbon Nanocomposites and Their Application in Catalytic Hydrogenation Reactions: chapter //

ACS Symposium Series. – 2020. – Vol. 1359. – P. 403–458.

81. Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116, № 9. – P. 5464–5519.
82. Yu R., Liu Q., Tan K.L., Xu G.Q., Ng S.C., Chan H.S.O., Hor T.S.A. Preparation, characterisation and catalytic hydrogenation properties of palladium supported on C60 // *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*. – 1997. – Vol. 93, № 12. – P. 2207–2210.
83. Wang A., Li J., Zhang T. Heterogeneous single-atom catalysis // *Nature Reviews Chemistry*. – 2018. – Vol. 2, № 6. – P. 65–81.
84. Burueva D.B., Sviyazov S. V., Huang F., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A. V., Bukhtiyarov V.I., Liu H., Koptyug I. V. Pd on Nanodiamond/Graphene in Hydrogenation of Propyne with Parahydrogen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, № 49. – P. 27221–27229.
85. Huang F., Jia Z., Diao J., Yuan H., Su D., Liu H. Palladium nanoclusters immobilized on defective nanodiamond-graphene core-shell supports for semihydrogenation of phenylacetylene // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – Vol. 33. – P. 31–36.
86. Hauke F., Hirsch A. Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes // Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. – Germany: Wiley, 2010. – P. 135–198.
87. Dobrovolná Z., Kačer P., Červený L. Competitive hydrogenation in alkene–alkyne–diene systems with palladium and platinum catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1998. – Vol. 130, № 3. – P. 279–284.
88. Chan C.W.A., Xie Y., Cailuo N., Yu K.M.K., Cookson J., Bishop P., Tsang S.C. New environmentally friendly catalysts containing Pd-interstitial carbon made from Pd-glucose precursors for ultraselective hydrogenations in the liquid phase // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47, № 28. – P. 7971–7973.
89. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – Vol. 354, № 6348. – P. 56–58.
90. Rodriguez N.M., Kim M.S., Baker R.T.K. Carbon nanofibers: A unique catalyst support medium // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98, № 50. – P. 13108–13111.
91. Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia Á., Pradhan B.K., Linares-Solano Á., Cazorla-Amorós D. Semihydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by Palladium Nanoparticles Supported on Carbon Materials // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 10. – P. 3827–3834.
92. Jung A., Jess A., Schubert T., Schütz W. Performance of carbon nanomaterial (nanotubes and

nanofibres) supported platinum and palladium catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde and of 1-octyne // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 362, № 1–2. – P. 95–105.

93. Yan H., Cheng H., Yi H., Lin Y., Yao T., Wang C., Li J., Wei S., Lu J. Single-Atom Pd 1 /Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, № 33. – P. 10484–10487.
94. Yan H., Lv H., Yi H., Liu W., Xia Y., Huang X., Huang W., Wei S., Wu X., Lu J. Understanding the underlying mechanism of improved selectivity in pd1 single-atom catalyzed hydrogenation reaction // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 366. – P. 70–79.
95. Li F., Zhang G., Song Y. Fabrication and Evaluation of Multi-Walled Carbon Nanotubes Supported Novel Catalyst for Select Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural // *Energy Technology*. – 2018. – Vol. 6, № 9. – P. 1633–1641.
96. Wan Y., Yang H., Zhao D. "Host-guest" chemistry in the synthesis of ordered nonsiliceous mesoporous materials // *Accounts of Chemical Research*. – 2006. – Vol. 39, № 7. – P. 423–432.
97. Xing R., Liu N., Liu Y., Wu H., Jiang Y., Chen L., He M., Wu P. Novel Solid Acid Catalysts: Sulfonic Acid Group-Functionalized Mesostructured Polymers // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17, № 14. – P. 2455–2461.
98. Xing R., Liu Y., Wu H., Li X., He M., Wu P. Preparation of active and robust palladium nanoparticle catalysts stabilized by diamine-functionalized mesoporous polymers // *Chemical Communications*. – 2008. – Vol. 47. – P. 6297–6299.
99. Muylaert I., Verberckmoes A., Spileers J., Demuynck A., Peng L., De Clippel F., Sels B., Van Der Voort P. Synthesis of sulphonated mesoporous phenolic resins and their application in esterification and asymmetric aldol reactions // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol. 138, № 1. – P. 131–139.
100. Yao C., Li H., Wu H., Liu Y., Wu P. Mesostructured polymer-supported diphenylphosphine–palladium complex: An efficient and recyclable catalyst for Heck reactions // *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 10, № 7. – P. 1099–1102.
101. Boronoev M.P., Subbotina E.S., Kurmaeva A.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Platinum and palladium nanoparticles in modified mesoporous phenol—formaldehyde polymers as hydrogenation catalysts // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – Vol. 56, № 2. – P. 109–120.
102. Boronoev M.P., Zolotukhina A. V., Ignatyeva V.I., Terenina M. V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Palladium Catalysts Based on Mesoporous Organic Materials in Semihydrogenation of Alkynes // *Macromolecular Symposia*. – 2016. – Vol. 363, № 1. – P. 57–63.
103. Deng D., Yang Y., Gong Y., Li Y., Xu X., Wang Y. Palladium nanoparticles supported on mpg-

C3N4 as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions // *Green Chemistry*. – 2013. – Vol. 15, № 9. – P. 2525–2531.

104. Advani J.H., Khan N.H., Bajaj H.C., Biradar A. V. Stabilization of palladium nanoparticles on chitosan derived N-doped carbon for hydrogenation of various functional groups // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 487. – P. 1307–1315.
105. Liu J., Lin S., Sun J., Ma L. In-situ facile synthesis novel N-doped thin graphene layer encapsulated Pd@N/C catalyst for semi-hydrogenation of alkynes // *Journal of Catalysis*. – 2022. – Vol. 405. – P. 553–560.
106. Ge Q., Yu H., Zhang L., Ni S., Wu W., Yang H., Liu J., Huang K. Honeycomb-like nitrogen-doped porous carbon nanosphere encapsulated ultrafine Pd nanoparticles for selectively catalyzing hydrogenation of cinnamaldehyde in water // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2022. – Vol. 336. – P. 111865.
107. Contreras R.C., Guicheret B., Machado B.F., Rivera-Cárcamo C., Curiel Alvarez M.A., Valdez Salas B., Ruttert M., Placke T., Favre Réguillon A., Vanoye L., de Bellefon C., Philippe R., Serp P. Effect of mesoporous carbon support nature and pretreatments on palladium loading, dispersion and apparent catalytic activity in hydrogenation of myrcene // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 372. – P. 226–244.
108. Zhang W., Wang F., Li X., Liu Y., Liu Y., Ma J. Fabrication of hollow carbon nanospheres introduced with Fe and N species immobilized palladium nanoparticles as catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under mild reaction conditions // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 404. – P. 398–408.
109. Li X., Pan Y., Yi H., Hu J., Yang D., Lv F., Li W., Zhou J., Wu X., Lei A., Zhang L. Mott-Schottky Effect Leads to Alkyne Semihydrogenation over Pd-Nanocube@N-Doped Carbon // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9, № 5. – P. 4632–4641.
110. Li S., Yue G., Li H., Liu J., Hou L., Wang N., Cao C., Cui Z., Zhao Y. Pd single atom stabilized on multiscale porous hollow carbon fibers for phenylacetylene semi-hydrogenation reaction // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 454. – P. 140031.
111. Chaikittisilp W., Ariga K., Yamauchi Y. A new family of carbon materials: Synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, № 1. – P. 14–19.
112. Li X., Zhang W., Liu Y., Li R. Palladium Nanoparticles Immobilized on Magnetic Porous Carbon Derived from ZIF-67 as Efficient Catalysts for the Semihydrogenation of Phenylacetylene under Extremely Mild Conditions // *ChemCatChem*. – 2016. – Vol. 8, № 6. – P. 1111–1118.
113. Luo Q., Wang Z., Chen Y., Mao S., Wu K., Zhang K., Li Q., Lv G., Huang G., Li H., Wang Y. Dynamic Modification of Palladium Catalysts with Chain Alkylamines for the Selective

Hydrogenation of Alkynes // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13, № 27. – P. 31775–31784.

114. Bavykina A., Kolobov N., Khan I.S., Bau J.A., Ramirez A., Gascon J. Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 16. – P. 8468–8535.
115. Konnerth H., Prechtl M.H.G. Selective partial hydrogenation of alkynes to (Z)-alkenes with ionic liquid-doped nickel nanocatalysts at near ambient conditions // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52, № 58. – P. 9129–9132.
116. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks // *Science*. – 2010. – Vol. 329, № 5990. – P. 424–428.
117. Perez E., Karunaweera C., Musselman I., Balkus K., Ferraris J. Origins and Evolution of Inorganic-Based and MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations // *Processes*. – 2016. – Vol. 4, № 3. – P. 32.
118. Wang Q., Astruc D. State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 2. – P. 1438–1511.
119. Yin D., Li C., Ren H., Shekhah O., Liu J., Liang C. Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7, № 3. – P. 1626–1633.
120. Wu H.Q., Huang L., Li J.Q., Zheng A.M., Tao Y., Yang L.X., Yin W.H., Luo F. Pd@Zn-MOF-74: Restricting a Guest Molecule by the Open-Metal Site in a Metal-Organic Framework for Selective Semihydrogenation // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57, № 20. – P. 12444–12447.
121. Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V., Kozlova L.M., Kapustin G.I., Grünert W., Solov'eva S.E., Antipin I.S., Kustov L.M. 2-Butyne-1,4-diol hydrogenation over palladium supported on Zn2+-based – MOF and host–guest MOF/calix[4]arene materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 166. – P. 167–175.
122. Baimuratova R.K., Andreeva A. V., Uflyand I.E., Shilov G. V., Bukharbayeva F.U., Zharmagambetova A.K., Dzhardimalieva G.I. Synthesis and Catalytic Activity in the Hydrogenation Reaction of Palladium-Doped Metal-Organic Frameworks Based on Oxo-Centered Zirconium Complexes // *Journal of Composites Science*. – 2022. – Vol. 6, № 10. – P. 299.
123. Choe K., Zheng F., Wang H., Yuan Y., Zhao W., Xue G., Qiu X., Ri M., Shi X., Wang Y., Li G., Tang Z. Fast and Selective Semihydrogenation of Alkynes by Palladium Nanoparticles Sandwiched in Metal–Organic Frameworks // *Angewandte Chemie*. – 2020. – Vol. 132, № 9. – P. 3679–3686.

124. Bakuru V.R., Velaga B., Peela N.R., Kalidindi S.B. Hybridization of Pd Nanoparticles with UiO-66(Hf) Metal-Organic Framework and the Effect of Nanostructure on the Catalytic Properties // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – Vol. 24, № 60. – P. 15978–15982.
125. Tanabe K.K., Cohen S.M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40, № 2. – P. 498–519.
126. Li Z., Hu M., Liu J., Wang W., Li Y., Fan W., Gong Y., Yao J., Wang P., He M., Li Y. Mesoporous silica stabilized MOF nanoreactor for highly selective semi-hydrogenation of phenylacetylene via synergistic effect of Pd and Ru single site // *Nano Research*. – 2022. – Vol. 15, № 3. – P. 1983–1992.
127. Li L., Yang W., Yang Q., Guan Q., Lu J., Yu S.H., Jiang H.L. Accelerating Chemo- And Regioselective Hydrogenation of Alkynes over Bimetallic Nanoparticles in a Metal-Organic Framework // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10, № 14. – P. 7753–7762.
128. Peng L., Zhang J., Yang S., Han B., Sang X., Liu C., Yang G. The ionic liquid microphase enhances the catalytic activity of Pd nanoparticles supported by a metal-organic framework // *Green Chemistry*. – 2015. – Vol. 17, № 8. – P. 4178–4182.
129. Kandiah M., Nilsen M.H., Usseglio S., Jakobsen S., Olsbye U., Tilset M., Larabi C., Quadrelli E.A., Bonino F., Lillerud K.P. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22, № 24. – P. 6632–6640.
130. Das S., Heasman P., Ben T., Qiu S. Porous Organic Materials: Strategic Design and Structure-Function Correlation // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, № 3. – P. 1515–1563.
131. Giri A., Patra A. Porous Organic Polymers: Promising Testbed for Heterogeneous Reactive Oxygen Species Mediated Photocatalysis and Nonredox CO2 Fixation // *The Chemical Record*. – 2022. – Vol. 22, № 9. – P. e202200071.
132. Sarkar C., Shit S.C., Das N., Mondal J. Presenting porous-organic-polymers as next-generation invigorating materials for nanoreactors // *Chemical Communications*. – 2021. – Vol. 57, № 69. – P. 8550–8567.
133. Zhang Y., Riduan S.N. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41, № 6. – P. 2083–2094.
134. Kim J.H., Kang D.W., Yun H., Kang M., Singh N., Kim J.S., Hong C.S. Post-synthetic modifications in porous organic polymers for biomedical and related applications // *Chemical Society Reviews*. – 2022. – Vol. 51, № 1. – P. 43–56.
135. Segura J.L., Royuela S., Mar Ramos M. Post-synthetic modification of covalent organic frameworks // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48, № 14. – P. 3903–3945.
136. Huang J., Turner S.R. Hypercrosslinked Polymers: A Review // *Polymer Reviews*. – 2018. – Vol. 58, № 1. – P. 1–41.

137. Tan L., Tan B. Hypercrosslinked porous polymer materials: Design, synthesis, and applications // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46, № 11. – P. 3322–3356.
138. Sulman E.M., Nikoshvili L.Z., Matveeva V.G., Tyamina I.Y., Sidorov A.I., Bykov A. V., Demidenko G.N., Stein B.D., Bronstein L.M. Palladium containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene for selective hydrogenation of acetylene alcohols // *Topics in Catalysis*. – 2012. – Vol. 55, № 7–10. – P. 492–497.
139. Nikoshvili L., Shimanskaya E., Bykov A., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Sulman E. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd-nanoparticles stabilized in hypercrosslinked polystyrene: Solvent effect // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 241. – P. 179–188.
140. Nikoshvili L.Z., Popov A.Y., Bykov A. V., Sidorov A.I., Kiwi-Minsker L. Hybrid Pd-Nanoparticles within Polymeric Network in Selective Hydrogenation of Alkynols: Influence of Support Porosity // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, № 12. – P. 3842.
141. Nikoshvili L.Z., Makarova A.S., Lyubimova N.A., Bykov A. V., Sidorov A.I., Tyamina I.Y., Matveeva V.G., Sulman E.M. Kinetic study of selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd-containing hypercrosslinked polystyrene // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 256. – P. 231–240.
142. Nemygina N.A., Nikoshvili L.Z., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Kiwi-Minsker L. Pd-Nanoparticles Confined Within Hollow Polymeric Framework as Effective Catalysts for the Synthesis of Fine Chemicals // *Topics in Catalysis*. – 2016. – Vol. 59, № 13–14. – P. 1185–1195.
143. Nikoshvili L.Z., Bykov A. V., Khudyakova T.E., Lagrange T., Héroguel F., Luterbacher J.S., Matveeva V.G., Sulman E.M., Dyson P.J., Kiwi-Minsker L. Promotion Effect of Alkali Metal Hydroxides on Polymer-Stabilized Pd Nanoparticles for Selective Hydrogenation of C-C Triple Bonds in Alkynols // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56, № 45. – P. 13219–13227.
144. Bakhvalova E.S., Pinyukova A.O., Mikheev A. V., Demidenko G.N., Sulman M.G., Bykov A. V., Nikoshvili L.Z., Kiwi-Minsker L. Noble Metal Nanoparticles Stabilized by Hyper-Cross-Linked Polystyrene as Effective Catalysts in Hydrogenation of Arenes // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, № 15. – P. 4687.
145. Bhanja P., Liu X., Modak A. Pt and Pd Nanoparticles Immobilized on Amine-Functionalized Hypercrosslinked Porous Polymer Nanotubes as Selective Hydrogenation Catalyst for α,β-Unsaturated Aldehydes // *ChemistrySelect*. – 2017. – Vol. 2, № 25. – P. 7535–7543.
146. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A. Heterogeneous Dendrimer-Based Catalysts // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 5. – P. 981.
147. Yamamoto K., Imaoka T., Tanabe M., Kambe T. New Horizon of Nanoparticle and Cluster Catalysis with Dendrimers // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 2. – P. 1397–1437.

148. Tanabe M., Yamamoto K. Precise Synthesis of Nanoparticles and Their Catalytic Behavior // Topics in Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 66. – P. 131–170.
149. Fischer M., Vögtle F. Dendrimers: From Design to Application—A Progress Report // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – Vol. 38, № 7. – P. 884–905.
150. Vögtle F. Functional dendrimers // *Progress in Polymer Science*. – 2000. – Vol. 25, № 7. – P. 987–1041.
151. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A New Class of Polymers : Starburst-Dendritic // *Polymer Journal*. – 1985. – Vol. 17, № I. – P. 117–132.
152. Maeno Z., Kibata T., Mitsudome T., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Subnanoscale size effect of dendrimer-encapsulated Pd clusters on catalytic hydrogenation of olefin // *Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 40, № 2. – P. 180–181.
153. Wu L., Li B.L., Huang Y.Y., Zhou H.F., He Y.M., Fan Q.H. Phosphine dendrimer-stabilized palladium nanoparticles, a highly active and recyclable catalyst for the Suzuki-Miyaura reaction and hydrogenation // *Organic Letters*. – 2006. – Vol. 8, № 16. – P. 3605–3608.
154. Ratheesh Kumar V.K., Gopidas K.R. Palladium nanoparticle-cored G1-dendrimer stabilized by carbon–Pd bonds: synthesis, characterization and use as chemoselective, room temperature hydrogenation catalyst // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – Vol. 52, № 24. – P. 3102–3105.
155. Ornelas C., Aranzaes J.R., Salmon L., Astruc D. “Click” Dendrimers: Synthesis, Redox Sensing of Pd(OAc)2, and Remarkable Catalytic Hydrogenation Activity of Precise Pd Nanoparticles Stabilized by 1,2,3-Triazole-Containing Dendrimers // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – Vol. 14, № 1. – P. 50–64.
156. Murata M., Tanaka Y., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. Palladium-platinum bimetallic nanoparticle catalysts using dendron assembly for selective hydrogenation of dienes and their application to thermomorphic system // *Chemistry Letters*. – 2005. – Vol. 34, № 2. – P. 272–273.
157. Mizugaki T., Murata M., Fukubayashi S., Mitsudome T., Jitsukawa K., Kaneda K. PAMAM dendron-stabilised palladium nanoparticles: effect of generation and peripheral groups on particle size and hydrogenation activity // *Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 2, № 2. – P. 241–243.
158. Borkowski T., Subik P., Trzeciak A.M., Wołowiec S. Palladium(0) deposited on PAMAM dendrimers as a catalyst for C-C cross coupling reactions // *Molecules*. – 2011. – Vol. 16, № 1. – P. 427–441.
159. Wang Y., Peng X. RuRh Bimetallic Nanoparticles Stabilized by 15-membered Macrocycles-terminated Poly(propylene imine) Dendrimer: Preparation and Catalytic Hydrogenation of Nitrile–Butadiene Rubber // *Nano-Micro Letters*. – 2014. – Vol. 6, № 1. – P. 55–62.
160. Gopidas K.R., Whitesell J.K., Fox M.A. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications

of a Palladium-Nanoparticle-Cored Dendrimer // *Nano Letters*. – 2003. – Vol. 3, № 12. – P. 1757–1760.

161. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Skorkin V.A., Zolotukhina A. V., Smerdov A.S., Tereshchenko A.Y. Nanocatalysts based on dendrimers // *Pure and Applied Chemistry*. – 2009. – Vol. 81, № 11. – P. 2013–2023.
162. Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zolotukhina A. V., Kardashev S. V., Filippova T.Y. Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Vol. 52, № 5. – P. 289–298.
163. Parenago O.P., Timashev P.S., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Lazhko A.E., Zolotukhina A. V., Bagratashvili V.N. Obtaining of highly-active catalysts of unsaturated compounds hydrogenation by using supercritical carbon dioxide // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 140. – P. 387–393.
164. Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K.T., Li Z., Tao S., Gong Y., Jiang Q., Jiang D. Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 16. – P. 8814–8933.
165. Côté A.P., Benin A.I., Ockwig N.W., O'Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks // *Science*. – 2005. – Vol. 310, № 5751. – P. 1166–1170.
166. Diercks C.S., Yaghi O.M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework // *Science*. – 2017. – Vol. 355, № 6328. – P. eaal1585.
167. Guan X., Chen F., Qiu S., Fang Q. Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks: From Synthesis to Applications // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – Vol. 62, № 3. – P. e202213203.
168. Li J.H., Yu Z.W., Gao Z., Li J.Q., Tao Y., Xiao Y.X., Yin W.H., Fan Y.L., Jiang C., Sun L.J., Luo F. Ultralow-Content Palladium Dispersed in Covalent Organic Framework for Highly Efficient and Selective Semihydrogenation of Alkynes // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58, № 16. – P. 10829–10836.
169. Li J.H., Yu Z.W., Li J.Q., Fan Y.L., Gao Z., Xiong J.B., Wang L., Tao Y., Yang L.X., Xiao Y.X., Luo F. Constructing PtI@COF for semi-hydrogenation reactions of phenylacetylene // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2020. – Vol. 285. – P. 121176.
170. Yun S., Lee S., Yook S., Patel H.A., Yavuz C.T., Choi M. Cross-Linked "poisonous" Polymer: Thermochemically Stable Catalyst Support for Tuning Chemoselectivity // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6, № 4. – P. 2435–2442.
171. Huang N., Chen X., Krishna R., Jiang D. Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through channel-wall functionalization // *Angewandte Chemie* -

International Edition. – 2015. – Vol. 54, № 10. – P. 2986–2990.

172. Lu Q., Ma Y., Li H., Guan X., Yusran Y., Xue M., Fang Q., Yan Y., Qiu S., Valtchev V. Postsynthetic Functionalization of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Selective Extraction of Lanthanide Ions // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2018. – Vol. 57, № 21. – P. 6042–6048.
173. Sun Q., Aguila B., Perman J., Earl L.D., Abney C.W., Cheng Y., Wei H., Nguyen N., Wojtas L., Ma S. Postsynthetically Modified Covalent Organic Frameworks for Efficient and Effective Mercury Removal // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, № 7. – P. 2786–2793.
174. Kou J., Wang W.D., Fang J., Li F., Zhao H., Li J., Zhu H., Li B., Dong Z. Precisely controlled Pd nanoclusters confined in porous organic cages for size-dependent catalytic hydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 315. – P. 121487.
175. Xu Y., Jin S., Xu H., Nagai A., Jiang D. Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42, № 20. – P. 8012–8031.
176. Lee J.S.M., Cooper A.I. Advances in Conjugated Microporous Polymers // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 4. – P. 2171–2214.
177. Ji D., Liang Y., Zhang C., Wang B., Zhang Z., Gao X. Preparation of palladium nanoparticles supported on conjugated microporous polymers with excellent catalytic performance // *Materials Research Innovations*. – 2017. – Vol. 21, № 1. – P. 10–14.
178. Ishida T., Onuma Y., Kinjo K., Hamasaki A., Ohashi H., Honma T., Akita T., Yokoyama T., Tokunaga M., Haruta M. Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation // *Tetrahedron*. – 2014. – Vol. 70, № 36. – P. 6150–6155.
179. Trandafir M.M., Pop L., Hădade N.D., Florea M., Neațu F., Teodorescu C.M., Duraki B., van Bokhoven J.A., Grosu I., Pârvulescu V.I., Garcia H. An adamantane-based COF: stability, adsorption capability, and behaviour as a catalyst and support for Pd and Au for the hydrogenation of nitrostyrene // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6, № 23. – P. 8344–8354.
180. Ben T., Ren H., Shengqian M., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2009. – Vol. 48, № 50. – P. 9457–9460.
181. Tian Y., Zhu G. Porous Aromatic Frameworks (PAFs) // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 16. – P. 8934–8986.
182. Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H.C. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, № 32. – P. 3723–3725.

183. Kulikov L.A., Terenina M. V., Kryazheva I.Y., Karakhanov E.A. Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57, № 3. – P. 222–229.
184. Li L., Zhao H., Wang J., Wang R. Facile fabrication of ultrafine palladium nanoparticles with size- and location-control in click-based porous organic polymers // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, № 5. – P. 5352–5364.
185. Zhong H., Liu C., Wang Y., Wang R., Hong M. Tailor-made porosities of fluorene-based porous organic frameworks for the pre-designable fabrication of palladium nanoparticles with size, location and distribution control // *Chemical Science*. – 2016. – Vol. 7, № 3. – P. 2188–2194.
186. Liu J., Wang N., Liu J., Li M., Xu Y., Wang C., Wang Y., Zheng H., Ma L. The Immobilization of Pd(II) on Porous Organic Polymers for Semihydrogenation of Terminal Alkynes // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, № 46. – P. 51428–51436.
187. Shakirov I.I., Boronoev M.P., Sinikova N.A., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Selective Hydrogenation of Phenylacetylene on a Pd-Containing Catalyst Based on a Polymer Layered Substrate // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2020. – Vol. 93, № 2. – P. 258–267.
188. Kumar P., Das A., Maji B. Phosphorus containing porous organic polymers: Synthetic techniques and applications in organic synthesis and catalysis // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2021. – Vol. 19, № 19. – P. 4174–4192.
189. Ding Z.C., Li C.Y., Chen J.J., Zeng J.H., Tang H.T., Ding Y.J., Zhan Z.P. Palladium/Phosphorus-Doped Porous Organic Polymer as Recyclable Chemoselective and Efficient Hydrogenation Catalyst under Ambient Conditions // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2017. – Vol. 359, № 13. – P. 2280–2287.
190. Plietzsch O., Schilling C.I., Tolev M., Nieger M., Richert C., Muller T., Bräse S. Four-fold click reactions: Generation of tetrahedral methane- and adamantane-based building blocks for higher-order molecular assemblies // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2009. – Vol. 7, № 22. – P. 4734–4743.
191. Zhu L., Sheng D., Xu C., Dai X., Silver M.A., Li J., Li P., Wang Y., Wang Y., Chen L., Xiao C., Chen J., Zhou R., Zhang C., Farha O.K., Chai Z., Albrecht-Schmitt T.E., Wang S. Identifying the Recognition Site for Selective Trapping of 99TcO4- in a Hydrolytically Stable and Radiation Resistant Cationic Metal-Organic Framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, № 42. – P. 14873–14876.
192. Hei Z.-H., Huang M.-H., Luo Y., Wang Y. A well-defined nitro-functionalized aromatic framework (NO2-PAF-1) with high CO2 adsorption: synthesis via the copper-mediated Ullmann homo-coupling polymerization of a nitro-containing monomer // *Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 7, № 4. – P. 770–774.

193. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 469. – P. 206–212.
194. Lu W., Sculley J.P., Yuan D., Krishna R., Wei Z., Zhou H.C. Polyamine-tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2012. – Vol. 51, № 30. – P. 7480–7484.
195. Zhou W., Liu Y., Teo W.L., Chen B., Jin F., Zhang L., Zeng Y., Zhao Y. Construction of a Sandwiched MOF@COF Composite as a Size-Selective Catalyst // *Cell Reports Physical Science*. – 2020. – Vol. 1, № 12. – P. 100272.
196. Augustyniak A.W., Trzeciak A.M. Pd-Nanocomposites Formed by Calcination of [Pd(2-pymo)2]n Framework as Catalysts of Phenylacetylene Semihydrogenation in Water // *ChemCatChem*. – 2021. – Vol. 13, № 9. – P. 2145–2151.
197. Noël S., Bourbiaux D., Tabary N., Ponchel A., Martel B., Monflier E., Léger B. Acid-tolerant cyclodextrin-based ruthenium nanoparticles for the hydrogenation of unsaturated compounds in water // *Catalysis Science & Technology*. – 2017. – Vol. 7, № 24. – P. 5982–5992.
198. Kulikov L.A., Boronoev M.P., Makeeva D.A., Nenasheva M. V., Egazar'yants S. V., Karakhanov E.A. Hydroconversion of Naphthalene in the Presence of NiMoS/NiWS-AlCl3 Catalyst Systems Derived from Mesoporous Aromatic Frameworks // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2018. – Vol. 53, № 6. – P. 879–884.
199. Bazhenova M., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catalysis Communications*. – 2022. – Vol. 170. – P. 106486.
200. Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks for Hydrogenation of Lignin Biofuel Components // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Vol. 61, № 7. – P. 711–720.
201. Yuan Y., Zhu G. Porous Aromatic Frameworks as a Platform for Multifunctional Applications // *ACS Central Science*. – 2019. – Vol. 5, № 3. – P. 409–418.
202. Zhang Y., Li B., Ma S. Dual functionalization of porous aromatic frameworks as a new platform for heterogeneous cascade catalysis // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 50, № 62. – P. 8507–8510.
203. Jing L.P., Sun J.S., Sun F., Chen P., Zhu G. Porous aromatic framework with mesopores as a platform for a super-efficient heterogeneous Pd-based organometallic catalysis // *Chemical Science*. – 2018. – Vol. 9, № 14. – P. 3523–3530.
204. Van Humbeck J.F., McDonald T.M., Jing X., Wiers B.M., Zhu G., Long J.R. Ammonia capture

in porous organic polymers densely functionalized with Brønsted acid groups // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, № 6. – P. 2432–2440.

205. Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21, № 35. – P. 13498–13502.
206. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, № 9–10. – P. 1051–1069.
207. Yang J., Huang W., Liu Y., Zhou T. Enhancing the conversion of ethyl levulinate to γ-valerolactone over Ru/UiO-66 by introducing sulfonic groups into the framework // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, № 30. – P. 16611–16618.
208. Lee Y.R., Chung Y.M., Ahn W.S. A new site-isolated acid-base bifunctional metal-organic framework for one-pot tandem reaction // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, № 44. – P. 23064–23067.
209. Breitmaier E., Voelter W. Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry. – 3., completely rev. ed., reprint, corr. – Weinheim; New York: VCH, 1990. – 515 p.
210. Haldar R., Sikdar N., Maji T.K. Interpenetration in coordination polymers: Structural diversities toward porous functional materials // *Materials Today*. – 2015. – Vol. 18, № 2. – P. 97–116.
211. Shen J.J., Li M.X., Wang Z.X., Duan C.Y., Zhu S.R., He X. Unexpected 4-fold [2 + 2] interpenetration and polycatenation behaviors in porous luminescent zinc metal-organic frameworks constructed from flexible 3,5-bis(4-pyridylmethoxy)benzoate ligand // *Crystal Growth and Design*. – 2014. – Vol. 14, № 6. – P. 2818–2830.
212. Sun J.S., Jing L.P., Tian Y., Sun F., Chen P., Zhu G. Task-specific design of a hierarchical porous aromatic framework as an ultrastable platform for large-sized catalytic active site binding // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54, № 13. – P. 1603–1606.
213. Zhang Y.B., Su J., Furukawa H., Yun Y., Gándara F., Duong A., Zou X., Yaghi O.M. Single-crystal structure of a covalent organic framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135, № 44. – P. 16336–16339.
214. Law R. V., Sherrington D.C., Snape C.E., Ando I., Korosu H. Solid State 13C MAS NMR Studies of Anion Exchange Resins and Their Precursors // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1995. – Vol. 34, № 8. – P. 2740–2749.
215. Rangel-Rangel E., Verde-Sesto E., Rasero-Almansa A.M., Iglesias M., Sánchez F. Porous aromatic frameworks (PAFs) as efficient supports for N-heterocyclic carbene catalysts //

Catalysis Science and Technology. – 2016. – Vol. 6, № 15. – P. 6037–6045.

216. Li B., Zhang Y., Ma D., Xing Z., Ma T., Shi Z., Ji X., Ma S. Creation of a new type of ion exchange material for rapid, high-capacity, reversible and selective ion exchange without swelling and entrainment // *Chemical Science*. – 2016. – Vol. 7, № 3. – P. 2138–2144.
217. Hub S., Hilaire L., Touroude R. Hydrogenation of But-1-yne and But-1-ene on Palladium Catalysts // *Applied Catalysis*. – 1988. – Vol. 36. – P. 307–322.
218. Zhong H., Su Y., Cui C., Zhou F., Li X., Wang R. Palladium Nanoparticles Supported by Carboxylate-Functionalized Porous Organic Polymers for Additive-Free Hydrogen Generation from Formic Acid // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – Vol. 5, № 9. – P. 8061–8069.
219. Mathew J.P., Srinivasan M. Photoelectron spectroscopy (XPS) studies on some palladium catalysts // *European Polymer Journal*. – 1995. – Vol. 31, № 9. – P. 835–839.
220. Xiao Z., Zhao Y., Wang A., Perumal J., Kim D.P. Practical approach for macroporous structure embedded microfluidic system and the catalytic microchemical application // *Lab on a Chip*. – 2011. – Vol. 11, № 1. – P. 57–62.
221. Xiong Y., Chen J., Wiley B., Xia Y., Yin Y., Li Z.Y. Size-dependence of surface plasmon resonance and oxidation for Pd nanocubes synthesized via a seed etching process // *Nano Letters*. – 2005. – Vol. 5, № 7. – P. 1237–1242.
222. Sleigh C., Pijpers A.P., Jaspers A., Coussens B., Meier R.J. On the determination of atomic charge via ESCA including application to organometallics // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1996. – Vol. 77, № 1. – P. 41–57.
223. Hatada R., Flege S., Ensinger W., Hesse S., Tanabe S., Nishimura Y., Baba K. Preparation of Aniline-Based Nitrogen-Containing Diamond-Like Carbon Films with Low Electrical Resistivity // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 54.
224. Smolin Y.Y., Soroush M., Lau K.K.S. Oxidative chemical vapor deposition of polyaniline thin films // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 1266–1276.
225. Nosova L. V., Stenin M. V., Nogin Y.N., Ryndin Y.A. EXAFS and XPS studies of the influence of metal particle size, nature of support and H2 and CO adsorption on the structure and electronic properties of palladium // *Applied Surface Science*. – 1992. – Vol. 55, № 1. – P. 43–48.
226. Borodziński A., Bond G.C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction // *Catalysis Reviews*. – 2006. – Vol. 48, № 2. – P. 91–144.
227. Borodziński A., Bond G.C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 2. Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters // *Catalysis Reviews*. – 2008. – Vol. 50, № 3. – P. 379–469.

228. He G., Song Y., Kang X., Chen S. Alkyne-functionalized palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity in ethylene glycol oxidation // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 94. – P. 98–103.
229. Wells P.B., Bates A.J. The hydrogenation of alkadienes, Part II. The hydrogenation of buta-1,3-diene catalysed by rhodium, palladium, iridium, and platinum wires // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1968. № 3064. – P. 3064–3069.
230. Červený L., Paseka I., Surma K., Thanh N.T., Růžička V. Competitive hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on palladium catalysts modified with lead and thallium // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 1985. – Vol. 50, № 1. – P. 61–70.
231. Stakheev A.Y., Mashkovskii I.S., Baeva G.N., Telegina N.S. Specific features of the catalytic behavior of supported palladium nanoparticles in heterogeneous catalytic reactions // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2010. – Vol. 80, № 3. – P. 618–629.
232. Bond G.C., Rawle A.F. Catalytic hydrogenation in the liquid phase. Part 1. Hydrogenation of isoprene catalysed by palladium, palladium-gold and palladium-silver catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996. – Vol. 109, № 3. – P. 261–271.
233. Bond G.C. Product selectivities in isoprene hydrogenation: Diagnosis of π-allylic intermediates // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – Vol. 118, № 3. – P. 333–339.
234. Krupka J., Severa Z., Pasek J. Competitive hydrogenation in binary diene systems on a palladium catalyst // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2006. – Vol. 89, № 2. – P. 359–368.
235. Astruc D., Heuzé K., Gatard S., Méry D., Nlate S., Plault L. Metallodendritic Catalysis for Redox and Carbon-Carbon Bond Formation Reactions: A Step towards Green Chemistry. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2005. – Vol. 347, № 2–3. – P. 329–338.
236. Krishnan G.R., Sreekumar K. Polystyrene-supported poly(amidoamine) dendrimer–manganese complex: Synthesis, characterization and catalysis // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 353, № 1. – P. 80–86.