

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



МУХАМЕТОВА НАИЛЯ ХАЙДАРОВНА

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ Pd-КОМПЛЕКСОВ
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАМИНОЭТИЛЕНКАРБОНАТОВ НА ОКСИДЕ
АЛЮМИНИЯ

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Х.Э. Харлампиди

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Гидрирование ненасыщенных соединений	12
1.2 Методы получения α -метилстирола	13
1.3 Катализаторы гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола	14
1.3.1 Катализаторы на основе платиновых металлов (Pd, Rh, Pt)	16
1.3.2 Катализаторы на основе благородных металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Mo)	24
1.4 Носители катализаторов гидрирования	31
1.4.1 Неорганические носители	32
1.4.2 Органические носители	33
1.4.3 Полимерные носители	35
1.5 Методы приготовления катализаторов гидрирования	41
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	45
2.1 Материалы и реагенты	45
2.2 Оборудование	45
2.3 Синтез соединений	46
2.3.1 Синтез модифицированного γ -оксида алюминия	46
2.3.2 Синтез гибридного носителя на основе дендримера олигоаминоэтиленкарбоната и модифицированного γ -оксида алюминия	47
2.3.3 Синтез гибридного носителя на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и модифицированного γ -оксида алюминия	47
2.3.4 Синтез гибридного носителя на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и модифицированного γ -оксида алюминия	48
2.3.5 Комплекс Pd(II) на основе дендримера олигоаминоэтиленкарбоната и γ -оксида алюминия	48

2.3.6	Комплекс Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и γ -оксида алюминия	49
2.3.7	Комплекс Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия	49
2.4	Гидрирование α -метилстирола до изопропилбензола	50
2.5	Статистическая обработка результатов	50
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	51
3.1	Синтез и строение гибридных носителей	51
3.2	Синтез и строение комплексов Pd(II) на основе гибридных носителей	64
3.3	Структурные особенности γ -оксида алюминия и комплексов Pd(II) на основе гибридных носителей	74
3.4	Кинетические закономерности гидрирования α -метилстирола	77
3.4.1	Каталитические свойства комплекса Pd(II) на основе дендримера олигоаминоэтиленкарбоната и γ -оксида алюминия в реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола	79
3.4.2	Каталитические свойства комплекса Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и γ -оксида алюминия в реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола	82
3.4.3	Каталитические свойства комплекса Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия в реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола	85
3.5	Строение восстановленных комплексов Pd(II) на основе гибридных носителей	89
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	96
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Катализаторы гидрирования широко применяются в крупнотоннажном органическом синтезе, тонкой химии, производстве лекарств и полимеров. Особое место среди гидрогенизационных процессов занимает реакция гидрирования α -метилстирола (АМС) до изопропилбензола (ИПБ). В кумольном методе производства фенола и ацетона, а также в технологии получения пропиленоксида «Sumitomo» на стадии дегидратации диметилфенилкарбинола α -метилстирол образуется как побочный продукт. Гидрирование этого АМС обратно в ИПБ позволяет замкнуть технологический цикл, уменьшить потери сырья и экологическую нагрузку.

Известно, что гетерогенные палладиевые катализаторы проявляют высокую активность и селективность в гидрировании α -метилстирола до изопропилбензола в умеренных условиях (температура от 319 до 413 К, давление от 0,44 до 2 МПа). При этом важнейшую роль в эффективности процесса играет выбор носителя катализатора. Среди неорганических носителей γ -оксид алюминия применяется наиболее широко благодаря высокой удельной поверхности, наличию поверхностных гидроксильных групп, а также термической, механической и химической стабильности.

Помимо традиционных неорганических носителей, перспективным направлением является использование в качестве лигандов полимерных соединений, таких как дендримеры и гиперразветвленные полимеры. Эти соединения представляют собой плотноупакованные макромолекулы с трехмерным каркасом, состоящим из ядра и разветвляющихся цепей-дендронов. За рубежом разработкой катализаторов на основе дендримеров и гиперразветвленных полимеров занимаются научные группы F.K. Katsaros (Греция), Z. Ye (Канада), Y. Guo и J. Wang (Китай). В работе Захарян и др. были синтезированы гетерогенные катализаторы на основе наночастиц родия (0,88–1,96 нм) и полиамидаминовых (РАМАМ) дендримеров 1-го и 2-го поколений, сшитых гексаметилендиизоцианатом. При этом катализаторы на основе дендримера 2-го

поколения проявили более высокую активность (TOF до 35 000 ч⁻¹) в гидрировании фенола и дигидроксибензолов, что свидетельствует о прямом влиянии генерации дендримера на каталитические свойства. В КНИТУ под руководством проф. Г.А.Кутырева проведены работы по синтезу гиперразветвленных полиэфиров, содержащих концевые фталатные, карбамоилфосфонатные и бензоилкарбаматные группы. Изучены их комплексообразующие свойства и показано, что палладиевые комплексы на их основе проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования α -метилстирола.

Особого внимания заслуживают гибридные носители, в которых дендримеры или гиперразветвленные полимеры химически связаны с неорганическими оксидами. Академик РАН А.Л. Максимов и соавторы синтезировали биметаллические катализаторы (Ru, Rh, Pd, Cu) на основе PAMAM, нанесенных на мезопористый SiO₂, для гидрирования левулиновой кислоты; наиболее эффективные образцы (PdRu) показали количественный выход γ -валеролактона с TOF до 4500 ч⁻¹. В работах Е.Ю. Юзик-Климовой, Е.С. Чамкиной, С.А. Сорокиной и др. созданы гибридные носители на основе Fe₃O₄ или SiO₂-Fe₃O₄, покрытые гиперразветвленными полимерами (пиридилфениленовыми, полифениленпиридиновыми дендронами). Такие системы эффективны в гидрировании диметилэтинилкарбинола, фурфурола, а также в реакции Сузуки-Мияуры. Показано, что разветвленная структура полимера предотвращает агрегацию наночастиц металла и обеспечивает легкое отделение катализатора магнитным полем.

Однако коммерчески доступные PAMAM и гиперразветвленные полиэферы производятся только зарубежными компаниями (Dendritech, Sigma-Aldrich, Perstorp), что ограничивает их применение в России и создает импортозависимость. Работы по созданию гибридных носителей на основе дендритных полимеров и неорганических оксидов находятся преимущественно на стадии лабораторных разработок. Несмотря на достигнутые успехи, степень разработанности темы остается недостаточной по причине отсутствия систематических исследований влияния генерации дендритных полимеров на их каталитические свойства в

реакции гидрирования. Подавляющее большинство работ выполнено на уникальных, трудносинтезируемых дендримерах и гиперразветвленных полимерах.

В связи с этим актуальным является создание катализаторов на гибридных носителях и изучение влияния генерации дендритных полимеров на их каталитические свойства. Такие системы позволяют уменьшить размеры агломератов частиц, улучшить распределение активных центров, усилить взаимодействие с реагентами, обеспечить восстановление ненасыщенных соединений в мягких условиях и легкое отделение от продуктов реакции при сохранении высокой активности и селективности. В качестве макролигандов целесообразно использовать полученные ранее в группе к.х.н., доц. А.Ф. Максимова дендритные аминоэтиленкарбонаты, содержащие значительное количество координационно активных атомов азота и гидроксильных групп.

Исходя из вышесказанного, объектами настоящего исследования выбраны палладиевые катализаторы, представляющие собой комбинацию дендритных аминоэтиленкарбонатов различных генераций с оксидом алюминия.

В связи с этим **целью работы** является синтез, исследование строения и каталитических свойств восстановленных Pd-комплексов дендримера олигоаминоэтиленкарбоната и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на платформе оксида алюминия.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- 1) синтез гибридных носителей и палладиевых катализаторов на их основе;
- 2) определение физико-химических характеристик и структурных особенностей полученных соединений;
- 3) оценка каталитических свойств восстановленных комплексов Pd(II) и определение кинетических параметров реакции гидрирования α -метилстирола.

Методология и методы исследования

1) Физико-химические свойства гибридных носителей и палладиевых катализаторов на их основе исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), инфракрасной спектроскопии (ИК) и элементного анализа.

2) Морфологию носителей и катализаторов оценивали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и оптической микроскопии.

3) Площадь поверхности, объем и диаметр пор γ -оксида алюминия и палладиевых катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

4) Качественный и количественный анализ реакционной смеси проводили методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Научная новизна работы

1. Впервые синтезированы гибридные носители: олигоаминоэтиленкарбонатный дендример/ γ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат второй генерации/ γ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат третьей генерации/ γ -оксид алюминия, – и комплексы Pd(II) на их основе.

2. Установлено, что удельная поверхность и объем пор комплексов Pd(II) на основе гибридных носителей существенно отличаются от текстурных характеристик неорганического оксида ($S_{\text{ВЕТ}} 150 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} 0,24\text{-}0,26 \text{ см}^3/\text{г}$) и зависят от генерации дендритных соединений. В случае олигомера первой генерации и полимера второй генерации удельная поверхность составляет $\sim 2\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $\sim 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, в случае полимера третьей генерации $\sim 77 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,15\text{-}0,17 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

3. Установлено, что в диапазоне температур 316–346 К и парциальном давлении водорода $\sim 0,1 \text{ МПа}$ все катализаторы обеспечивают 100% селективность гидрирования по боковой цепи α -метилстирола, при этом скорость гидрирования в случае полимера третьей генерации в $\sim 3\text{-}4$ раза выше по сравнению с олигомером первой генерации и полимером второй генерации. Для палладиевых катализаторов

на гибридных носителях наблюдаемая энергия активации реакции гидрирования α -метилстирола составляет 44-46 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель – $(2-9) \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы определяется тем, что в ней выявлены фундаментальные условия формирования палладиевых каталитических систем на основе гибридных носителей: олигоаминоэтиленкарбонатный дендример/ γ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат второй генерации/ γ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат третьей генерации/ γ -оксид алюминия. Установлено влияние олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на стабилизацию ионов Pd(II) и наночастиц Pd, а также на их каталитическую активность. В частности, установлено, что увеличение генерации дендритного соединения (от олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера первой генерации до гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации) приводит к улучшению текстурных характеристик гибридных носителей: возрастают удельная поверхность и объем пор, что способствует более эффективной стабилизации ионов Pd(II) и наночастиц Pd за счет их равномерного распределения и предотвращения агрегации. Это влияние напрямую коррелирует с каталитической активностью: носитель на основе полимера третьей генерации обеспечивает максимальную скорость гидрирования α -метилстирола при 100%-ной селективности. Кроме того, выявленные кинетические параметры реакции (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) раскрывают механизм влияния структуры носителя на каталитический процесс, что имеет важное значение для направленного дизайна новых гетерогенных палладиевых катализаторов.

Практическая значимость заключается в том, что восстановленные комплексы Pd(II) на гибридных носителях являются эффективными катализаторами селективного гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Условия синтеза гибридных носителей (олигоаминоэтиленкарбонатный дендример/ γ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат второй генерации/ γ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат третьей генерации/ γ -оксид алюминия) и комплексов Pd(II) на их основе;
2. Физико-химические характеристики и структурные особенности палладиевых катализаторов на гибридных носителях;
3. Каталитические свойства восстановленных комплексов Pd(II) на гибридных носителях и кинетические параметры реакции селективного гидрирования α -метилстирола в мягких условиях.

Степень достоверности

Научные положения и выводы, сформулированные в работе, обоснованы и достоверны. Достоверность полученных результатов исследования обеспечивается воспроизводимостью разработанных методик синтеза и данных по строению комплексов Pd(II) на подложках γ -оксида алюминия и олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера, гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов с использованием комплекса современных физико-химических методов (ИК спектроскопия, РСА, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, газовая хроматография, масс-спектрометрия, КЛСМ, оптическая микроскопия, СЭМ, элементный анализ) и статистической обработкой данных (Excel, Origin).

Соответствие специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 2 в части «Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений»; п. 3 в части «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных

реакций и повышения их селективности»; п. 5 в части «Научные основы приготовления катализаторов».

Апробация результатов работы

Результаты обсуждались на Международной 57-ой научной конференции (Чебоксары, 2023), Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Казань, 2024), II Международной научно-практической конференции «Время науки: актуальные вопросы, достижения и инновации» (Пенза, 2024), LXII Международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology» (Москва, 2024), LXIII Международной научно-практической конференции «Российская наука в современном мире» (Москва, 2024), Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2025), Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы развития научных исследований: теоретический и практический взгляд» (Уфа, 2025), LXXI Международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology» (Москва, 2025).

Публикации

Результаты работы представлены в 3 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций (из них 2 статьи, индексируемые в базах WoS и Scopus), и в 8 публикациях в сборниках материалов конференций.

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ).

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 4 таблицы. Работа состоит из введения и трех глав: литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов,

заключение, перечень условных сокращений и список литературы, включающий 184 ссылок на публикации отечественных и зарубежных авторов.

Личный вклад автора

Личное участие автора состоит в анализе и систематизации литературных данных, синтезе гибридных носителей и комплексов Pd(II) на их основе, экспериментальном исследовании каталитических свойств, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении статей и тезисов докладов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Гидрирование ненасыщенных соединений

Гидрирование ненасыщенных соединений – это один из ключевых процессов как в лабораторной практике, так и в современной промышленности [1]. По своей сути, это реакция присоединения водорода к молекулам, содержащим кратные связи (например, $C=C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$ или $C=O$), с образованием более насыщенных продуктов. Без преувеличения можно сказать, что этот процесс лежит в основе производства огромного спектра веществ – от биодизеля до фармацевтических субстанций и полимеров [2].

Ключевую роль в реакции играют катализаторы, которые активируют молекулу H_2 [3]. Чаще всего для этого используют металлы VIII группы (никель, палладий, платина), а также медь, золото и другие элементы [1]. Важно, что гидрирование можно проводить как гомогенно, когда катализатор и реагенты находятся в одной фазе (например, комплексы переходных металлов), так и гетерогенно, когда реакция идет на поверхности твердого катализатора [3]. Гетерогенный способ нашел наибольшее промышленное применение благодаря простоте разделения продуктов и возможности многократного использования катализатора [4].

Механизм каталитического гидрирования, особенно в гетерогенном варианте, достаточно сложен и включает несколько стадий [5]:

Активация реагентов: Молекулы водорода и ненасыщенного соединения адсорбируются на поверхности катализатора.

Поверхностная реакция: Атомы водорода, которые образовались после разрыва связи $H-H$, последовательно присоединяются к атому углерода, участвующему в кратной связи.

Десорбция продукта: Готовая насыщенная молекула покидает поверхность катализатора, освобождая место для следующих реагентов.

Управляя типом катализатора, температурой и давлением, можно добиться высокой селективности реакции [1, 2]. Гидрирование α -метилстирола имеет ключевое значение для превращения этого побочного продукта кумольного процесса в ценный кумол (изопропилбензол), который возвращается в основной цикл производства фенола и ацетона, повышая тем самым экономическую эффективность и снижая количество отходов.

1.2 Методы получения α -метилстирола

α -Метилстирол (АМС) является ценным продуктом, пользующимся спросом в химической промышленности [6, 7]. Его получают различными методами в достаточных объемах для использования в качестве мономера при синтезе смол, полимеров, пластификаторов, а также для производства сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола, улучшающих ударопрочность и термостойкость материалов [8, 9]. Однако в рамках крупнотоннажного производства фенола и ацетона кумольным методом АМС выступает в роли побочного продукта, и ключевое значение приобретает не его выделение, а гидрирование обратно в изопропилбензол (ИПБ). Этот этап важен для обеспечения замкнутости технологического цикла и экономической эффективности предприятия.

Объем рынка α -метилстирола оценивается в 286 690 тонн в 2024 году, однако основным методом его получения остается алкилирование бензола пропиленом с последующим дегидрированием ИПБ [10]. Альтернативно, АМС образуется на стадии разложения гидропероксида изопропилбензола (в процессе производства фенола и ацетона) [11, 12], а также как побочный продукт в производстве окиси пропилена по технологии «Sumitomo» [13, 14]. В рамках данного процесса в основе лежит реакция пропилена с гидропероксидом изопропилбензола, в результате которой образуются окись пропилена (целевой продукт) и диметилфенилкарбинол. Последующая дегидратация диметилфенилкарбинола приводит к образованию α -метилстирола.

Несмотря на товарную ценность α -метилстирола, его гидрирование в ИПБ предпочтительнее с точки зрения экономики и устойчивости производства. Это обусловлено несколькими факторами: замыкание технологического цикла (возврат ИПБ снижает зависимость от внешних поставок бензола и пропилена, как в технологии «Sumitomo») [14, 15], минимизация безвозвратных потерь сырья [16–19] (извлечение АМС из фенольной смолы предотвращает потерю ценных углеводородов при сжигании [20, 21]), снижение экологической нагрузки (сокращение токсичных отходов соответствует принципам зеленой химии) [21] и экономическая эффективность (избежание затрат на глубокую очистку и логистику АМС при одновременном снижении расхода свежего сырья) [22].

Производство фенола и ацетона кумольным методом реализуется на крупнейших предприятиях России: ПАО «Казаньоргсинтез», ПАО «Уфаоргсинтез», ООО «Самараоргсинтез», ПАО «Синтез каучук» и др. [23–25]. Для этих производств, сталкивающихся с проблемой утилизации многокомпонентных фракций и побочных продуктов, гидрирование α -метилстирола становится не просто технологической операцией, а ключевым фактором экономической устойчивости и ресурсоэффективности [26, 27].

Таким образом, гидрирование α -метилстирола в изопрропилбензол позволяет не только вернуть ценный углеводород в технологическую схему, но и решить комплекс экологических проблем, обеспечивая рентабельность современного производства фенола и ацетона.

1.3 Катализаторы гидрирования α -метилстирола до изопрропилбензола

Важным элементом процесса гидрирования α -метилстирола является выбор эффективных катализаторов. Наиболее распространены катализаторы на основе металлов платиновой группы, а также никель, железо и кобальт, нанесенные на такие носители, как оксиды алюминия и кремния, активированный уголь [28, 29]. Гидрирование является ключевой технологией в химическом синтезе и остается актуальной областью исследований, в том числе в аспекте экологической и экономической эффективности [30, 31]. Гидрирование АМС протекает с высокой

скоростью в мягких условиях, реакция слабо экзотермична ($\Delta H = -109$ кДж·моль⁻¹) и практически необратима [32]. Однако при определенных условиях возможно нежелательное образование побочных продуктов – изопропилциклогексана, бензола, циклогексана и продуктов гидродеалкилирования (рисунок 1.1). Направление реакции зависит от выбора катализатора и условий проведения процесса. В первую очередь гидрируется ненасыщенная боковая цепь. Ароматическое кольцо менее реакционноспособно за счет повышенной стабильности по сравнению с олефиновым фрагментом. Образование изопропилциклогексана, бензола и циклогексана возможно лишь при очень жестких условиях реакции.

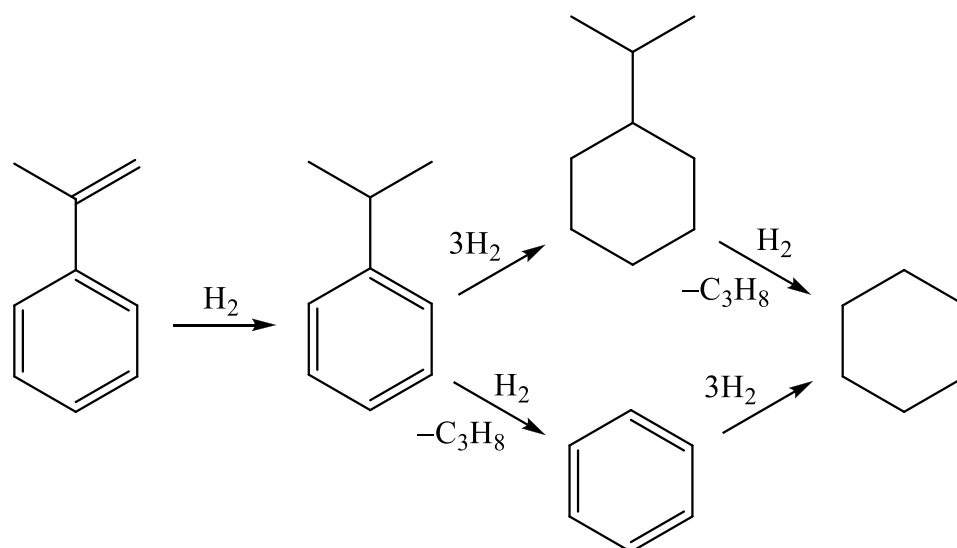


Рисунок 1.1 – Продукты гидрирования α -метилстирола

В ряде исследований изучалось влияние воды и каолинита на скорость реакции в модельной системе, включающей α -метилстирол, тетралин и *n*-пентадекан при 673К с временем воздействия 1, 5, 10 и 30 минут [33, 34]. Раздельное и совместное действие воды и каолинита оказывают различное влияние на кинетику гидрирования. Вода существенно подавляет скорость превращения АМС, не влияя при этом на пути реакции, а каолинит, напротив, увеличивает скорость образования изопропилбензола. Однако совместное присутствие воды и каолинита снижает скорость гидрирования, что связывают с адсорбцией воды на поверхности каолинита, создающей барьер для массопереноса. Восстановление

АМС до изопропилбензола осуществлялось в ацетонитриле с использованием моногидрата *n*-толуолсульфоновой кислоты и гидразина при давлении водорода 0,1 МПа и температуре 343К [35]. Данный метод позволил достичь 100% конверсии олефина за 7 ч, демонстрируя эффективность использования комбинированных реактивов и мягких условий реакции. Также было показано, что активированные плазмой графеновые катализаторы на основе альгиновой кислоты [(N)G] превосходят по активности классические оксиды графена (GO) в гидрировании α -метилстирола при 343К и 2 МПа, достигая при этом полной селективности процесса [36].

1.3.1 Катализаторы на основе платиновых металлов (Pd, Rh, Pt)

Катализаторы на основе металлов платиновой группы, прежде всего палладия и платины, являются наиболее эффективными для гидрирования АМС до ИПБ. Основными ограничениями использования таких катализаторов являются высокая стоимость драгоценных металлов и необходимость их регенерации.

Палладиевые катализаторы на γ -Al₂O₃ демонстрируют низкую энергию активации гидрирования α -метилстирола, равную $38,7 \pm 1,5$ кДж/моль в диапазоне температур 273–320К и при давлении водорода 0,1–0,6 МПа [32]. При 313К и 0,1 МПа расчетная удельная каталитическая активность достигает примерно 100 000 мкмоль H₂·Г_{Pd}⁻¹·с⁻¹, что указывает на высокую эффективность процесса в этих условиях.

Важным фактором повышения производительности процесса является конструкция реактора и состояние катализатора. В частности, использование монолитного палладиевого катализатора Pd/Al₂O₃ на кордиеритовой подложке в реакторе с псевдоожиженным слоем значительно увеличивает выход α -метилстирола за один проход до 12,683 ммоль·Г_{Pd}⁻¹·с⁻¹, что почти в 9,2 раза выше, чем в реакторе с неподвижным слоем и псевдоожиженным слоем с выходом 1,378 ммоль·Г_{Pd}⁻¹·с⁻¹ при 303К и 0,2 МПа [37]. Это улучшение связано с более эффективным массопереносом и снижением ограничений массопереноса, что

делает реактор с псевдооживленным слоем перспективным для интенсификации процесса.

Коммерческие катализаторы Pd/ γ -Al₂O₃ при 333К, 1 МПа и перемешивании со скоростью 1500 об/мин характеризуются энергетическим барьером реакции в диапазоне 21–23 кДж/моль [38], а аналогичные катализаторы на носителе α -Al₂O₃ имеют более высокую энергию активации 34,11 кДж/моль при 303–333К и давлении 0,5–1 МПа [39]. Селективность катализатора Pd/Al₂O₃ превышает 98% при 319К и 0,44 МПа с использованием низкочастотных механических колебаний [40].

Использование наночастиц Pd-Sn (0,56% Pd) в воде при комнатной температуре и 0,1 МПа позволяет достичь выхода изопропилбензола более 99% и обеспечивает стабильность каталитической активности как минимум в течение пяти циклов [41]. Кроме того, этот катализатор демонстрирует высокую хемоселективность, преимущественно гидрируя альдегиды по сравнению с кетонами, а также двойные связи α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Монолитные Pd-катализаторы на носителе Al₂O₃ сохраняют 100% селективность в широком диапазоне температур 323–413К при 1 МПа [42]. При повышенных температурах 373–473К и давлениях 1–3 МПа Pd/Al₂O₃ демонстрирует селективность 90–100%, при этом оптимальными условиями являются 393–453К и 2 МПа [43].

Особого внимания заслуживает система Pd/C с добавлением воды и железа, которая обеспечивает полную конверсию α -метилстирола и 100% выход продукта при 373К [44]. Этот катализатор также эффективно восстанавливает стирол и его производные, алкены, аллильные соединения и α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, сохраняя при этом высокую селективность гидрирования независимо от природы функциональных групп у двойной связи. Однако гидрирование нитрогруппы в 2-нитростироле является приоритетным по сравнению с олефиновой двойной связью. Выходы продуктов гидрирования фенилацетилена и *транс*-стильбена были низкими, что, по-видимому, объясняется низкой растворимостью последнего в воде в используемых условиях. Предполагается, что

сначала вода адсорбируется на поверхности Pd/C, что приводит к активации связей O–H воды (рисунок 1.2). На следующем этапе атомы железа отдают электроны воде, образуя водород и Fe(OH)₂. Затем водород переносится на поверхность Pd/C с последующим гидрированием α -метилстирола. В то же время анаэробное окисление Fe(OH)₂ в этих условиях приводит к образованию термодинамически более стабильного оксида железа – магнетита (Fe₃O₄).

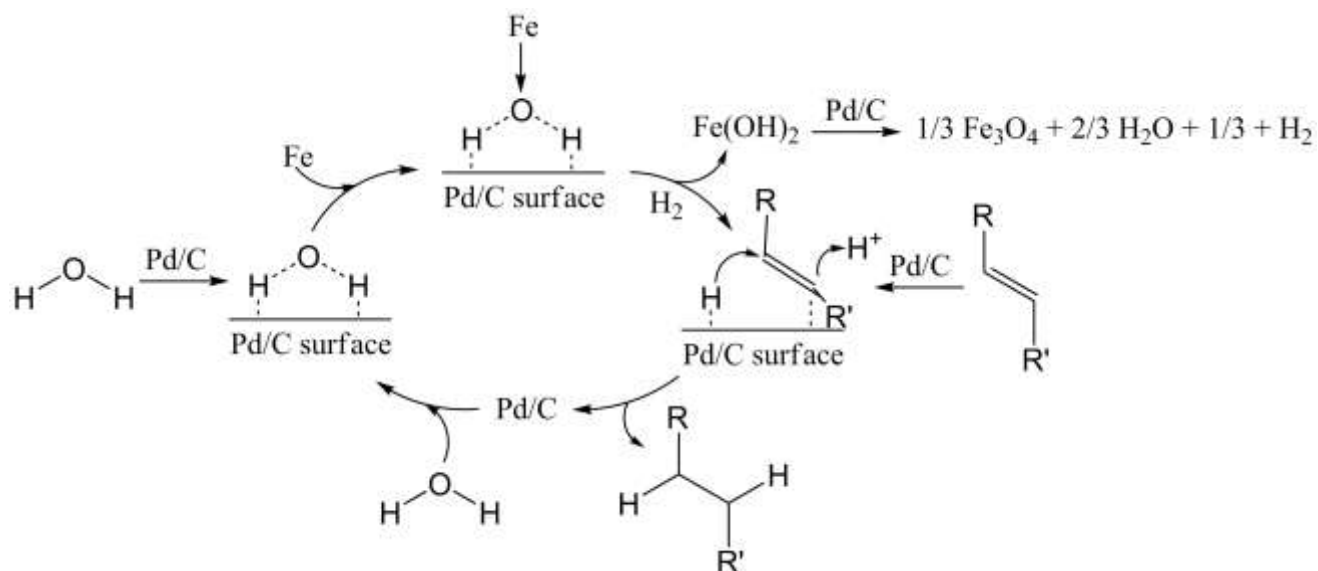


Рисунок 1.2 – Предлагаемый механизм восстановления алкенов (стирола, АМС, 4-винилпиридина и т.д.) с использованием железа, воды и Pd/C [44]

Палладиевый комплекс (NHC-Pd-rGO), содержащий гетероциклический лиганд с пиреновой меткой (NHC), иммобилизованный на поверхности восстановленного оксида графена (rGO, 1 мол.%), проявляет высокую активность и селективность при 373К и 0,1 МПа в толуоле, достигая 100% выхода изопропилбензола (рисунок 1.3) [45]. Также монолитные Pd-катализаторы (6,57 и 5,43 мас.% Pd) на никелевых пенах показывают высокую конверсию α -метилстирола при 343К и атмосферном давлении [46]. Метод электроосаждения палладия на никелевой пене с добавлением Al(NO₃)₃ и Al₂O₃ позволяет получать катализаторы, достигающие 99,8–100% конверсии α -метилстирола при 303–363К и 0,6–1,6 МПа, хотя со временем наблюдается небольшое снижение активности [47].

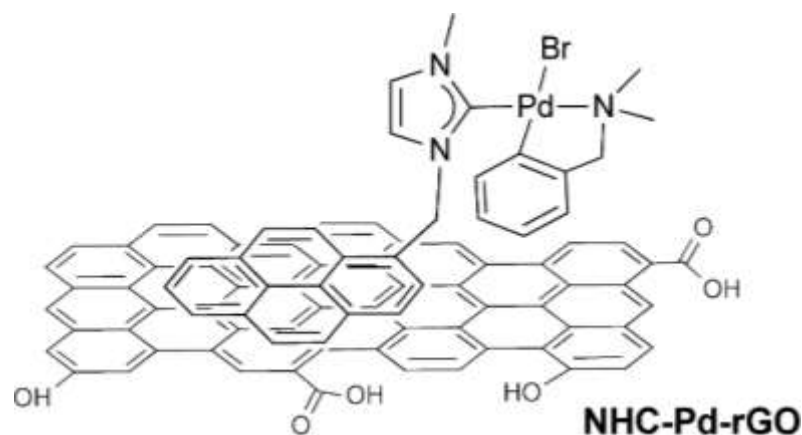


Рисунок 1.3 – Структура катализатора NHC-Pd-rGO [45]

Палладиевые катализаторы, синтезированные методом электродуговой наплавки на различных носителях (Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , активированный углерод) вместе с никелевой пеной, демонстрируют высокую каталитическую активность и стабильность, уступая по активности катализаторам селективного осаждения не более чем на 15%, при этом снижение активности не превышает 2,1% за 72 ч [48, 49]. Катализатор $\text{PdO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ демонстрирует скорость гидрирования $9,44 \text{ ммоль} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 313К и 0,5 МПа с полным превращением за 5,6–7 ч, что в 29,5 раз выше скорости реакции PdO_y/Ni с более низким содержанием Pd [50].

Современные металлоорганические комплексы палладия на гиперразветвленных полиэфирах также демонстрируют выдающиеся кинетические параметры реакции гидрирования α -метилстирола: комплекс Pd(II) с гиперразветвленным полиэфиром полифталатом (7,68 мас.% Pd) обеспечивает 100% выход изопропилбензола при 298–333К и атмосферном давлении, эффективную константу скорости $2,28 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 333К и энергию активации 77,2 кДж/моль (рисунок 1.4) [51]. Катализатор характеризуется высокой термической стабильностью до 434К и специфической морфологией сферических частиц размером 0,1–18 мкм. Аналогично, комплекс Pd с гиперразветвленным полиэфиром, содержащим концевые карбамоилфосфонатные группы, демонстрирует 100% превращение α -метилстирола при 303–333К, энергию активации 55,8 кДж/моль и термическую стабильность до 480К [52].

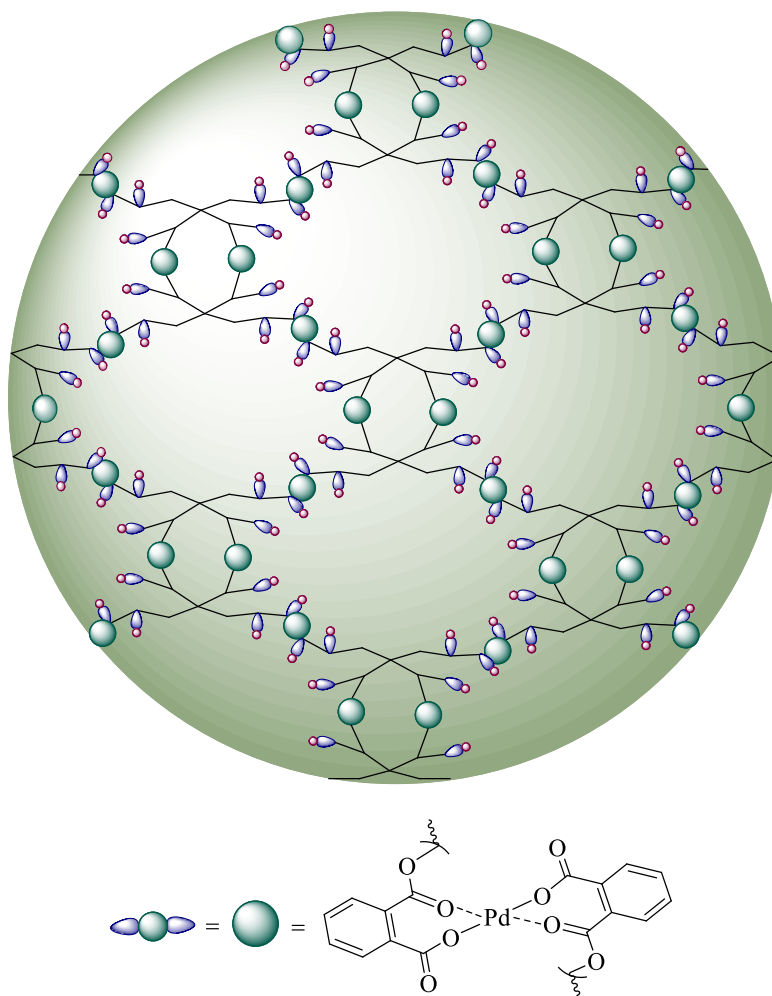


Рисунок 1.4 – Условное изображение комплекса палладия на основе гиперразветвленного полиэфирополифталата [51]

Комплексный кластер Pd(II) на гиперразветвленном полиэфирном полибензоилкарбаматном носителе термостабилен до 397К, имеет соотношение лиганд:Pd(II) 1:2,7 и сферические частицы со средним диаметром 1,9 мкм (рисунок 1.5) [53]. Гидрирование α -метилстирола этим катализатором происходит с полной конверсией и селективностью, энергия активации составляет 61,2 кДж/моль, предэкспоненциальный фактор – $2,7 \times 10^7$ л·Г_{кат}⁻¹·с⁻¹, а эффективная константа скорости – $2,32 \times 10^{-3}$ л·Г_{кат}⁻¹·с⁻¹ при 318К.

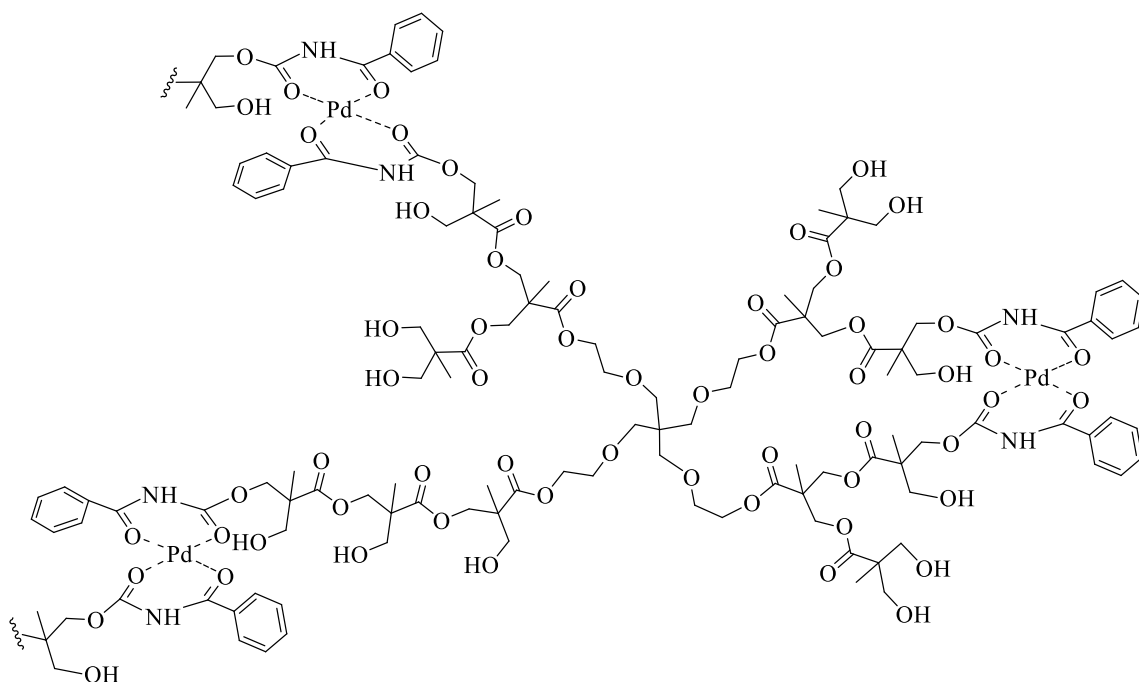


Рисунок 1.5 – Условная структура кластера Pd(II) на подложке гиперразветвленного полиэфирополибензоилкарбамата [53]

Катализатор Pd/Al₂O₃ в интервале температур 303–343К и давлении 1 МПа характеризуется энергией активации реакции гидрирования АМС около 24,3 кДж/моль и полной селективностью [54]. Катализатор Pd/2-гидроксиимидин обеспечивает 95% выход продукта при 298К и давлении 6 МПа за 4 часа [55].

Гидрирование АМС и нитробензола с использованием 5 мас.% Pd/Al₂O₃ в температурном диапазоне 299–319К и давлении 1–1,3 МПа происходит с энергией активации 23,4 и 40,9 кДж/моль [56].

Родиевый комплекс на основе диблок-сополимера поли[*трет*-бутилметакрилат]-*b*-поли[3-(триметоксисилил)пропилметакрилат] с коллоидным диоксидом кремния обеспечивает высокую степень превращения различных типов олефинов, включая стирол и АМС, метакрилаты и акриламиды – 99% всего за 2–3 часа реакции, что указывает на его значительную каталитическую активность и эффективность [57]. Хлор[2,6-*бис*{1-(фенил)иминоэтил}пиридин]родий(I) комплекс демонстрирует исключительную скорость гидрирования, достигая 100% выхода изопропилбензола всего за 5 мин, в то время как гидрирование ароматического кольца протекает гораздо медленнее [58]. Катализатор также может быть использован для гидрирования широкого спектра ароматических

соединений, включая бензол, толуол, *n*-ксилол, бифенил, анилин, фенол и пиридин. Комплексы иридия также демонстрируют высокую каталитическую активность: полное превращение АМС в ИПБ происходит за 2,5 ч, но добавление 1 эквивалента бензамида значительно замедляет реакцию, снижая конверсию до 53% за тот же период, что подчеркивает чувствительность процесса к присутствию ингибиторов [59].

Платиновые катализаторы уступают по активности палладиевым катализаторам, но могут использоваться для особо «чистых» смесей или в условиях непрерывного производства, поскольку обладают хорошей термической стабильностью и устойчивостью к ядам [60]. Платина обеспечивает активное гидрирование при низких температурах. Коллоидные частицы платины на цериевой платформе с полиоксометаллатами (0,5 мол.% Pt/Ce-ПОМ) проявляют исключительную активность, обеспечивая полное превращение и выход изопропилбензола выше 99% всего за 15 мин при 298К и давлении 0,1 МПа. Аналогично высокая эффективность была отмечена для других стирольных соединений (стирол, 4-хлорстирол, 4- и 2-бромстирол, 4-*трет*-бутилстирол, 4-трифторметилстирол, 4-метоксистирола, 4-метилстирола, 2-винилнафталин, 2-винилпиридин), а также для алифатических алкенов, таких как нонен и циклогексен (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 – Схематическое изображение предполагаемого механизма гидрирования с помощью катализатора Pt/Ce-ПОМ [60]

Катализаторы Pt/ γ -Al₂O₃ обладают высокой термической стабильностью, выдерживая температуры до 458К, что делает их пригодными для контроля и оптимизации условий гидрирования [61].

Анализ литературных данных показывает, что гидрирование α -метилстирола с использованием палладиевых катализаторов на носителе из γ -оксида алюминия и его производных обеспечивает высокую эффективность процесса – высокая активность и селективность достигаются даже при относительно низких температурах и давлениях. Значительное увеличение производительности в реакторах с псевдоожиженным слоем подчеркивает актуальность оптимизации кинетических параметров и параметров массопереноса для промышленного масштабирования. Использование наночастиц Pd, модификация носителя и создание гибридных катализаторов на основе дендритных полимеров способствуют повышению каталитической активности, термической стабильности и устойчивости к дезактивации.

Структурная и морфологическая оптимизация катализаторов остается одним из ключевых направлений повышения их срока службы и эффективности – особенно с учетом снижения активности при длительной эксплуатации и необходимости выбора высокоэффективных методов применения палладия. Введение промоторов, таких как железо, в систему Pd/C иллюстрирует возможности целенаправленного воздействия на процесс за счет активации воды и образования новых каталитических центров.

Катализаторы на основе родия, иридия и платины демонстрируют высокую активность и селективность в реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола, обладая рядом преимуществ, таких как большая скорость реакции, селективность по отношению к олефиновым связям и возможность работы в различных температурных условиях. В то же время, чувствительность иридиевых систем к ингибиторам требует специального контроля условий реакции. Платиновые катализаторы отличаются термостойкостью и скоростью действия, а комплексы родия демонстрируют впечатляющую селективность и скорость, особенно в специализированных полимерных системах. Эти особенности

делают катализаторы платиновой группы перспективными для промышленного применения в процессах, требующих высокой эффективности, управляемости и стабильности.

1.3.2 Катализаторы на основе неблагородных металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Mo)

В последние годы катализаторы на основе марганца, железа, кобальта, никеля и молибдена привлекли внимание как перспективные системы для лабораторного гидрирования α -метилстирола.

Марганцевый кластер Mn_6 (0,83–5 мол.%) неактивен при 293К и 0,2 МПа в гептане, но при повышении температуры до 333К и давления до 0,5 МПа достигается полное превращение α -метилстирола (рисунок 1.7, а) [62]. Более того, благодаря мягким условиям реакции с использованием кластера Mn_6 возможно эффективное гидрирование алкенов, алкинов и иминов. При использовании алкинилмарганцевого кластера выход изопропилбензола достигает 100% при 343К и 0,5 МПа за 20 ч реакции в толуоле (рисунок 1.7, б) [63]. Кроме того, кластер эффективно катализирует гидрирование других алкенов и циклотримеризацию алкинов. Катализатор $Mn(I)$ *fac*-[Mn(dippe)(CO)₃(CH₂CH₂CH₃)] обеспечивает 99% выход изопропилбензола и эффективно гидрирует моно- и дизамещенные алкены при 298К и 5 МПа за 24 ч (рисунок 1.7, с) [64].

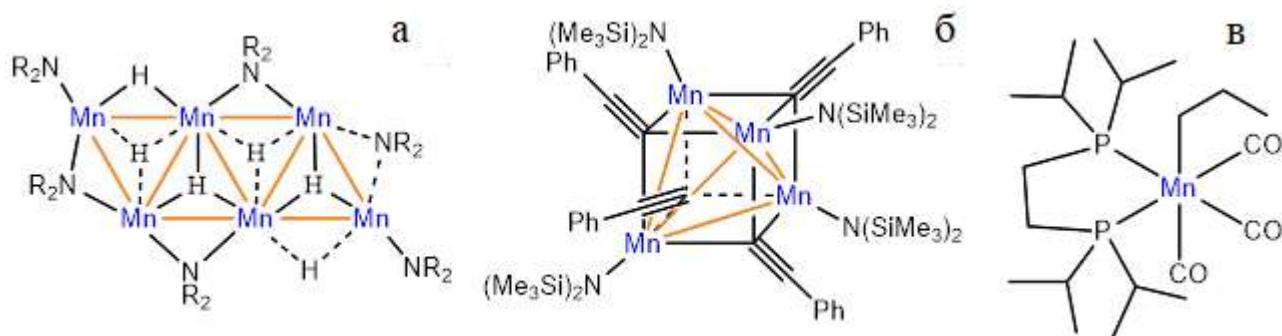


Рисунок 1.7 – Структура кластера марганца Mn_6 (а) [62], алкинилмарганцевого кластера $\{Mn(\mu_3-C\equiv CPh)(N[SiMe_3]_2)\}_4$ (б) [63] и комплекса $Mn(I)$ *fac*-[Mn(dippe)(CO)₃(CH₂CH₂CH₃)] (в) [64]

Многокомпонентная система, включающая нанокластер Fe_4 , диизобутилалюминиевый гидрид (Dibal-H) и амидный лиганд, обеспечила $>99\%$ выход изопропилбензола при 293K и 0,2 МПа за 3 ч [65]. Железосодержащий катализатор демонстрирует беспрецедентную активность в гидрировании сложных три- и тетразамещенных алкенов в исключительно мягких условиях реакции. Наночастицы железа, восстановленные гидридом лития-алюминия, показали 100% выход изопропилбензола при 291K и атмосферном давлении за 3 ч [66], хотя добавление 30 мол.% дибензо[а,е]циклооктатетраена значительно ингибирует процесс. Кроме того, катализатор эффективно гидрогенизирует широкий спектр стиролов, алкенов и алкинов.

Металлаты бис(η^4 -антрацена) кобальта(I) и железа(II) при 0,2 МПа и комнатной температуре обеспечивают 100% выход изопропилбензола (рисунок 1.8) [67, 68]. Эти катализаторы также демонстрируют высокую эффективность при гидрировании других алкенов.

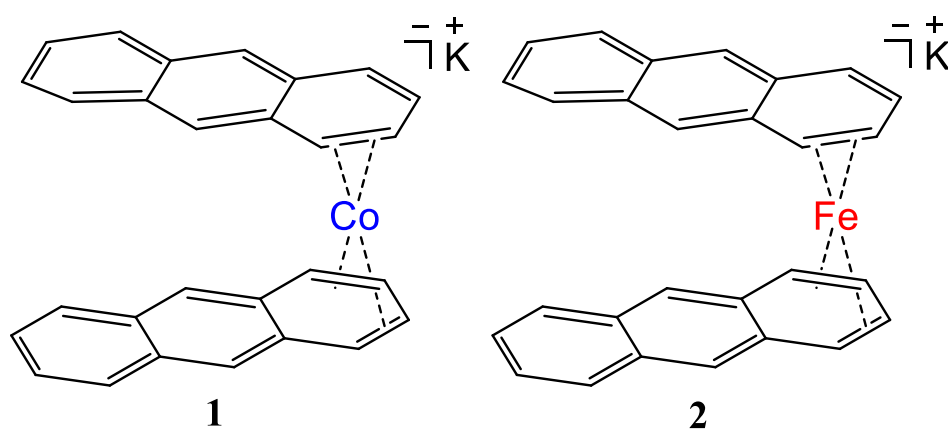


Рисунок 1.8 – Структура бис(антрацен)металлатов Co(I) и Fe(II) на основе калия [67, 68]

Кобальтсодержащие металлоорганические каркасы, функционализированные бипиридином и фенантролином, гидрируют α -метилстирол с полной конверсией при 4 МПа и 296K [69]. Эти каркасы эффективно катализируют не только гидрирование алкенов, но и гидроборирование алкенов, альдегидов, кетонов, а также борилирование ароматических соединений по связи C–H. Металлоорганические каркасы Co и Fe на основе салицилальдимида

обеспечивают полную конверсию при гидрировании различных алкенов, включая α -метилстирол, демонстрируя высокую каталитическую активность и селективность [70]. Комплекс Co(II) с лигандом пиридин-2-ил-N(Me)N=C-(1-метил)имидазол-2-ил, активированный KBeEt_3H и LiHBeEt_3 , показал 93% выход изопропилбензола при 333K в течение 20 ч [71, 72]. Каталитическая активность координационно насыщенного прекатализатора кобальта(I) (R,R)-(iPrDuPhos)Co(CO)₂H проявляется в эффективном гидрировании различных алкенов, алкинов и карбонильных соединений, при этом термическая активация происходит посредством переноса атома водорода, а фотокаталитический механизм, активируемый синим светом, включает диссоциацию карбонильного лиганда и координацию с алкилом, демонстрируя универсальность катализа с использованием доступных металлов и возможность переключения путей реакции в зависимости от источника энергии (рисунок 1.9, а) [73]. Важные исследования термического и фотохимического гидрирования α -метилстирола с прекатализатором кобальта(I) показали, что при комнатной температуре и без освещения конверсия субстрата составляла менее 0,5%, тогда как при освещении синим светодиодом (308K, 18 ч) был достигнут выход изопропилбензола >99%. Комплекс кобальтата магния (3 мол.%) эффективно катализировал гидрирование высококонденсированных алкенов, обеспечивая 90% конверсию АМС всего за 10 мин при 298K и 0,2 МПа (рисунок 1.9, б) [74]. Однако катализатор $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ оказался неэффективным для гидрирования АМС [50].

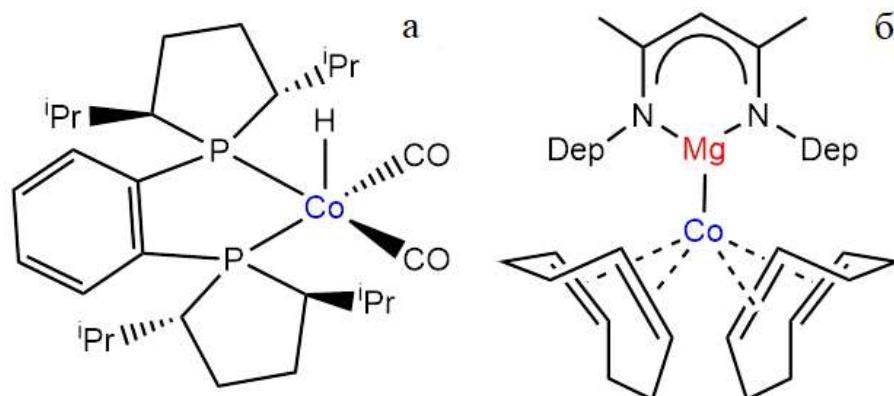


Рисунок 1.9 – Структура кобальтового катализатора (а) [73] и кобальтата-магния (б) [74]

Монолитные и суспензионные никелевые катализаторы Ni–Al₂O₃ при 373К и 1 МПа обеспечивают 100% выход изопропилбензола в отсутствие влаги [75]. Добавление воды значительно снижает активность катализатора из-за образования водного слоя, препятствующего массопереносу. Несмотря на низкую стоимость, никелевые катализаторы склонны к быстрой деактивации, вызванной накоплением побочных продуктов и смолистых отложений [32].

Молибден-серный комплекс, используемый в гомогенном гидрировании ароматических и алифатических алкенов, показал лишь 20% выход изопропилбензола в мягких условиях (0,1 МПа, комнатная температура), что указывает на необходимость дальнейшей оптимизации таких систем для практического применения [76].

Эти классы катализаторов служат важными прототипами для будущих инноваций в области каталитического гидрирования α -метилстирола, направленных на снижение затрат.

Каталитические системы для гидрирования АМС представлены в таблице 1. В ней систематизированы данные об эффективности, селективности и условиях процесса для катализаторов на основе различных металлов. Эта таблица позволяет провести сравнительный анализ и определить наиболее перспективные варианты для конкретных технологических применений.

Таблица 1 – Сравнение каталитических систем для гидрирования α -метилстирола

Каталитическая система	Конверсия, выход, селективность и примечание	Условия реакции	Литература
1	2	3	4
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	100% селективность, $E_a=38.7 \pm 1.5$ кДж/моль	273–320К, 0,1– 0,6 МПа	[32]
Монолитный Pd/Al ₂ O ₃ и кордиерит	$STY = 12,683$ ммоль $\cdot \Gamma_{Pd}^{-1} \cdot c^{-1}$	303К, 0,2 МПа	[37]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	$E_a=21-23$ кДж/моль	333К, 1 МПа, 1500 об/мин	[38]
Pd/ α -Al ₂ O ₃	$E_a=34.11$ кДж/моль	303–333К, 0,5–1 МПа	[39]
Pd/Al ₂ O ₃	≥98% селективность	319К, 0,44 МПа	[40]
Наночастицы Pd-Sn	>99% выход, высокая селективность	Комнатная температура, 0,1 МПа, вода	[41]
Монолитный Pd/Al ₂ O ₃	100% селективность	323–413К, 1 МПа	[42]
Pd/Al ₂ O ₃	90–100% селективность	393–453, 2 МПа	[43]
Pd/C + H ₂ O + Fe	100% конверсия, выход и селективность	373К	[44]
NHC-Pd-rGO	100% выход и селективность	373К, 0,1 МПа, толуол	[45]
Монолитный палладий на никелевом пенопласте	Высокая конверсия	343К, атмосферное давление	[46]
Палладий на никелевой пене, Al(NO ₃) ₃ и Al ₂ O ₃	99.8–100% конверсия	303–363К, 0,6– 1,6 МПа	[47]
Pd/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CeO ₂ , TiO ₂ , активированный уголь	Высокая каталитическая активность	–	[48, 49]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
PdO/Co ₃ O ₄ /Ni	100% конверсия, скорость гидрирования 9,44 ммоль·Г _{Pd} ⁻¹ ·с ⁻¹	313К, 0.5 МПа, 5,6–7 ч	[50]
Pd/гиперразветвленный полиэфирополифталат (7,68 мас.% Pd)	100% выход, $E_a=77.2$ кДж/моль	298–333К, атмосферное давление	[51]
Pd/гиперразветвленный полиэфир с концевыми карбамоилфосфонатными группами	100% конверсия, $E_a=55.8$ кДж/моль	298–333К, атмосферное давление	[52]
Pd/гиперразветвленный полиэфирополибензоилкарбамат	100% конверсия и селективность, $E_a=61.2$ кДж/моль	298–333К, атмосферное давление	[53]
5 мас.% Pd/Al ₂ O ₃	$E_a=23.4$ кДж/моль	299–319К, 1– 1,3 МПа	[56]
Родиевый комплекс на диблок- сополимере поли[<i>трет</i> - бутилметакрилата]- <i>b</i> -поли[3- (триметоксисилил)пропилметакрилата]	99% конверсия	2–3 ч	[57]
Хлор[2,6- <i>бис</i> {1- (фенил)иминоэтил} пиридин]родий(I)	100% выход	5 мин	[58]
Комплекс иридия	100% конверсия	2,5 ч	[59]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Коллоидный Pt/Ce-POM	>99% выход	298К, 0,1 МПа, 15 мин	[60]
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Высокая активность	–	[61]
Кластер Mn ₆	100% конверсия	333К, 0,5 МПа, гептан	[62]
Алкинильный кластер Mn	100% выход и селективность	343К, 0,5 МПа, толуол, 20 ч	[63]
Комплекс Mn(I)	99% выход	298К, 5 МПа, 24 ч	[64]
Fe-нанокластер + система Dibal-H	>99% выход	293К, 0,2 МПа, 3 ч	[65]
Наночастицы железа	100% выход	291К, атмосферное давление, 3 ч	[66]
Бис(антрацен)металлаты кобальта(I) и железа(II)	100% выход	Комнатная температура, 0,2 МПа	[67, 68]
Металлоорганические каркасы (МОК) на основе кобальта	100% конверсия	296К, 4 МПа	[69, 70]
Комплекс Co(II) с лигандом пиридин-2-ил-N(Me)N=C-(1-метил)имидазол-2-ил	93% выход	333К, 20 ч	[71, 72]
Координационно-насыщенный прекатализатор Co(I) (фотоактивация)	>99% выход (без освещения <0,5%)	308К, освещение синим светом, 18 ч	[73]
Магниево-кобальтовый комплекс	90% конверсия	299К, 0,2 МПа, 10 мин	[74]

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Ni–Al ₂ O ₃	100% выход	373К, 1 МПа	[75]
Молибден-серный комплекс	20% выход	Комнатная температура, 0,1 МПа	[77]

Катализаторы на основе палладия демонстрируют исключительно высокую эффективность и селективность (часто 100%) даже в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление). Модификация носителя и создание гибридных комплексов могут дополнительно повысить их активность и стабильность. Другие металлы платиновой группы (Rh, Pt, Ir) также показывают высокие результаты, особенно по скорости реакции (например, комплекс родия за 5 мин), однако их главный недостаток по сравнению с палладием – значительно более высокая стоимость и дефицитность, что делает их экономически менее привлекательными для крупномасштабного применения.

Катализаторы на основе неблагородных металлов (Mn, Fe, Co) очень перспективны, достигая 100% конверсии и выхода. Многие из них работают в умеренных условиях, сравнимых с палладием, что делает их привлекательной и экономически эффективной альтернативой. Никель эффективен, но чувствителен к примесям и склонен к дезактивации.

1.4 Носители катализаторов гидрирования

Носители катализаторов гидрирования критически важны для промышленности, так как позволяют резко снизить расход дорогих активных металлов (Pt, Pd, Ni) за счет их высокодисперсного нанесения на развитую пористую поверхность [77, 78]. Они увеличивают площадь контакта с реагентами, стабилизируют наночастицы, предотвращая их спекание при высоких температурах, и обеспечивают отвод тепла от экзотермических реакций [79]. Кроме того, носители формируют селективность, ограничивая доступ объемных молекул,

придают катализатору механическую прочность для работы в реакторах и защищают активные центры от каталитических ядов [80]. Без правильно подобранного носителя невозможно создать одновременно активный, стабильный и экономически выгодный катализатор гидрирования [81].

1.4.1 Неорганические носители

Наночастицы металлов, стабилизированные на оксиде кремния (SiO_2) лигандами, представляют собой важный класс материалов, обладающих уникальными свойствами и широким спектром применения [82, 83]. Оксид кремния выступает как основа для нанесения металлических наночастиц, обеспечивая стабильность и долговечность полученного материала [84]. Преимуществами SiO_2 являются: высокая термическая стабильность, химическая инертность и хорошая диспергируемость наночастиц металлов, что способствует улучшению их каталитических свойств и реакционной активности [85, 86].

Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты с трехмерным каркасным строением, способные эффективно стабилизировать наночастицы металлов [87], что дает возможность создавать инновационные материалы с уникальными свойствами и преимуществами [88]. Цеолиты имеют очень высокую удельную поверхность, что обеспечивает большое количество активных участков для адсорбции и катализа молекул [89]. Поры в цеолитах имеют определенные размеры, что позволяет селективно адсорбировать и катализировать молекулы определенного размера и формы [90]. Цеолиты могут быть модифицированы для обладания кислотными или основными свойствами [91]. Цеолиты термически стабильны и могут выдерживать высокие температуры, необходимые для некоторых каталитических процессов [92].

Катализаторы на основе углерода часто используются в гетерогенном катализе из-за их высокой удельной поверхности, термической устойчивости, коммерческой доступности и хорошей адсорбции [93, 94]. Углерод является электрически проводящим материалом, который облегчает перенос электронов и улучшает каталитическую активность [95]. Углерод химически инертен и устойчив

к агрессивным химическим средам [96]. Поверхность углерода можно модифицировать различными функциональными группами, улучшая их взаимодействие с наночастицами металла и настраивая каталитическую активность [97]. Углеродный носитель защищает наночастицы металла от дезактивации и окисления, повышая их стабильность и долговечность [98]. Катализаторы на основе углерода могут быть легко регенерированы и повторно использованы, снижая стоимость катализа [99, 100].

Оксид алюминия (Al_2O_3) также играет важную роль в стабилизации наночастиц металлов [101]. Данный материал обладает рядом преимуществ, делающих его привлекательным для использования в качестве носителя для наночастиц [102]. Существует несколько десятков модификаций оксида алюминия, такие как α , β , γ , δ , χ , θ , κ и др. [103].

α - Al_2O_3 является единственным, встречающимся в природе и наиболее термодинамически устойчивым, его используют для создания высокоплотной нанокерамики и прозрачной керамики, при создании подложек микросхем [104].

γ - Al_2O_3 обладает высокой поверхностью, поверхностной энергией, термической и химической стабильностью [105]. Это обеспечивает получение большого количества активных центров с хорошей стабилизацией наночастиц металлов на поверхности [106]. Из всего многообразия неорганических носителей γ - Al_2O_3 нашли наибольшее применение в химической промышленности.

1.4.2 Органические носители

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый переход от традиционных неорганических оксидных носителей к органическим и гибридным материалам, что обусловлено возможностью точной настройки их структурных и функциональных характеристик на молекулярном уровне [107].

Металлорганические каркасы (MOFs) занимают особое место благодаря своей кристалличности и возможности варьирования как узлов, так и линкеров. В работе К.Е. Nicks с соавторами было продемонстрировано, что сам Zr-MOF NU-1000, без какой-либо постсинтетической модификации, способен катализировать

гидрирование и изомеризацию бутена, причем активными центрами выступают координационно-ненасыщенные узлы циркония, активирующие молекулярный водород [108]. В свою очередь, L.D. Almeida и коллеги использовали MOF на основе пиколиламина в качестве носителя для иммобилизации молекулярных рутениевых катализаторов, что позволило достичь высокой активности и селективности при гидрировании широкого круга олефинов [109]. В развитие этого направления, группа исследователей в 2025 году сконструировала в Ce-MOF систему напряженных кислотно-основных пар, где модуляция микроокружения позволила достичь полной конверсии стирола при 373К [110].

Ковалентные органические каркасы (COFs) предоставляют уникальную возможность создания носителей с predetermined структурой и функциональностью [111]. Y. Zhang с соавторами разработали хиральную систему на основе COF, содержащую напряженные кислотно-основные пары, которая впервые позволила эффективно проводить асимметрическое гидрирование олефинов в гетерогенных условиях без использования металлов [112].

Значительное внимание привлекают также углеродные носители. В 2020 году была изучена возможность использования азот-допированных углеродных нанотрубок для точной настройки каталитической активности палладия в реакции гидрирования олефинов [113]. Параллельно с этим, исследователи предложили концепцию «зеленого» носителя — Pd-наночастицы, иммобилизованные на биологически переработанном стебле джута, продемонстрировали не только высокую эффективность, но и исключительную стабильность, выдержав 32 цикла без потери активности [114]. Этот подход открывает новые возможности для создания биоинспирированных каталитических систем.

1.4.3 Полимерные носители

В последние десятилетия наблюдается активное развитие гетерогенного катализа с использованием наночастиц металлов, стабилизированных полимерами [1, 115].

Полимерные носители предлагают дополнительное преимущество в виде гибкости и механической прочности [116, 117]. Такие носители могут быть модифицированы различными функциональными группами для улучшения взаимодействия с металлом.

Целлюлозная пленка имеет пористую структуру, состоящую из целлюлозных волокон, что благоприятствует диффузионному транспорту молекул, участвующих в гидрировании ненасыщенных соединений [118].

Наночастицы платины, диспергированные в амфифильной полистирол-поли(этиленгликолевой) смоле, оказались эффективными катализаторами для гидрирования олефинов и альдегидов [119]. Гидрофобный и гидрофильный характер метакрилат-стирольной смолы способствует набуханию и лучшей координации рутения с функциональными группами полимера [120]. Способность набухать эффективно разделяет полимерные цепи, тем самым значительно улучшает доступность активных центров внутри полимерной матрицы.

Палладий, модифицированный полиэтиленгликолем, продемонстрировал превосходную активность при гидрировании ненасыщенных соединений. Добавление полиэтиленгликоля приводит к наибольшей площади поверхности, наименьшему размеру частиц и увеличивает число активных частиц [121].

Особое место среди таких систем занимают дендримеры и гиперразветвленные полимеры, которые благодаря своей уникальной архитектуре позволяют контролировать размер, форму и распределение наночастиц, а также обеспечивать высокую каталитическую активность и стабильность [122, 123].

Дендримеры эффективно используют как матрицы для инкапсулирования наночастиц металлов. Э.А. Караханов с соавторами инкапсулировали наночастицы палладия (до 2,5 нм) в полипропиленминные дендримерные сетки (рисунок 1.10). Распределение частиц по размерам и каталитическая активность в

гидрировании непредельных соединений зависят от строения носителя. В гидрировании стирола частота оборотов (TOF) достигла 15000 ч^{-1} , катализаторы выдерживали многократное использование без потери активности [124]. В обзоре Э.А. Караханов выделены три подхода к синтезу гетерогенных дендритных катализаторов: (1) пропитка/адсорбция на неорганических носителях; (2) ковалентная прививка дендримера; (3) сшивка ионами переходных металлов или бифункциональными линкерами [125]. Отдельно рассмотрены магнитно-сепарируемые системы, сочетающие простоту отделения гетерогенных катализаторов с высокой эффективностью гомогенных аналогов.

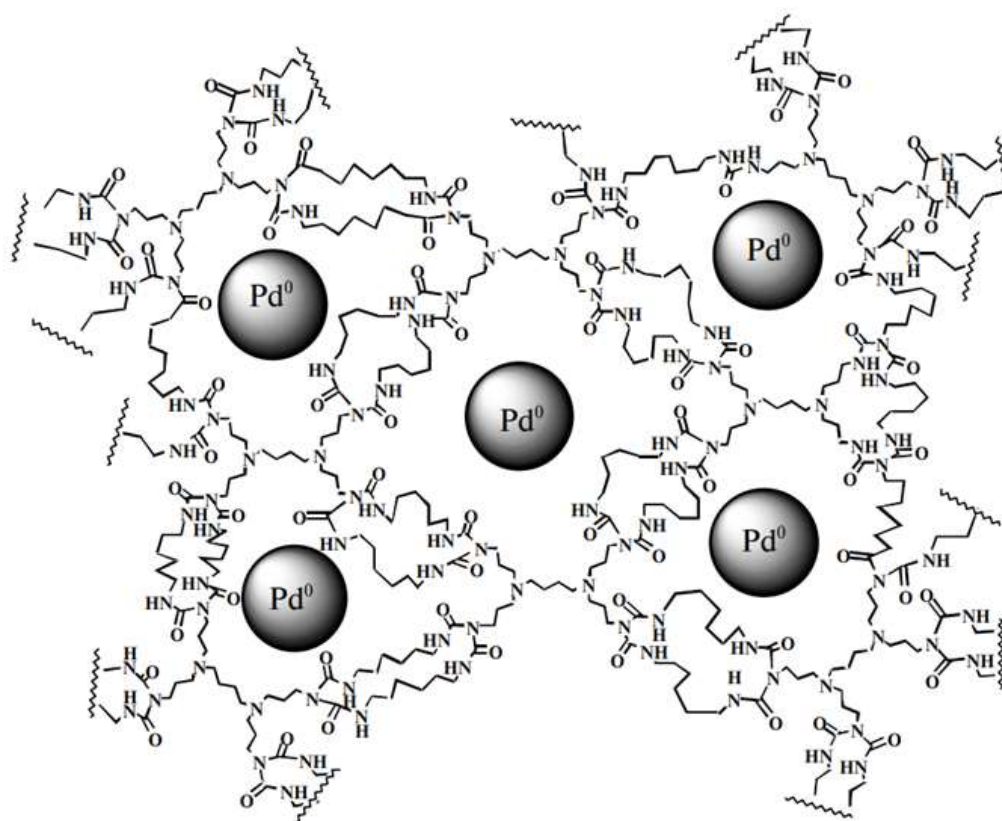


Рисунок 1.10 – Инкапсулирование наночастиц палладия в матрицы из сшитых полипропилениминных дендримеров [124]

Развитие этого подхода представлено в исследовании Захарян и др., где синтезированы гетерогенные катализаторы на основе наночастиц родия и полиамидаминовых (РАМАМ) дендримеров 1-го и 2-го поколения, сшитых гексаметилендиизоцианатом. Размеры частиц родия варьировались от 0,88 до 1,96 нм в зависимости от поколения дендримера. Полученные образцы оказались

высокоэффективными в гидрировании фенола и дигидроксibenзолов (358K, 3 МПа Н₂). Примечательно, что при гидрировании фенола селективность по циклогексанону составляла 100%, а основные продукты гидрирования дигидроксibenзолов – соответствующие *транс*-циклогександиолы. Катализаторы на основе дендримера 2-го поколения проявили высокую активность с TOF от 6,6 тыс. до 35 тыс. ч⁻¹ [126].

Альтернативный подход предложили Yang et al., используя двойную матрицу: дендример ПАМAM второго поколения и металлоорганический каркас NU-1000. Эта стратегия позволила получить субнанометровые кластеры Cu, Pd и Pt. Дендримерный шаблон предотвращает агрегацию атомов металла, а поры MOF ограничивают рост частиц на уровне 3 нм после термического удаления дендримера. Катализаторы показали высокую эффективность в окислении CO и гидрировании *n*-гексена [127].

Значительный интерес представляют гибридные материалы, сочетающие пористые ароматические каркасы (ПАК) с дендримерами. Л. Куликов модифицировали ПАК (PAF-20 и PAF-30) диэтаноломином с последующим нанесением наночастиц палладия. Катализаторы серии G0 (с меньшей степенью модификации) показали высокую активность при гидрировании алкинов и алкенов: удельная активность для гексина-1 и октена-1 превысила 300 000 моль субстрата × моль металла⁻¹ × ч⁻¹. Однако модификация типа G1 привела к блокировке пор и снижению активности. Стабильность катализаторов была подтверждена в пяти циклах гидрирования гексена-1 с незначительным увеличением размера частиц Pd (с 2.0–2.5 до 2.6–2.9 нм) [128].

Эффективным способом повышения активности является создание биметаллических систем. А.Л. Максимов и другие синтезировали биметаллические катализаторы (Ru, Rh, Pd, Cu) на основе дендримеров и мезопористого диоксида кремния для гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Наиболее эффективными оказались катализаторы PdRu с ядром из палладия и оболочкой из сплава Ru-Pd, что обеспечило количественный выход продукта с TOF до 4500 ч⁻¹ [129].

Значительное место в литературе занимают магнитоотделяемые катализаторы. В работе Е.Ю. Юзик-Климовой представлены результаты по синтезу нанокompозитов на основе полифениленпиридиновых дендронов, стабилизирующих наночастицы Fe_3O_4 и Pd. Показано, что морфология и размер частиц контролируются генерацией дендрона, а полученные композиты эффективны в селективном гидрировании диметилэтилкарбинола до диметилвинилкарбинола [130].

В работе Е.С. Чамкиной изучены магнитоотделяемые катализаторы на основе пиридинсодержащих гиперразветвленных полимеров для гидрирования фурфурола. Катализаторы Pd-4 (на основе разветвленного полимера) показали конверсию 98,8% и селективность по фурфуриловому спирту 99,3% с активностью 871 мин^{-1} , что превосходит линейные аналоги. Эффект объясняется связыванием наночастиц Pd с магнитным ядром через разветвленную структуру полимера, что предотвращает нежелательные побочные реакции [131].

С.А. Сорокина и другие разработали катализатор Ru-PPP-S на основе гиперразветвленного пиридилфениленового полимера (PPP, рисунок 1.11) для селективного гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона. В мягких условиях (373К, 2 МПа H_2) в водной среде достигнут количественный выход продукта при 100%-ной селективности и стабильности в 4 циклах [132]. В продолжении исследований Н.В. Кучикина подтвердили эффективность подобных систем, достигнув 99,9% конверсии и 100% селективности с сохранением активности в 6 циклах [133].

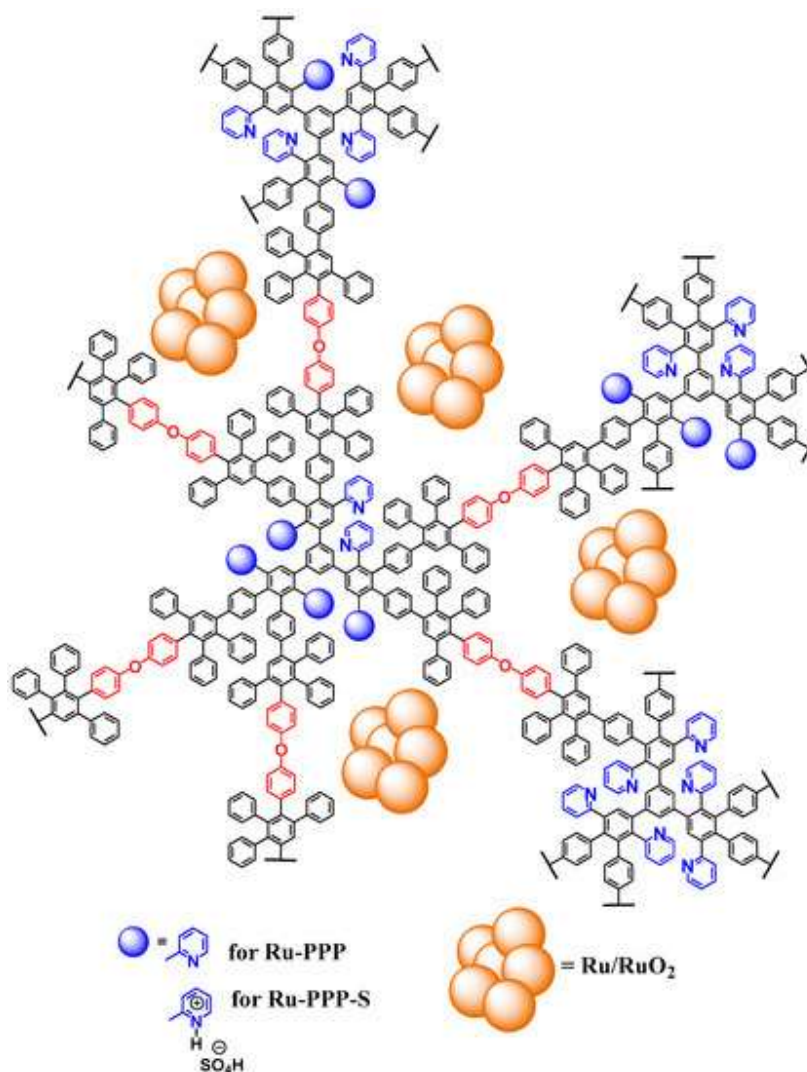


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение рутениевого катализатора на основе гиперразветвленного пиридилфениленового полимера [132]

Помимо гидрирования, ГРП успешно применяются в других реакциях. Авторы использовали композиты Ni NPs@PPP в реакции Сузуки–Мияуры при мягких условиях (298К, этанол/H₂O) с TOF > 23000 ч⁻¹ и возможностью магнитной сепарации [134]. М. Zhang и др. инкапсулировали наночастицы иридия в частично карбонизованный гиперразветвленный полимер H102, что позволило проводить гидрирование нитроаренов при комнатной температуре (298К, 1,5 МПа Н₂) с селективностью >99,9% [135].

В работе А. Paravasiliou и др. продемонстрировано применение гиперразветвленного полиэтиленimina (трилон-Р) для фиксации PdO на SBA-15. Полученные частицы (2,1–2,4 нм) обеспечили 100% конверсию NO при 573К в

условиях имитации выхлопных газов, что превосходит традиционные методы импрегнирования [136].

Y. Shi и соавторы создали универсальную платформу на основе мультирукавного гиперразветвленного полиамидамина (HPAMAM-g-MPEG) для синтеза наночастиц Au, Pt, Pd и Cu (рисунок 1.12). Полимер одновременно выступает восстановителем, стабилизатором и нанореактором. В реакции восстановления 4-нитрофенола достигнуты рекордные удельные константы скорости ($3,48 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ для Au) благодаря отсутствию пассивации поверхности [137].

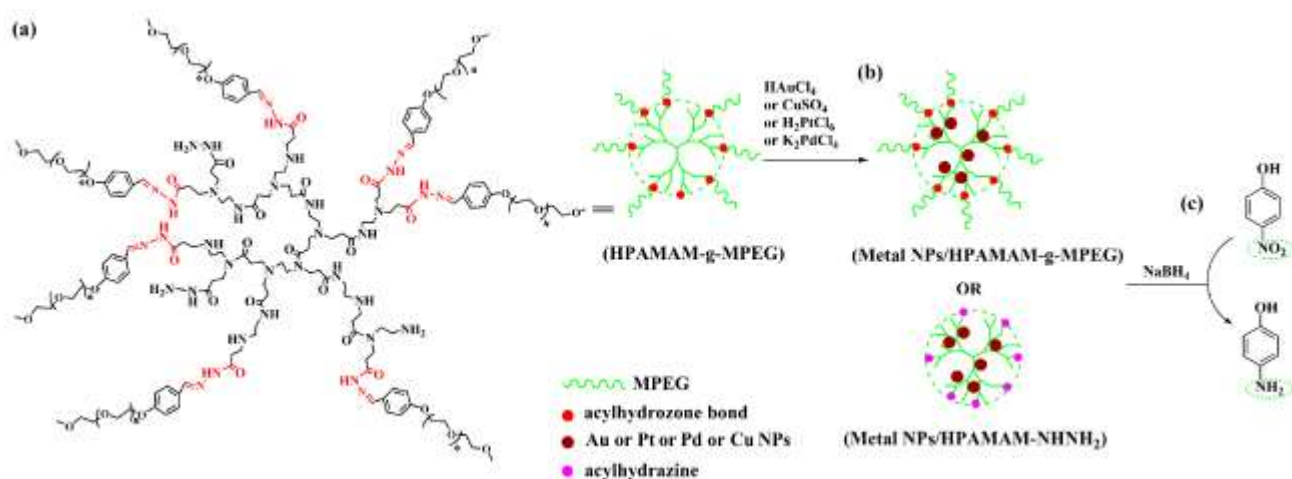


Рисунок 1.12 – Иллюстрация синтеза наночастиц на гиперразветвленных полимерах и их использование в реакции гидрирования нитрофенола в присутствии боргидрида натрия [137]

С.А. Сорокина и соавторы разработали биметаллические катализаторы In/Co на магнитном носителе SiO₂-Fe₃O₄ с гиперразветвленным полимером PPP в качестве структурного промотора. Селективность по метанолу достигла 98,5%, что значительно выше, чем без полимера (70,2%), а скорость образования продукта в 12 раз превысила коммерческий Cu-катализатор [138].

Авторы создали композиты на основе Al₂O₃ и Fe₃O₄, покрытые термически стабильным полимером PPP, с наночастицами оксидов Zn и Cr. Эти катализаторы обеспечили скорость накопления метанола вдвое выше промышленного аналога CuO/ZnO/Al₂O₃ и стабильность в 4 циклах [139].

1.5 Методы приготовления катализаторов гидрирования

Литературные данные показывают, что в основном все катализаторы гидрирования ненасыщенных соединений состоят из активных центров, лиганда и носителя [140–142]. В свою очередь носитель может иметь поры различных размеров и содержать в них активные центры металлов и лиганды. Существуют различные способы получения катализаторов, однако для получения катализаторов гидрирования используют методы пропитки, ионного обмена, адсорбции и осаждения. Среди них пропитка является самым простым и распространенным методом. Выделяют мокрую и сухую пропитку [143]. Методом пропитки получен комплекс Pd на пенопласте никеля [46].

Ионный обмен проводят на поверхности и внутри пор носителя за счет замены одного иона металла на другой ион [144]. Данным методом получены комплекс палладия на Al_2O_3 [40], комплексы кобальта и магния [74].

Адсорбция ионов металлов на носитель из различных растворов играет важную роль при получении катализаторов [145]. Адсорбция позволяет контролируемо закрепить ионы металлов на носитель за счет химического связывания или координации их с электронодонорными группами лиганда или носителя. Комплексы палладия на основе гиперразветвленных полиэфиров с концевыми фталатными [51] и карбамоилфосфонатными группами [52] были приготовлены адсорбционным методом.

Метод осаждения включает в себя получение суспензии из порошка и требуемой соли. Обычно этот процесс достигается изменением pH раствора, добавлением достаточного количества раствора щелочи или изменением концентрации комплексообразователя [146]. Однако следует избегать осаждения в объеме раствора, поскольку оно приводит к осаждению ионов за пределами пор носителя. Существует два основных условия, которые необходимо выполнить, чтобы осаждение происходило только на носителе, а не в растворе: определенная концентрация ионов в растворе и сильное взаимодействие их с поверхностью

носителя. Методом осаждения авторы [75, 147], получили монолитные катализаторы Ni/Al₂O₃.

Однако все эти методы позволяют получать неактивные формы катализаторов. Обычно активацию катализаторов проводят за счет восстановления ионов металлов в потоке водорода, путем термического разложения при высоких температурах, электрохимическими и химическими путями с использованием различных восстановителей, таких как боргидрид натрия, гидразин, этиленгликоль и аскорбиновая кислота [41, 60, 67]. Недостатком химических восстановителей является их токсичность. Электрохимический метод требует дополнительные электрохимические устройства. Другая проблема заключается в сильном влиянии природы растворителя на размеры наночастиц катализаторов.

В результате обзора и анализа источников информации по теме диссертации можно сделать следующее заключение. Катализаторы гидрирования широко применяются в крупнотоннажном органическом синтезе, тонкой химии, производстве лекарств и полимеров. Особое место среди гидрогенизационных процессов занимает реакция гидрирования α -метилстирола (АМС) до изопропилбензола (ИПБ). В кумольном методе производства фенола и ацетона, а также в технологии получения пропиленоксида «Sumitomo» на стадии дегидратации диметилфенилкарбинола α -метилстирол образуется как побочный продукт. Гидрирование этого АМС обратно в ИПБ позволяет замкнуть технологический цикл, уменьшить потери сырья и экологическую нагрузку.

Известно, что гетерогенные палладиевые катализаторы проявляют высокую активность и селективность в гидрировании α -метилстирола до изопропилбензола в умеренных условиях (температура от 319 до 413 К, давление от 0,44 до 2 МПа). При этом важнейшую роль в эффективности процесса играет выбор носителя катализатора. Среди неорганических носителей γ -оксид алюминия применяется наиболее широко благодаря высокой удельной поверхности, наличию

поверхностных гидроксильных групп, а также термической, механической и химической стабильности.

Помимо традиционных неорганических носителей, перспективным направлением является использование в качестве лигандов полимерных соединений, таких как дендримеры и гиперразветвленные полимеры. Эти соединения представляют собой плотноупакованные макромолекулы с трехмерным каркасом, состоящим из ядра и разветвляющихся цепей-дендронов. За рубежом разработкой катализаторов на основе дендримеров и гиперразветвленных полимеров занимаются научные группы F.K. Katsaros (Греция), Z. Ye (Канада), Y. Guo и J. Wang (Китай). В работе Захарян и др. были синтезированы гетерогенные катализаторы на основе наночастиц родия (0,88–1,96 нм) и полиамидаминовых (РАМАМ) дендримеров 1-го и 2-го поколений, сшитых гексаметилендиизоцианатом. При этом катализаторы на основе дендримера 2-го поколения проявили более высокую активность (TOF до 35 000 ч⁻¹) в гидрировании фенола и дигидроксибензолов, что свидетельствует о прямом влиянии генерации дендримера на каталитические свойства. В КНИТУ под руководством проф. Г.А.Кутырева проведены работы по синтезу гиперразветвленных полиэфиров, содержащих концевые фталатные, карбамоилфосфонатные и бензоилкарбаматные группы. Изучены их комплексообразующие свойства и показано, что палладиевые комплексы на их основе проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования α -метилстирола.

Особого внимания заслуживают гибридные носители, в которых дендримеры или гиперразветвленные полимеры химически связаны с неорганическими оксидами. Академик РАН А.Л. Максимов и соавторы синтезировали биметаллические катализаторы (Ru, Rh, Pd, Cu) на основе РАМАМ, нанесенных на мезопористый SiO₂, для гидрирования левулиновой кислоты; наиболее эффективные образцы (PdRu) показали количественный выход γ -валеролактона с TOF до 4500 ч⁻¹. В работах Е.Ю. Юзик-Климовой, Е.С. Чамкиной, С.А. Сорокиной и др. созданы гибридные носители на основе Fe₃O₄ или SiO₂-Fe₃O₄, покрытые гиперразветвленными полимерами (пиридилфениленовыми,

полифениленпиридиновыми дендронами). Такие системы эффективны в гидрировании диметилэтинилкарбинола, фурфуrolа, а также в реакции Сузуки–Мияуры. Показано, что разветвленная структура полимера предотвращает агрегацию наночастиц металла и обеспечивает легкое отделение катализатора магнитным полем.

Однако коммерчески доступные ПАМАМ и гиперразветвленные полиэфиры производятся только зарубежными компаниями (Dendritech, Sigma-Aldrich, Perstorp), что ограничивает их применение в России и создает импортозависимость. Работы по созданию гибридных носителей на основе дендритных полимеров и неорганических оксидов находятся преимущественно на стадии лабораторных разработок. Несмотря на достигнутые успехи, степень разработанности темы остается недостаточной по причине отсутствия систематических исследований влияния генерации дендритных полимеров на их каталитические свойства в реакции гидрирования. Подавляющее большинство работ выполнено на уникальных, трудносинтезируемых дендримерах и гиперразветвленных полимерах.

В связи с этим актуальным является создание катализаторов на гибридных носителях и изучение влияния генерации дендритных полимеров на их каталитические свойства. Такие системы позволяют уменьшить размеры агрегатов частиц, улучшить распределение активных центров, усилить взаимодействие с реагентами, обеспечить восстановление ненасыщенных соединений в мягких условиях и легкое отделение от продуктов реакции при сохранении высокой активности и селективности. В качестве макролигандов целесообразно использовать полученные ранее в группе к.х.н., доц. А.Ф. Максимова дендритные аминоэтиленкарбонаты, содержащие значительное количество координационно активных атомов азота и гидроксильных групп.

Исходя из вышесказанного, объектами настоящего исследования выбраны палладиевые катализаторы, представляющие собой комбинацию дендритных аминоэтиленкарбонатов различных генераций с оксидом алюминия.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реагенты

В работе использовали следующие коммерческие реагенты и растворители: диметилкарбонат ($C_3H_6O_3$, 99%, Acros Organics), гидроксид калия (KOH, 98–100%, Alfa Aesar), γ -оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$, 99,9% Merck), хлорид палладия ($PdCl_2$, 99,9%, Alfa Aesar), α -метилстирол (C_9H_{10} , 99%, Macklin), а также этанол, ацетон, толуол (99%, Acros Organics). Олигоаминоэтиленкарбонатный дендример синтезировали по методике [148], а гиперразветвленные полиаминоэтиленкарбонаты второй и третьей генераций – по методике [149].

2.2 Оборудование

ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» в таблетках KBr с диапазоном съемки $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Морфологию образца оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Carl Zeiss EvoLS 10 (Германия) на поверхности алюминиевой фольги. Изображения были получены при помощи детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кэВ и токе зонда 154 пА. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был определен элементный состав образцов при помощи детектора обратно отраженных электронов при токе зонда 154 пА при ускоряющем напряжении 15 кэВ и при фокусном расстоянии $WD = 8,5\text{ мм}$. Морфологию образцов оценивали методами электронной микроскопии KEYENCE VHX-1000 (Япония) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) Olympus OLS Lext 4100 (Япония). Диаметр частиц определяли по программе ImageJ.

Рентгеноструктурный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре XRD-7000S Shimadzu Corporation (Япония).

Характеристики пор были определены с помощью адсорбции/десорбции азота при 77 К, результат фиксировался на приборе Nova 2200 e (США).

Термостат циркуляционный LT-200, объем ванны 8 л, температура до 473 ($\pm 0,1$) К. Магнитная мешалка US-1500 D с диапазоном скоростей вращения от 0 до

1500 об·мин⁻¹. Генератор чистого водорода ГВЧ-12А, чистота водорода в пересчете на сухой газ 99,9999 об. %. Суммарная производительность по водороду, приведенная к нормальным условиям, не менее 12 л·ч⁻¹.

Анализ реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2. Условия анализа проб: детекторы – масс-спектрометрический, пламенно-ионизационный, по теплопроводности; колонки – капиллярная, неполярная; размеры колонки – внутренний диаметр 0,25 мм, длина 100 м; газ-носитель – гелий; расход газа-носителя, 1 см³·мин⁻¹; температура испарителя, 523К; объем пробы, 0,5 мкл; температура термостата колонок, 323–523К; скорость нагрева, 5 °С·мин⁻¹; температура источника ионов масс-спектрометрического детектора, 473К; температура пламенно-ионизационного детектора, 548К.

2.3 Синтез соединений

2.3.1 Синтез модифицированного γ -оксида алюминия

Проведена реакция γ -оксида алюминия **1** с диметилкарбонатом для получения модифицированного γ -оксида алюминия **2**. К навеске 4 г γ -Al₂O₃ прилили 40 мл диметилкарбоната и добавили 0,3 г гидроксида калия в качестве катализатора. Реакцию проводили при перемешивании и температуре 373К в течение 4 ч. Полученный продукт промывали ацетоном и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 373К в течение 4 ч. Соединение **2** представляет собой порошок белого цвета. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,17 г метилкарбонатных групп.

ИК спектр γ -оксида алюминия **1**, см⁻¹: 3734–2854, 1651, 1539, 1397, 1073, 841, 784, 598. РСА, 2 θ °: 13,89; 17,90; 27,71; 31,85; 33,79; 36,96; 37,79; 39,04; 42,08; 45,12; 48,43; 51,19; 54,92; 60,04; 66,81; 71,92. $S_{\text{БЭТ}}$: 146,4 м²/г; S_{Σ} (DFT): 134,3 м²/г; $S_{\text{БДХ}}$: 178,5 м²/г; V_{Σ} (DFT): 0,2389 см³/г; V_{Σ} (по азоту): 0,2534 см³/г; $V_{\text{БДХ}}$: 0,2553 см³/г; $D_{\text{БДХ}}$: 3,9 нм; D_{DFT} : 6,1 нм.

ИК спектр соединения **2**, см⁻¹: 3735–3025, 2928, 1736, 1651, 1543, 1420, 1077, 845, 787, 598. РСА, 2 θ °: 12,19; 13,95; 15,30; 16,11; 17,47; 19,36; 20,85; 23,56; 25,99;

27,75; 29,51; 30,73; 33,71; 35,33; 37,22; 37,91; 38,85; 41,97; 44,94; 48,73; 51,31; 54,82; 56,18; 58,34; 60,37; 61,86; 66,87; 71,74; 73,37.

2.3.2 Синтез гибридного носителя на основе олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера и модифицированного γ -оксида алюминия

К суспензии 1 г модифицированного γ -оксида алюминия **2** в 10 мл этанола прилили раствор 0,5 г олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера **3** в 10 мл этанола и добавили 0,1 г гидроксида калия в качестве катализатора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 373К в течение 3 ч. Полученный продукт промывали этанолом и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 373К в течение 3 ч. Соединение **4** представляет собой порошок светло-бежевого цвета с выходом 99%. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,33 г дендримера **3**.

ИК спектр, см^{-1} : 3734–3025, 2959, 2928, 2874, 2851, 1748, 1651, 1543, 1489, 1454, 1416, 1273, 1053, 868, 795, 594.

2.3.3 Синтез гибридного носителя на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и модифицированного γ -оксида алюминия

К суспензии 1 г модифицированного γ -оксида алюминия **2** в 10 мл этанола прилили раствор 0,5 г гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации **5** в 10 мл этанола и добавили 0,1 г гидроксида калия в качестве катализатора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 373К в течение 3 ч. Полученный продукт промывали этанолом и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 373К в течение 3 ч. Соединение **6** представляет собой порошок темно-бежевого цвета с выходом 99%. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,33 г полимера **5**.

ИК спектр, см^{-1} : 3734–3052, 2959, 2928, 2855, 1748, 1651, 1539, 1454, 1420, 1273, 1118, 1049, 1011, 972, 833, 776, 702, 694.

2.3.4 Синтез гибридного носителя на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и модифицированного γ -оксида алюминия

К суспензии 1 г модифицированного γ -оксида алюминия **2** в 10 мл этанола прилили раствор 0,5 г гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации **7** в 10 мл этанола и добавили 0,1 г гидроксида калия в качестве катализатора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 373К в течение 3 ч. Полученный продукт промывали этанолом и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 373К в течение 3 ч. Соединение **8** представляет собой порошок темно-бежевого цвета с выходом 99%. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,33 г полимера **7**.

ИК спектр, см^{-1} : 3746–3020, 2959, 2924, 2870, 2828, 1732, 1651, 1543, 1439, 1273, 1118, 1080, 1046, 865, 764, 667, 621.

2.3.5 Комплекс Pd(II) на основе дендримера олигоаминоэтиленкарбоната и γ -оксида алюминия

К суспензии 1 г соединения **4** в 10 мл этанола прилили раствор 0,03 г хлорида палладия(II) в 20 мл ацетона. Комплексообразование проводили при постоянном перемешивании и температуре 333К в течение 5 ч. Полученный комплекс промывали ацетоном и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 373К в течение 3 ч. Соединение **9** представляет собой порошок серого цвета с выходом 87%.

ИК спектр, см^{-1} : 3692–3044, 2963, 2924, 2855, 1748, 1651, 1543, 1458, 1420, 1269, 1123, 1076, 1046, 1018, 925, 853, 783, 667. РСА, $2\theta^\circ$: 12,01; 14,45; 16,58; 19,33; 24,06; 25,73; 28,17; 29,85; 31,22; 33,06; 33,97; 35,80; 37,63; 39,16; 40,38; 42,51; 45,41; 48,77; 52,43; 60,82; 66,92; 71,95; 73,32. $S_{\text{БЭТ}}$: 2,2 $\text{м}^2/\text{г}$; S_{Σ} (DFT): 5,8 $\text{м}^2/\text{г}$; $S_{\text{БДХ}}$: 4,7 $\text{м}^2/\text{г}$; V_{Σ} (DFT): 0,0144 $\text{см}^3/\text{г}$; V_{Σ} (по азоту): 0,0129 $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{БДХ}}$: 0,012 $\text{см}^3/\text{г}$; $D_{\text{БДХ}}$: 3,3 нм; D_{DFT} : 4,6 нм.

2.3.6 Комплекс Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и γ -оксида алюминия

К суспензии 1 г соединения **6** в 10 мл этанола прилили раствор 0,03 г хлорида палладия(II) в 20 мл ацетона. Комплексообразование проводили при постоянном перемешивании и температуре 333К в течение 5 ч. Полученный комплекс промывали ацетоном и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 373К в течение 3 ч. Соединение **10** представляет собой порошок серого цвета с выходом 85%.

ИК спектр, см^{-1} : 3680–3051, 2959, 2920, 2847, 1748, 1651, 1543, 1458, 1420, 1261, 1080, 1011, 976, 868, 833, 802, 702, 667. РСА, $2\theta^\circ$: 12,00; 14,45; 16,74; 19,33; 19,94; 21,46; 24,21; 26,04; 28,33; 30,01; 31,38; 34,12; 37,78; 39,16; 40,53; 42,67; 44,50; 45,72; 49,38; 50,14; 52,12; 55,17; 56,24; 58,68; 60,51; 67,22; 71,95; 73,63. $S_{\text{БЭТ}}$: 3,9 $\text{м}^2/\text{г}$; S_{Σ} (DFT): 4,1 $\text{м}^2/\text{г}$; $S_{\text{БДХ}}$: 4,2 $\text{м}^2/\text{г}$; V_{Σ} (DFT): 0,0063 $\text{см}^3/\text{г}$; V_{Σ} (по азоту): 0,0062 $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{БДХ}}$: 0,0072 $\text{см}^3/\text{г}$; $D_{\text{БДХ}}$: 3,3 нм; D_{DFT} : 4,9 нм.

2.3.7 Комплекс Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия

К суспензии 1 г соединения **8** в 10 мл этанола прилили раствор 0,03 г хлорида палладия(II) в 20 мл ацетона. Комплексообразование проводили при постоянном перемешивании и температуре 333К в течение 5 ч. Полученный комплекс промывали ацетоном и сушили до постоянной массы в термическом шкафу при 373К в течение 3 ч. Соединение **11** представляет собой порошок темно-серого цвета с выходом 89%.

ИК спектр, см^{-1} : 3696–3040, 2990, 2936, 2858, 1659, 1549, 1455, 1408, 1219, 1100, 1076, 1003, 871, 833, 756, 664, 617, 513. РСА, $2\theta^\circ$: 12,05; 12,55; 14,45; 15,84; 16,73; 18,37; 21,66; 24,31; 26,46; 28,36; 30,13; 31,39; 34,05; 35,69; 37,84; 38,35; 39,23; 40,50; 42,40; 45,69; 49,35; 50,11; 57,57; 58,58; 60,48; 67,18; 72,12; 73,63. $S_{\text{БЭТ}}$: 77,2 $\text{м}^2/\text{г}$; S_{Σ} (DFT): 77,1 $\text{м}^2/\text{г}$; $S_{\text{БДХ}}$: 114,0 $\text{м}^2/\text{г}$; V_{Σ} (DFT): 0,1463 $\text{см}^3/\text{г}$; V_{Σ} (по азоту): 0,1588 $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{БДХ}}$: 0,1674 $\text{см}^3/\text{г}$; $D_{\text{БДХ}}$: 3,7 нм; D_{DFT} : 5,7 нм.

2.4 Гидрирование α -метилстирола до изопропилбензола

Эксперименты по гидрированию α -метилстирола проводили в трехгорлом стеклянном реакторе с двойными стенками объемом 100 мл, оборудованном мешалкой для диспергирования газа. После загрузки в реактор 30 мг комплексов Pd(II) **9-11** и 50 г толуола суспензию перемешивали (200 об·мин⁻¹) при температуре 326К и давлении 0,1 МПа в течение 3 ч в потоке H₂ (5 л·мин⁻¹) для восстановления ионов палладия до наночастиц Pd(0). К суспензии добавили 1,82 г АМС и вели гидрирование при температурах 316, 326, 346К и давлении 0,1 МПа в течение 4 ч в потоке H₂ (5 л·мин⁻¹). Пробы (1 мл) отбирались пипеткой через каждый час, отфильтровывали от катализатора и анализировали на газовом хроматографе с масс-спектрометром Хроматэк-Кристалл 5000.2. После завершения процесса реактор охлаждали до комнатной температуры. Полученную реакцию смесь отфильтровывали от катализатора и взвешивали на аналитических весах. Для проверки сходимости результатов каждый эксперимент был повторен 10 раз.

2.5 Статистическая обработка результатов

Статистическую обработку результатов осуществляли согласно [150]. Стандартная ошибка при построении кривых составляла 5 %, относительная – 10 %.

Определяли среднее арифметическое \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.1)$$

Среднее квадратическое отклонение S группы, содержащей n результатов измерений:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.2)$$

Среднее квадратическое отклонение среднего арифметического $S_{\bar{x}}$:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.3)$$

Исключение грубых погрешностей и доверительные границы погрешностей также определяли согласно [150].

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез и строение гибридных носителей

Разработка катализаторов гидрирования алкенов требует преодоления ограничений классического катализатора $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который страдает от неконтролируемой агломерации, полидисперсности частиц, слабого взаимодействия с реагентами, вымывания активных центров, необходимости проведения процессов в жестких условиях, а также низкой селективности [151–153]. Катализаторы на основе полимерных носителей демонстрируют высокую активность в процессах мягкого гидрирования ненасыщенных соединений, но часто сталкиваются с проблемами набухания в органических растворителях, невысокой термической стабильностью и сложностями при масштабировании и рециклинге [154–156]. Использование гибридных носителей – дендритных полимеров на неорганических оксидах – решает эти проблемы благодаря нескольким ключевым преимуществам. Дендритные полимеры – это полимеры с древовидной, высокоразветвленной структурой, к которым относятся дендримеры, гиперразветвленные полимеры, дендроны, дендриграфты и другие подобные архитектуры [123, 157]. Во-первых, дендритные полимеры выступают молекулярными шаблонами, обеспечивая точный контроль размера и узкое распределение наночастиц палладия, что недостижимо на обычных неорганических или полимерных носителях [158]. Во-вторых, рост генерации этих макролигандов создает стерические барьеры, позволяя регулировать доступ субстрата к активному центру и настраивать селективность по размеру и геометрии молекул алкенов – эффект, полностью отсутствующий у традиционных гетерогенных катализаторов [159, 160]. В-третьих, γ -оксид алюминия обеспечивает высокую механическую и термическую стабильность, предотвращая набухание и деструкцию полимерной фазы, а также способствует легкому отделению катализатора от реакционной смеси [115, 156]. В результате такие гибридные катализаторы демонстрируют исключительную активность и селективность: соотношение субстрат/Pd достигает 90 000, селективность по алкенам составляет

95–99%, а частоты оборотов (TOF) достигают сотен тысяч в час [115, 159]. Кроме того, катализатор легко отделяется от реакционной смеси и может многократно использоваться без потери активности [115]. Таким образом, гибридные носители палладиевых катализаторов на основе дендритных полимеров и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ открывают возможности для создания высокоэффективных и селективных катализаторов гидрирования, недостижимые для традиционных систем.

Комплексы Pd(II) на основе дендритных аминоэтиленкарбонатов различных генераций на γ -оксиде алюминия синтезированы в три этапа. В начале получен γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами **2** реакцией γ -оксида алюминия **1** с диметилкарбонатом (рисунок 3.1). Диметилкарбонат использовали в качестве связующего агента между дендритными аминоэтиленкарбонатами различных генераций и γ -оксидом алюминия. Продукт **2** представляет собой порошок белого цвета. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,17 г метилкарбонатных групп.

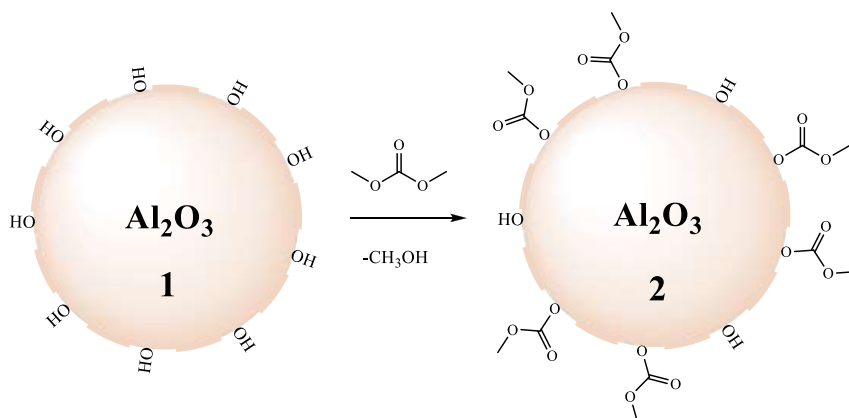


Рисунок 3.1 – Синтез γ -оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами

Наличие метилкарбонатных групп подтверждено методом ИК спектроскопии (рисунок 3.2). При сравнении ИК спектров соединения **2** с γ -оксидом алюминия **1** отмечено появление полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связи C–H в метильной группе при 2924 и 1420 см^{-1} . Валентные колебания связи C=O в карбонатном фрагменте наблюдаются при 1736 см^{-1} .

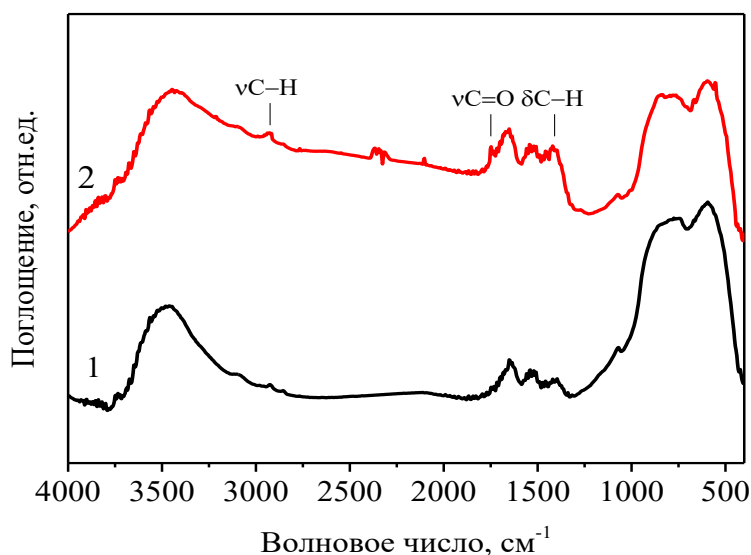


Рисунок 3.2 – ИК спектры: 1 – γ -оксид алюминия; 2 – γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами

На рентгеновской дифрактограмме соединения **2** отмечено уменьшение интенсивностей характеристических полос γ -оксида алюминия приблизительно при $2\theta = 14, 37, 42, 45, 49$ и 67° . Помимо этого, отмечено появление множественных малоинтенсивных максимумов от 12 до 31° , что, очевидно, связано с присутствием метилкарбонатных групп на поверхности γ -оксида алюминия. Все это также подтверждает функционализацию поверхности γ -оксида алюминия метилкарбонатными группами (рисунок 3.3).

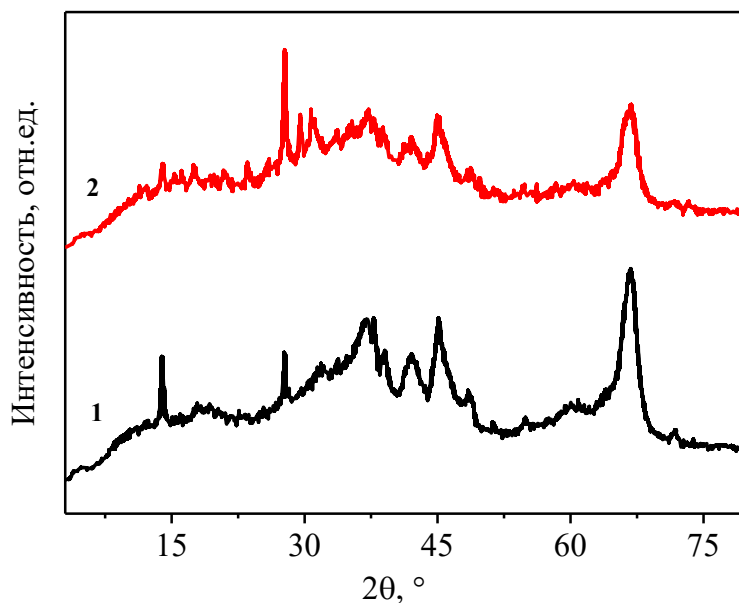


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы: 1 – γ -оксид алюминия; 2 – γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами

Методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и оптической микроскопии установлено (рисунок 3.4), что в γ -оксиде алюминия **1** преобладают фракции с диаметром частиц от 0,5 до 1 мкм (рисунок 3.5), а в γ -оксиде алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами **2** от 1 до 1,5 мкм (рисунок 3.5), что указывает на агломерацию частиц за счет поверхностных метилкарбонатных групп на γ -оксиде алюминия.

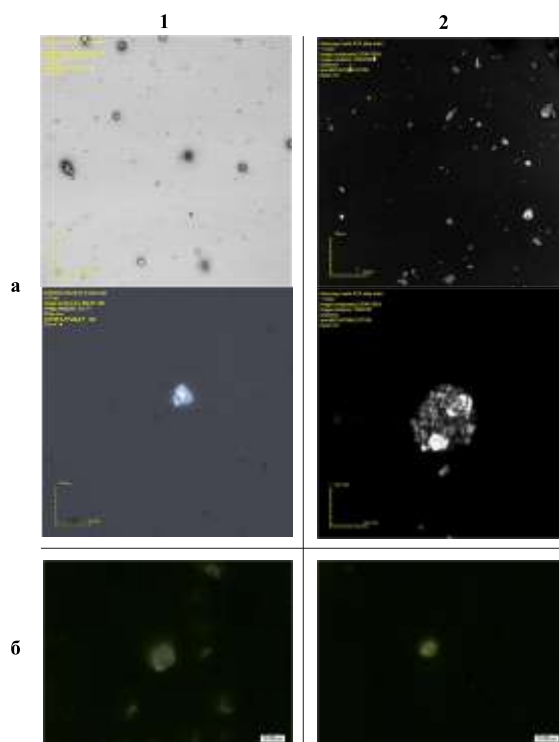


Рисунок 3.4 – Изображения КЛСМ (а) и оптического микроскопа (б):

1 – γ -оксид алюминия; 2 – γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами

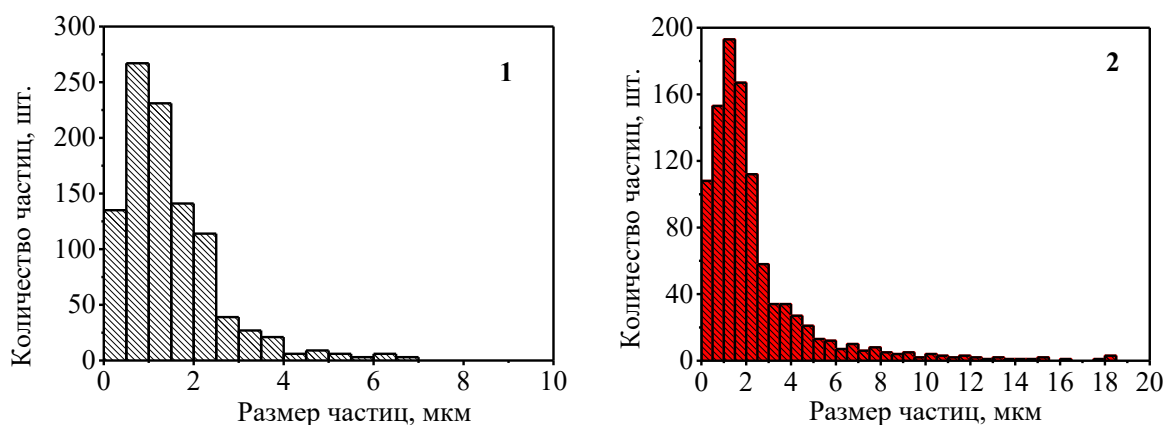


Рисунок 3.5 – Распределение частиц по размерам: 1 – γ -оксид алюминия; 2 – γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами

Для синтеза гибридного носителя **4** использовали олигоаминоэтиленкарбонатный дендример первой генерации **3** (рисунок 3.6), полученный реакцией триэтанолamina с диметилкарбонатом [148, 161]. Соединение **3** представляет собой смолу коричневатого-оранжевого цвета. Дендример хорошо растворяется в полярных протонных и апротонных средах, ограниченно – в хлорированных углеводородах, не растворяется в остальных органических растворителях (ацетон, диоксан, CCl_4 , ароматика, алканы) [148]. По данным ЯМР ^1H и титриметрии, дендример содержит 6 терминальных OH-групп, $M_n = 674$ г/моль [148]. В ИК спектре наблюдаются полосы OH ($3626\text{--}3141\text{ см}^{-1}$), CH_2 ($3001\text{--}2847$, $1443\text{--}1343$) и карбонатной группы (1747 см^{-1}) [148]. Дендример термически устойчив до 376K [161]. СЭМ показывает сферическую морфологию с диаметром частиц от 80 до 160 нм (рисунок 3.6) [161].

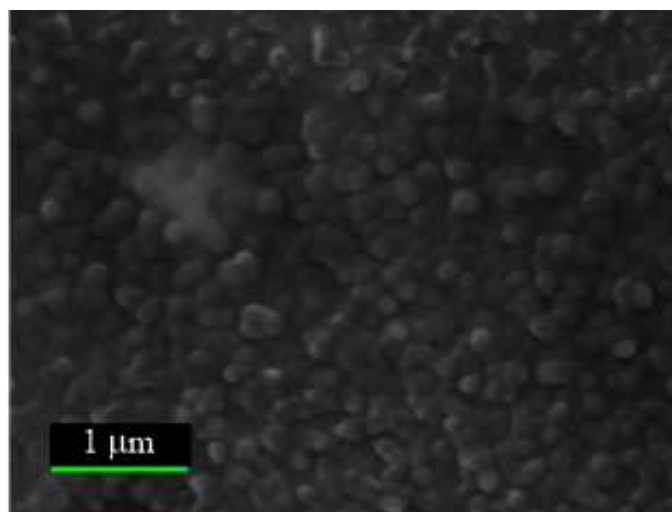
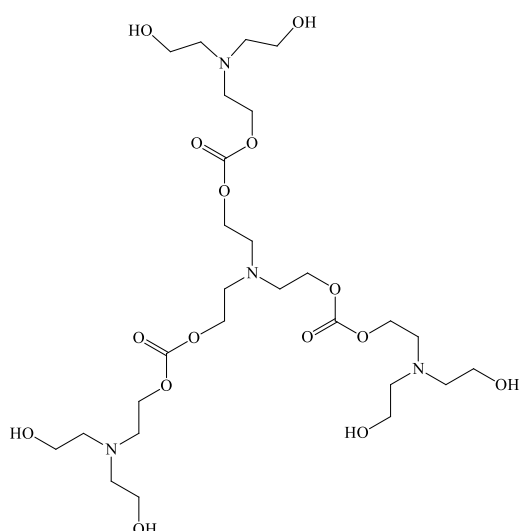


Рисунок 3.6 – Химическое строение и СЭМ-микрофотография олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера первой генерации **3** [161]

На втором этапе синтезирован гибридный носитель **4** реакцией олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера первой генерации **3** с модифицированным γ -оксидом алюминия **2** (рисунок 3.7). Гибридный носитель **4** представляет собой порошок светло-бежевого цвета с выходом 99%. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,33 г дендримера.

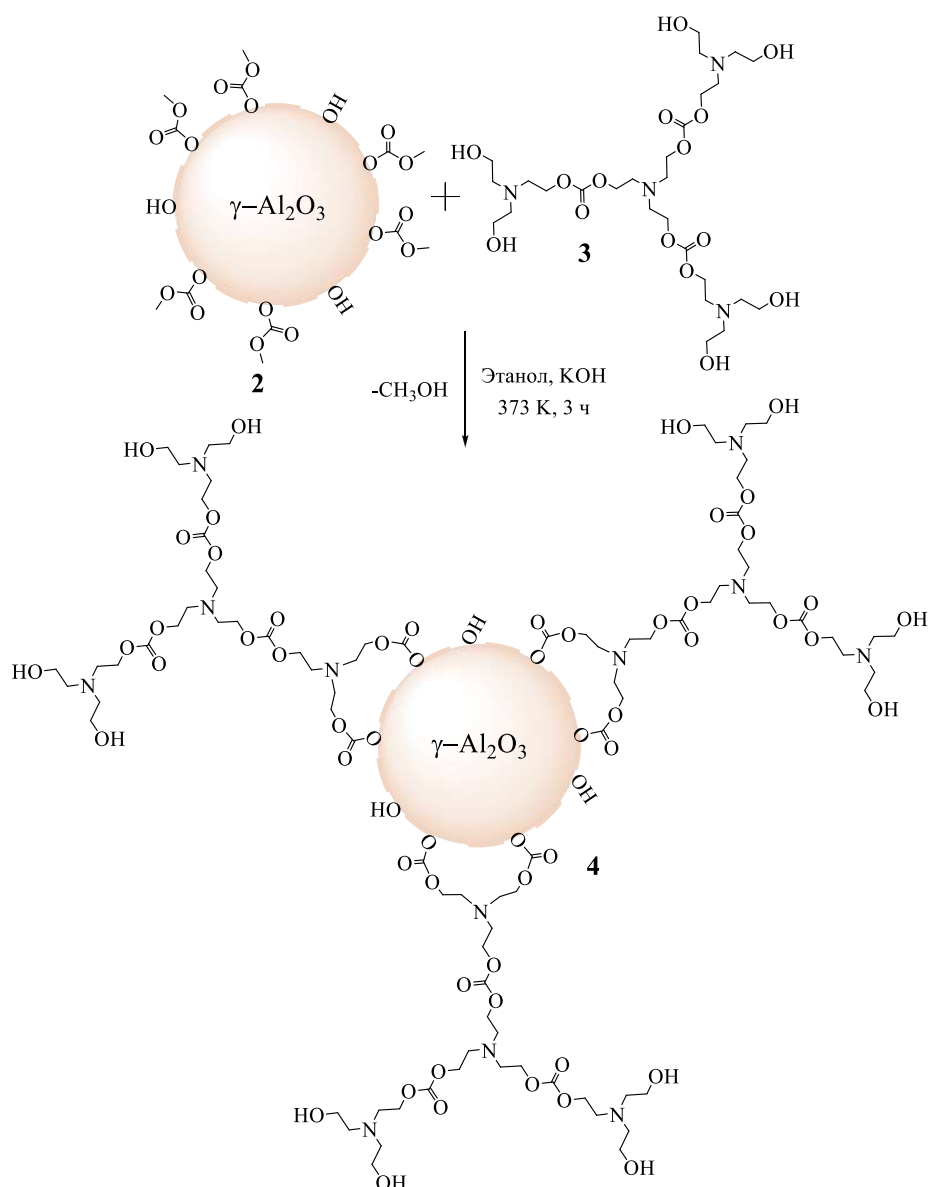


Рисунок 3.7 – Синтез и условная структура гибридного носителя **4** на основе олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера первой генерации и γ -оксида алюминия

При сравнении ИК спектров гибридного носителя **4** с соединениями **2** и **3** отмечено незначительное увеличение интенсивности полосы в области 3734–3025 см⁻¹ за счет колебаний гидроксильных групп дендримера (рисунок 3.8). Валентные и деформационные колебания связи C–H в метиленовых группах дендримера наблюдаются в диапазоне 2959–2851 см⁻¹ и при 1454 см⁻¹ соответственно. Полосы при 1748 и 1273 см⁻¹ отнесены валентным колебаниям связей C=O и C–O в дендримере. Наличие оксида алюминия подтверждают полосы при 1651, 1543 и

1416 cm^{-1} . Все это подтверждает успешную модификацию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дендримером с использованием диметилкарбоната, а также структуру гибридного носителя **4**.

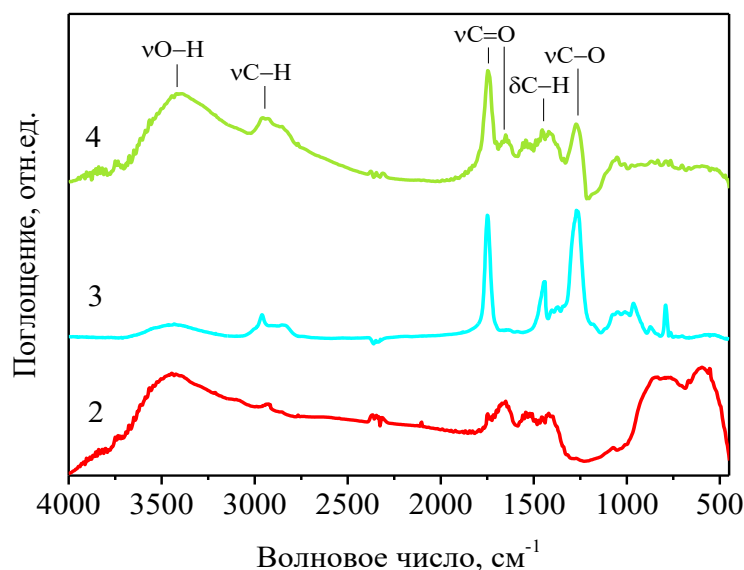


Рисунок 3.8 – ИК спектры: 2 – γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами; 3 – дендример; 4 – гибридный носитель

Методом оптической микроскопии установлено, что гибридный носитель **4** имеет сферическую морфологию частиц (рисунок 3.9). Преобладающий диаметр частиц увеличился с 1–1,5 мкм **2** до 6–8 мкм **4** (рисунок 3.9). Это увеличение свидетельствует об агломерации частиц гибридного носителя **4**, что согласуется с литературными данными [162, 163].

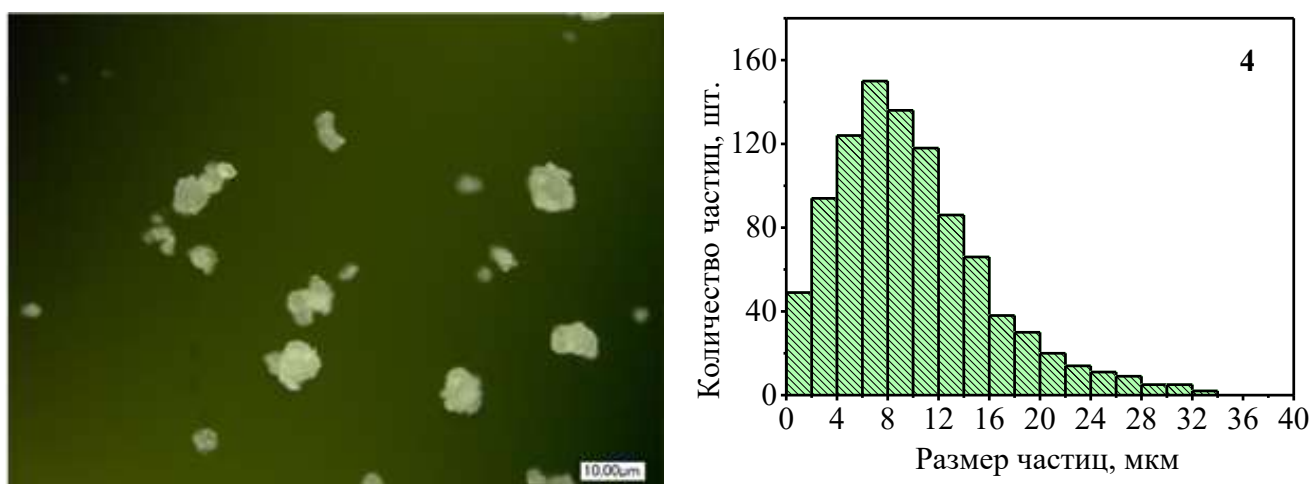


Рисунок 3.9 – Оптическая микрофотография и распределение частиц по размерам гибридного носителя **4**

Для синтеза гибридного носителя **6** использовали гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат второй генерации **5** (рисунок 3.10), полученный реакцией олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера с диметилкарбонатом и триэтаноломином [149]. Соединение **5** представляет собой смолу коричневого цвета [149]. Полимер второй генерации растворяется в полярных протонных и апротонных средах, ограниченно – в хлорированных углеводородах, не растворяется в остальных органических растворителях (ацетон, диоксан, CCl_4 , ароматика, алканы) [149]. По данным ЯМР ^1H и титриметрии, полимер второй генерации содержит 11 гидроксильных групп и одну метильную группу, $M_n = 1782$ г/моль [149]. В ИК спектре наблюдаются полосы OH ($3646\text{--}3087\text{ см}^{-1}$), CH_2 , CH_3 ($2995\text{--}2830\text{ см}^{-1}$, $1448\text{--}1364\text{ см}^{-1}$) и карбонатной группы (1746 , 1653 см^{-1}) [149]. Полимер термически устойчив до 380K [149]. СЭМ показывает сферическую морфологию с минимальным и максимальным диаметром частиц от 80 до 750 нм соответственно (рисунок 3.10) [149].

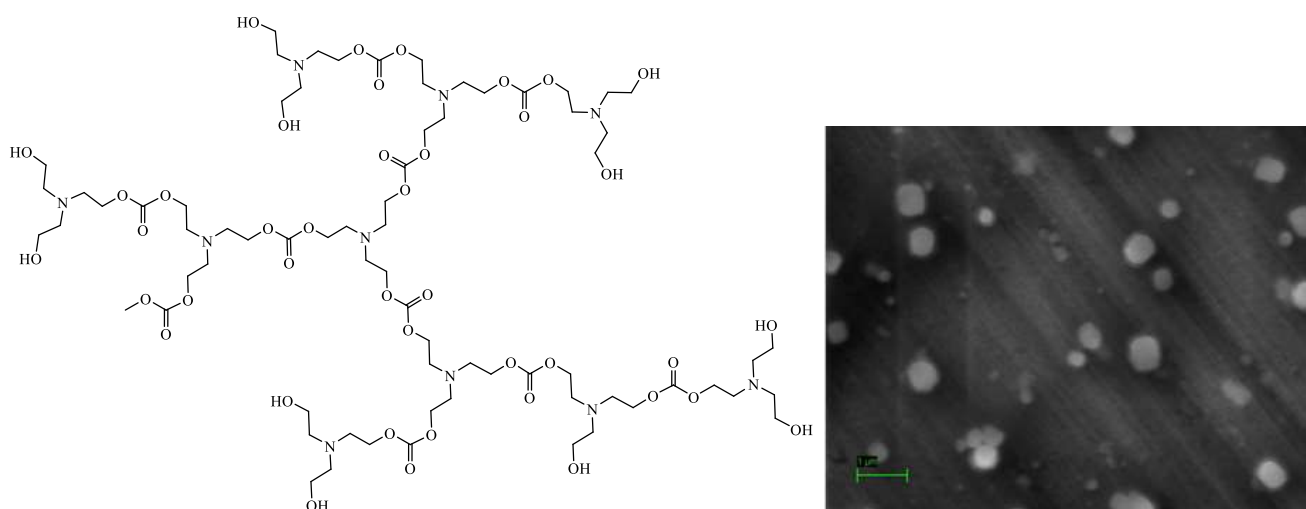


Рисунок 3.10 – Химическое строение и СЭМ-микрофотография гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации **5** [149]

Гибридный носитель **6** получен реакцией гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации **5** с модифицированным γ -оксидом алюминия **2** (рис. 3.11). Гибридный носитель **6** представляет собой порошок бежевого цвета с выходом 99% . Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится $0,33\text{ г}$ полимера второй генерации **5**.

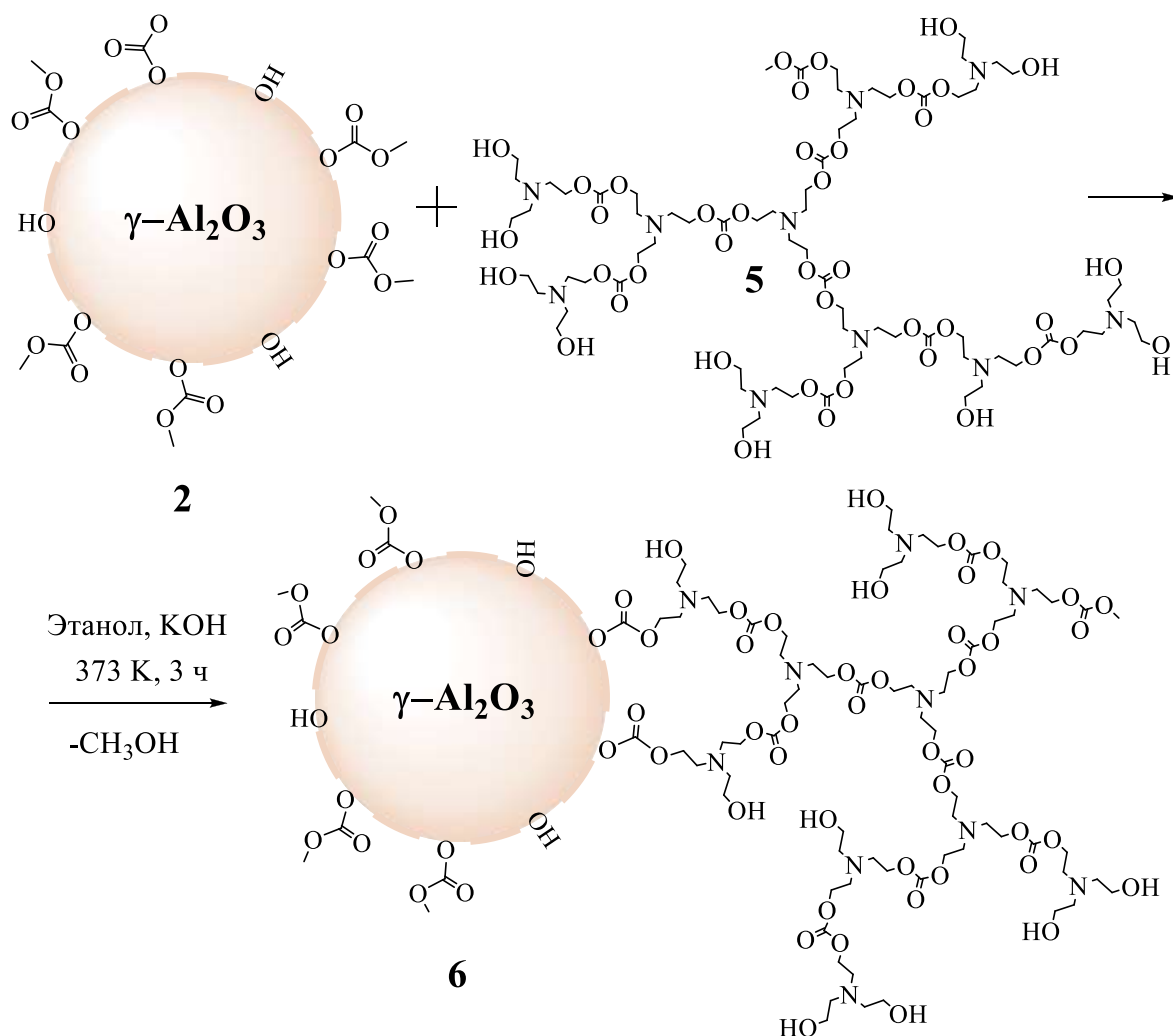


Рисунок 3.11 – Синтез и условная структура гибридного носителя **6** на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и γ -оксида алюминия

При сравнении ИК спектров гибридного носителя **6** с соединениями **2** и **5** отмечено незначительное увеличение интенсивности полосы в области от 3734 до 3052 см^{-1} за счет колебаний гидроксильных групп полимера второй генерации (рисунок 3.12). Валентные и деформационные колебания связи C–N в CH_2 и CH_3 группах полимера наблюдаются в диапазоне 2959–2855 и при 1454 см^{-1} соответственно. Полосы при 1748 и 1273 см^{-1} отнесены валентным колебаниям связей C=O и C–O в полимере. Наличие оксида алюминия подтверждают полосы при 1651, 1539 и 1420 см^{-1} . Все это подтверждает успешную модификацию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полимеров второй генерации с использованием диметилкарбоната, а также структуру гибридного носителя **6**.

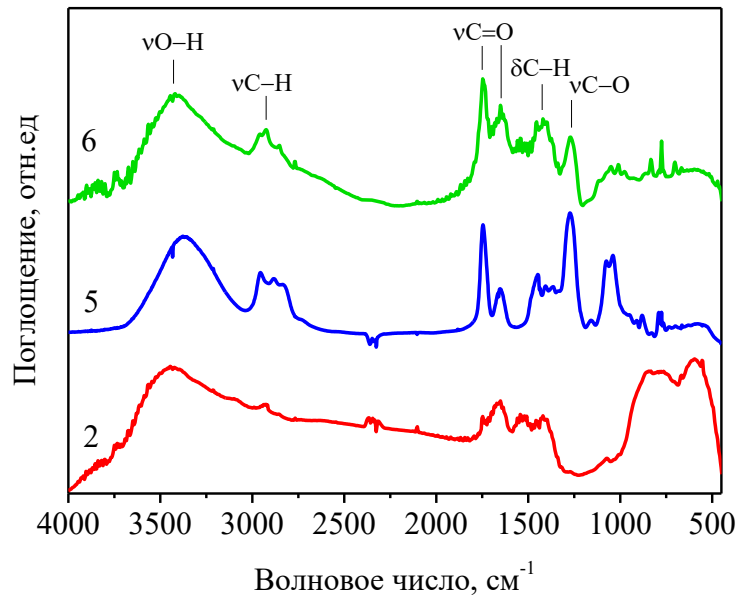


Рисунок 3.12 – ИК спектры: 2 – γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами; 5 – полимер второй генерации; 6 – гибридный носитель

Методом оптической микроскопии установлено, что гибридный носитель **6** имеют сферическую морфологию частиц (рисунок 3.13). Преобладающий диаметр частиц увеличился с 1–1,5 мкм **2** до 6–8 мкм **6** (рисунок 3.13). Это увеличение свидетельствует об агломерации частиц гибридного носителя **6**, что также согласуется с литературными данными [162, 163].

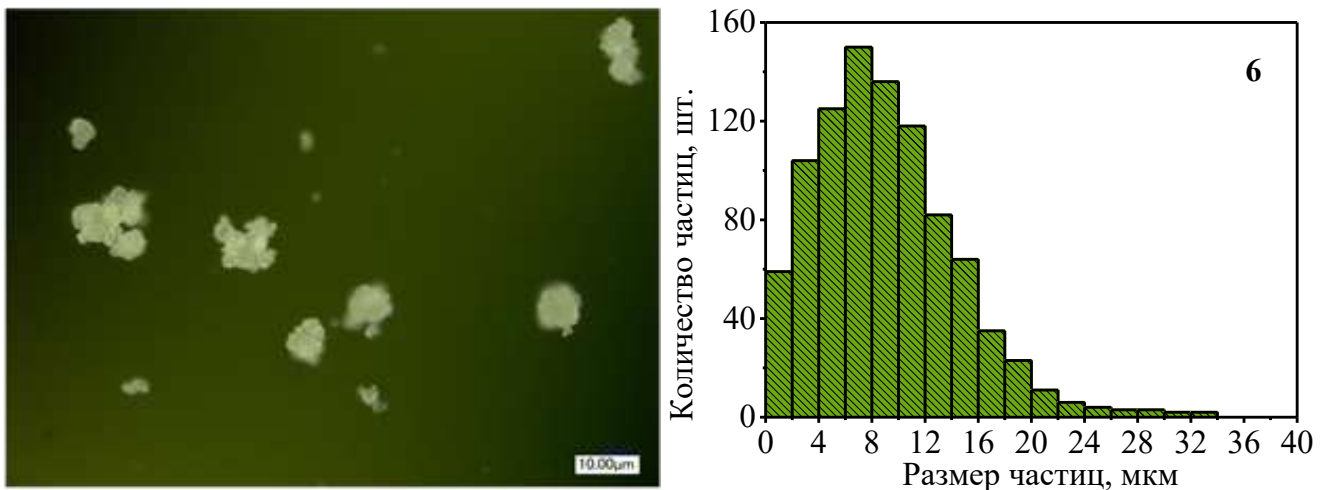


Рисунок 3.13 – Оптическая микрофотография и распределение частиц по размерам гибридного носителя **6**

Для синтеза гибридного носителя **8** использовали гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат третьей генерации **7** (рисунок 3.14), полученный реакцией гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации с диметилкарбонатом и триэтаноломином [149]. Соединение **7** представляет собой смолу темно-коричневого цвета [149]. Полимер третьей генерации растворяется в полярных протонных и апротонных средах, ограниченно – в хлорированных углеводородах, не растворяется в остальных органических растворителях (ацетон, диоксан, CCl_4 , ароматика, алканы) [149]. По данным ЯМР ^1H и титриметрии, полимер третьей генерации содержит 21 гидроксильную группу и три метильные группы, $M_n = 3986$ г/моль [149]. В ИК спектре наблюдаются полосы OH ($3650\text{--}3051$ cm^{-1}), CH_2 , CH_3 ($2994\text{--}2840$ cm^{-1} , $1447\text{--}1366$ cm^{-1}) и карбонатной группы (1740 , 1651 cm^{-1}) [149]. Полимер термически устойчив до 385K [149]. СЭМ показывает сферическую морфологию с минимальным и максимальным диаметром частиц от 80 до 500 нм соответственно (рисунок 3.14) [149].

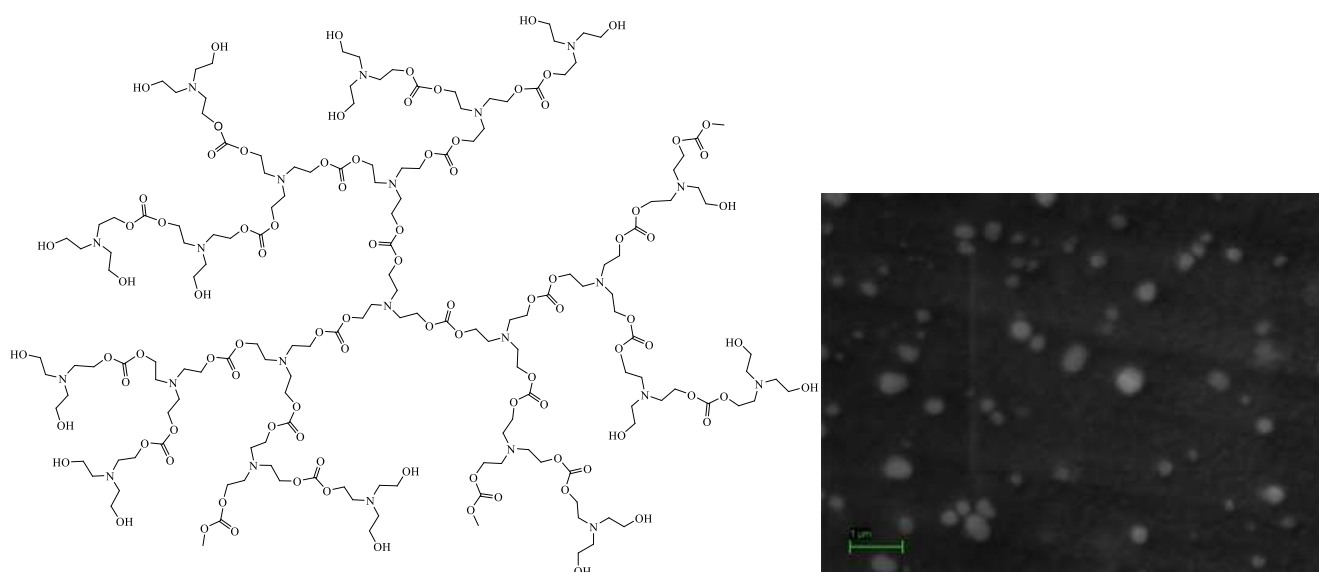


Рисунок 3.14 – Химическое строение и СЭМ-микрофотография гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации **7** [149]

Гибридный носитель **8** получен реакцией гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации **7** с модифицированным γ -оксидом алюминия **2** (рисунок 3.15). Гибридный носитель **8** представляет собой порошок

темно-бежевого цвета с выходом 99%. Массовым методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,33 г полимера третьей генерации **7**.

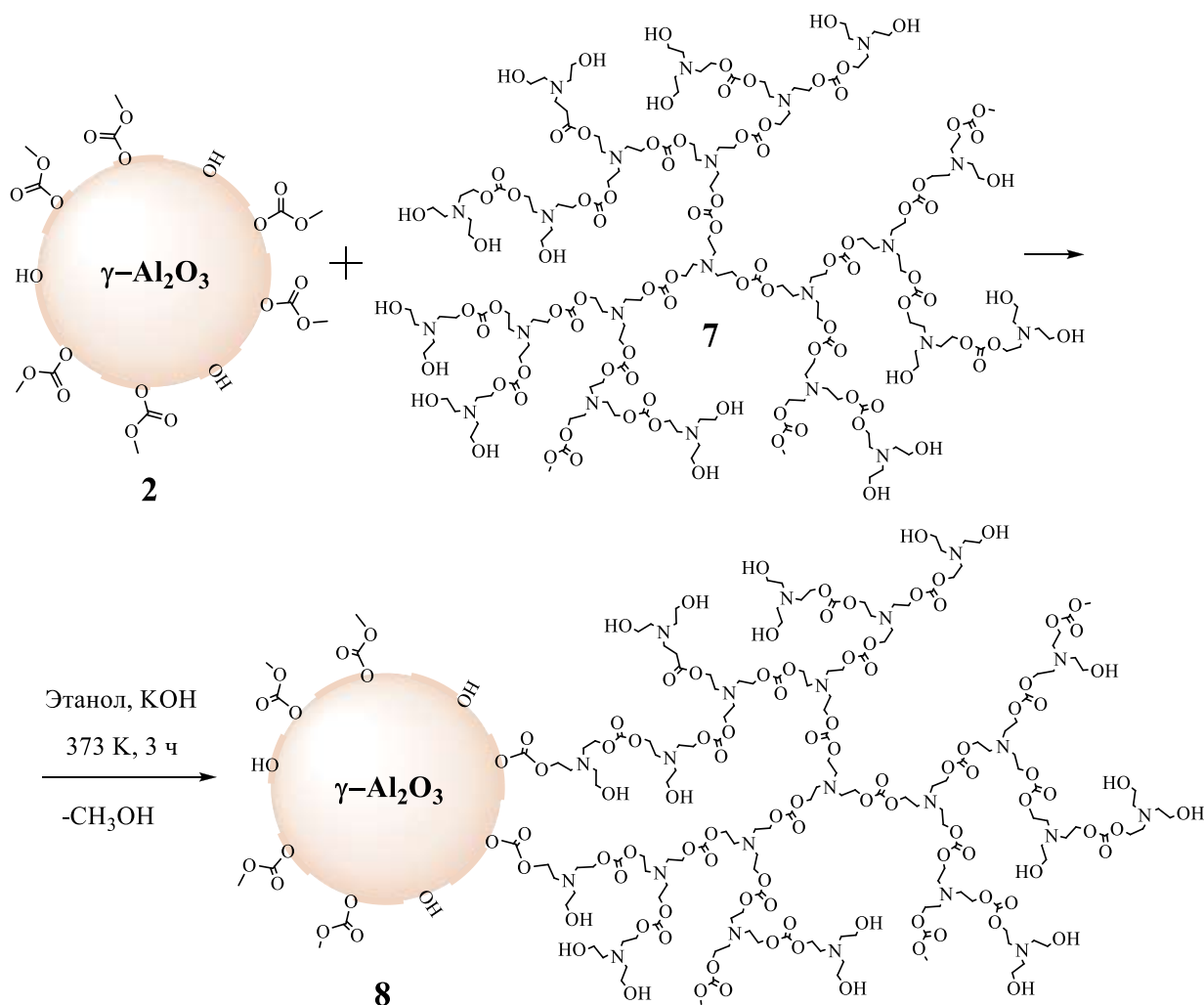


Рисунок 3.15 – Синтез и условная структура гибридного носителя **8** на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия

При сравнении ИК спектров гибридного носителя **8** с соединениями **2** и **7** отмечено незначительное увеличение интенсивности полосы в области от 3746 до 2998 см^{-1} за счет колебаний гидроксильных групп полимера третьей генерации (рисунок 3.16). Валентные и деформационные колебания связи С–Н в CH_2 и CH_3 группах полимера наблюдаются в диапазоне 2959–2828 и при 1439 см^{-1} соответственно. Полосы при 1732 и 1273 см^{-1} отнесены валентным колебаниям связей С=О и С–О в полимере. Наличие оксида алюминия подтверждают полосы при 1651, 1543 и 1439 см^{-1} . Все это подтверждает успешную модификацию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

полимеров третьей генерации с использованием диметилкарбоната, а также структуру гибридного носителя **8**.

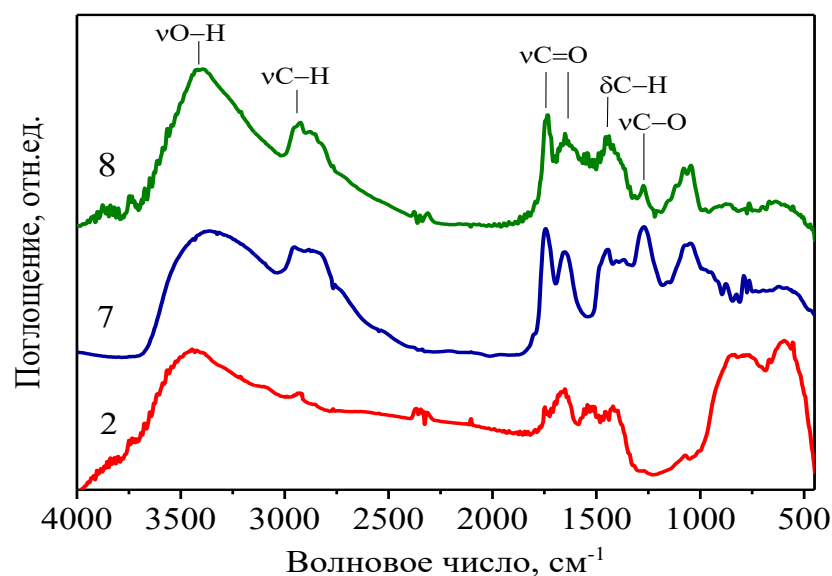


Рисунок 3.16 – ИК спектры: 2 – γ -оксид алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами; 7 – полимер третьей генерации; 8 – гибридный носитель

Методом оптической микроскопии установлено, что гибридный носитель **8** имеют сферическую морфологию частиц (рисунок 3.17). Преобладающий диаметр частиц увеличился с 1–1,5 мкм **2** до 6–8 мкм **8** (рисунок 3.17). Это увеличение свидетельствует об агломерации частиц гибридного носителя **8**, что также согласуется с литературными данными [162, 163].

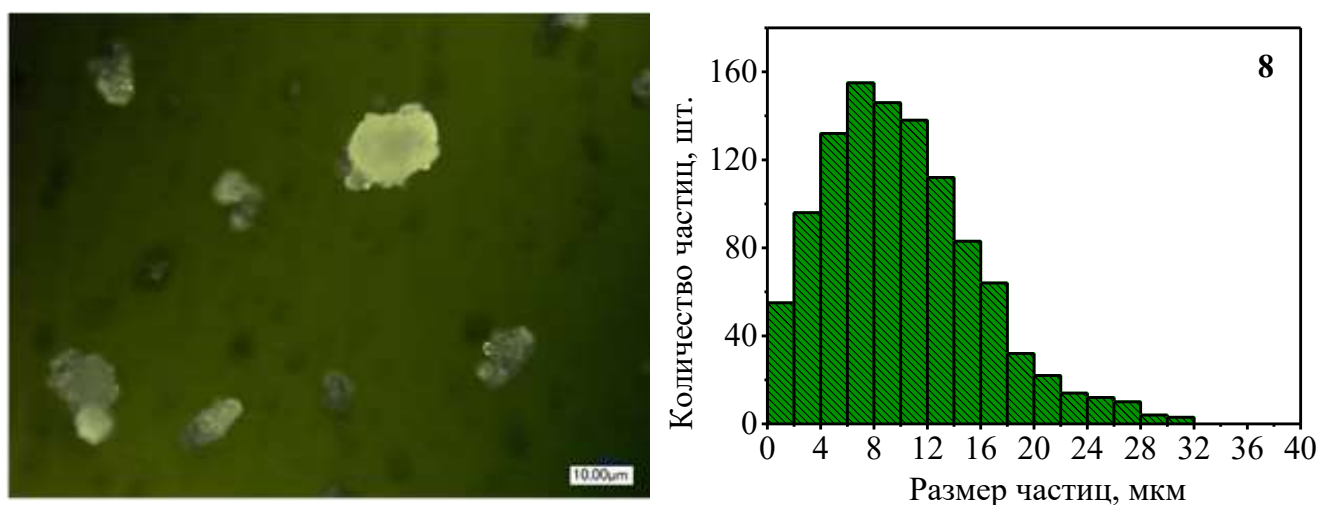


Рисунок 3.17 – Оптическая микрофотография и распределение частиц по размерам гибридного носителя **8**

3.2 Синтез и строение комплексов Pd(II) на основе гибридных носителей

Следующим этапом получены комплексы Pd(II) **9–11** на основе гибридных носителей **4, 6, 8**. Комплекс Pd(II) **9** на основе олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера первой генерации и γ -оксида алюминия получен реакцией гибридного носителя **4** с хлоридом палладия(II) (рисунок 3.18). Комплекс Pd(II) **9** представляет собой порошок серого цвета с выходом 87%. Гравиметрическим методом установлено, что массовая доля палладия в комплексе равна 1,68 %.

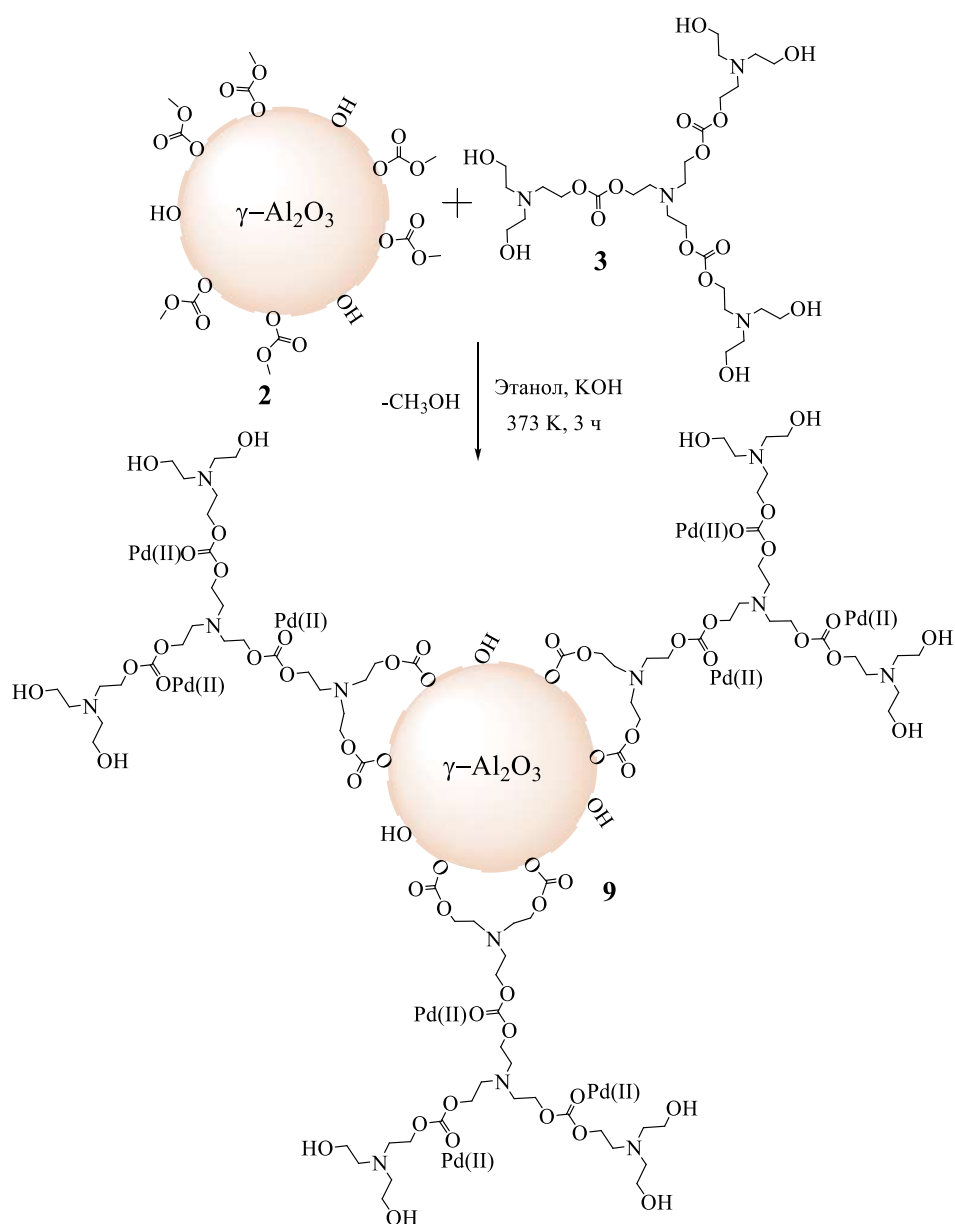


Рисунок 3.18 – Синтез и условная структура комплекса Pd(II) **9** на основе олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера первой генерации и γ -оксида алюминия

При сравнении ИК спектров комплекса Pd(II) **9** с гибридным носителем **4** отмечено уменьшение интенсивностей полос валентных колебаний связей C=O и C–O при 1747 и 1269 см⁻¹ за счет координации ионов палладия с атомами кислорода карбонатных и гидроксильных фрагментов дендримера (рисунок 3.19). По данным ИК спектроскопии невозможно оценить координацию ионов палладия(II) с атомами азота, так как связь C–N не наблюдается в спектре. Известно, что ионы палладия(II) образуют более устойчивые комплексы с атомами азота органических соединений, чем с атомами кислорода [164–166]. Поэтому также существует вероятность координации ионов палладия(II) с атомами азота.

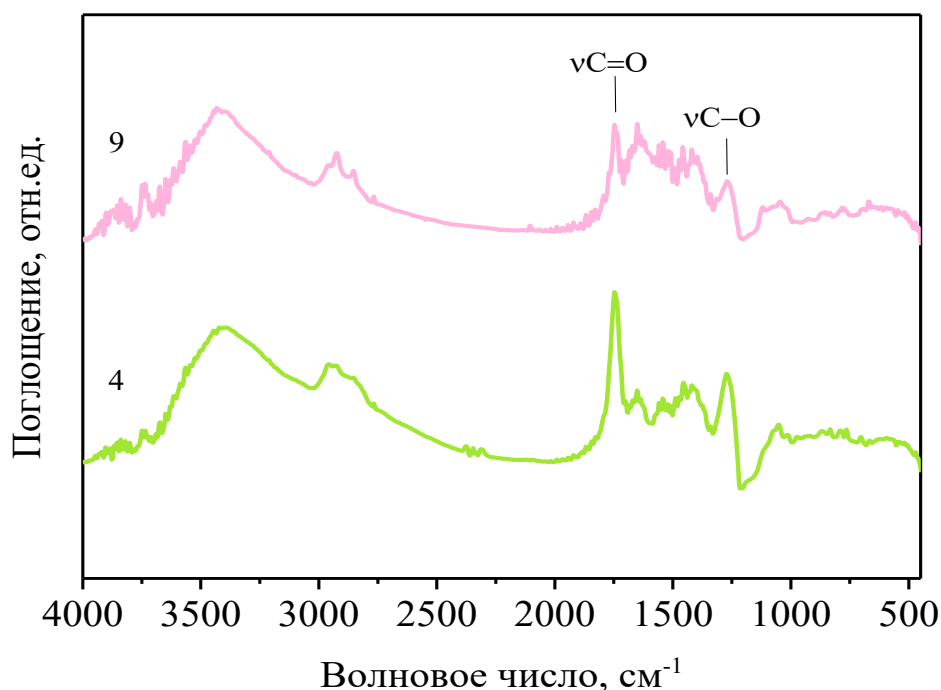


Рисунок 3.19 – ИК спектры: 4 – гибридный носитель; 9 – комплекс Pd(II)

На рентгеновском дифрактограмме комплекса Pd(II) **9** пик при $2\theta = 39,16^\circ$ отнесен ионам палладия(II) (рисунок 3.20). РСА подтверждает содержание ионов Pd(II) на уровне 1,68 % масс. Эти данные подтверждают структуру комплекса Pd(II) **9**.

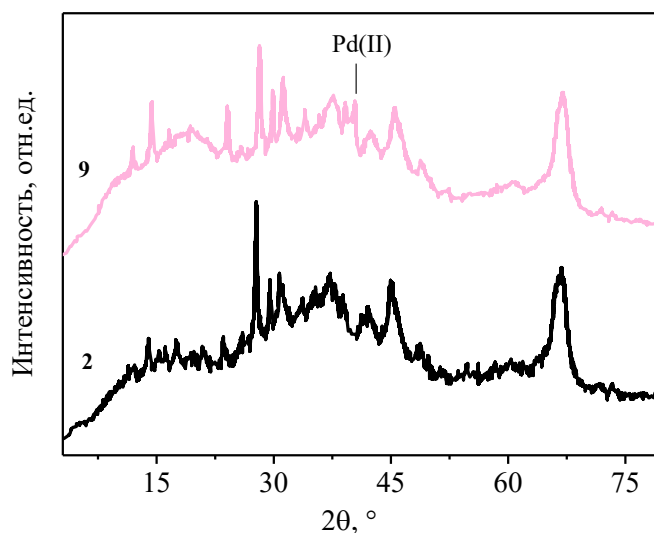


Рисунок 3.20 – Рентгенограммы γ -оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами **2** и комплекса Pd(II) **9**

Методами СЭМ установлено, что комплекс Pd(II) **9** имеет сферическую форму частиц, причем на поверхности оксида алюминия присутствует множество частиц, отнесенных к агломератам олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера размером 50 до 100 нм (рисунок 3.21, а). По данным СЭМ невозможно определить размер частиц Pd, однако известно, что в подобных системах, палладий на основе гиперразветвленного полипиридилфенила имеет размер частиц от 2 до 4.5 нм [167]. Энергодисперсионный рентгеновский анализ подтверждает наличие в комплексе Pd(II) **9** оксида алюминия, олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера и ионов Pd(II) с содержанием 7,97 % масс. (рисунок 3.21, б). Завышенное содержание атомов палладия связано с тем, что элементный анализ крупных частиц проводится только по их поверхности, что приводит к повышению измеряемой доли палладия [168]. Таким образом, прибор не позволяет корректно оценить содержание атомов в объеме больших частиц. Методами КЛСМ и оптической микроскопии также установлено, что комплекс Pd(II) **9** имеет сферическую форму частиц (рисунок 3.22). При сравнении преобладающих диаметров частиц гибридного носителя **4** с комплекса Pd(II) **9** установлено, что значения диаметров уменьшились с 6–8 мкм до 1–1,5 мкм соответственно (рисунок 3.23). Уменьшение диаметров частиц связано с разрушением агломератов за счет комплексообразования, что также

согласуется с литературными данными [162, 163]. Все это подтверждает структуру комплекса Pd(II) **9**.

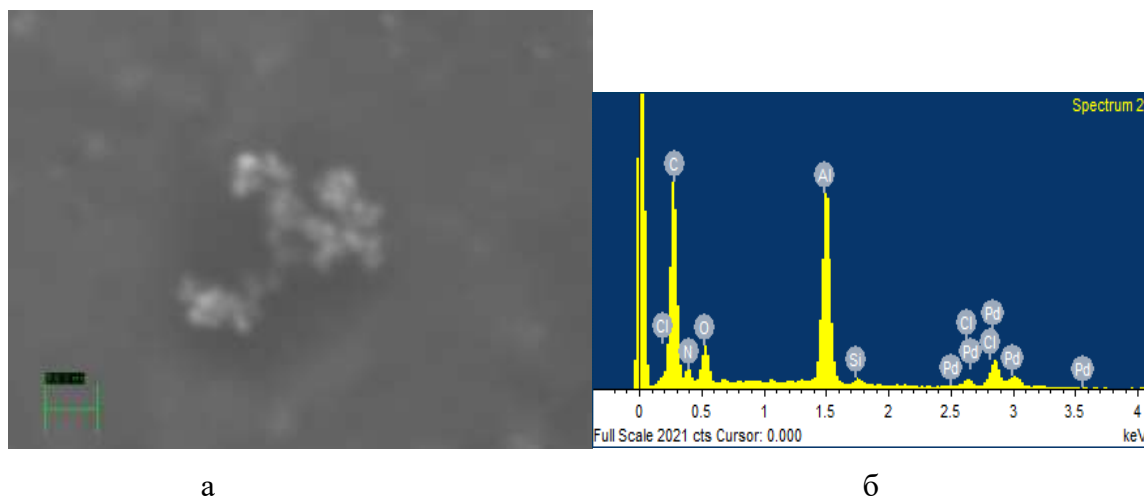


Рисунок 3.21 – СЭМ-микрофотография (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) комплекса Pd(II) **9**

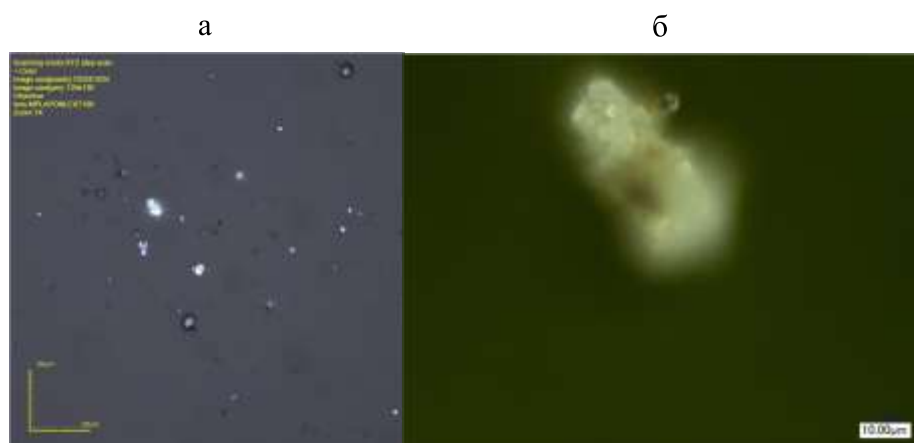


Рисунок 3.22 – Изображения комплекса Pd(II) **9**, полученные методом КЛМС (а) и оптической микроскопии (б)

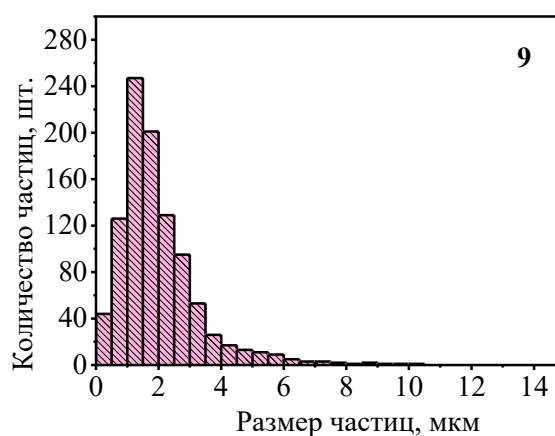


Рисунок 3.23 – Распределение частиц по размерам комплекса Pd(II) **9**

Комплекс Pd(II) **10** на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и γ -оксида алюминия получен реакцией гибридного носителя **6** с хлоридом палладия(II) (рисунок 3.24). Комплекс Pd(II) **10** представляет собой порошок серого цвета с выходом 85%. Гравиметрическим методом установлено, что массовая доля палладия в комплексе равна 1,68 %.

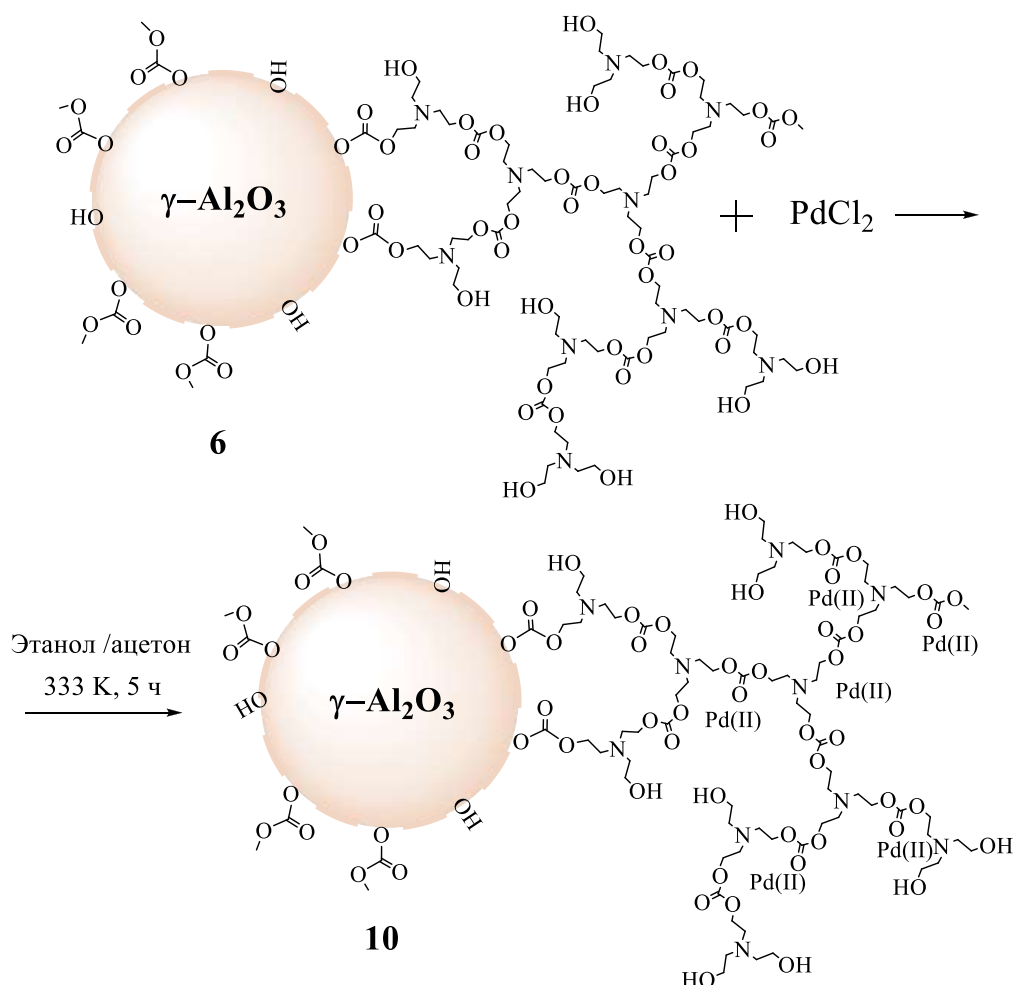


Рисунок 3.24 – Синтез и условная структура комплекса Pd(II) **10** на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и γ -оксида алюминия

При сравнении ИК спектров комплекса Pd(II) **10** с гибридным носителем **6** отмечено уменьшение интенсивностей полос валентных колебаний связей C=O и C–O при 1748 и 1261 см⁻¹ за счет координации ионов палладия с атомами кислорода карбонатных и гидроксильных фрагментов полимера второй генерации (рисунок

3.25). Поэтому также существует вероятность координации ионов палладия(II) с атомами азота [164–166].

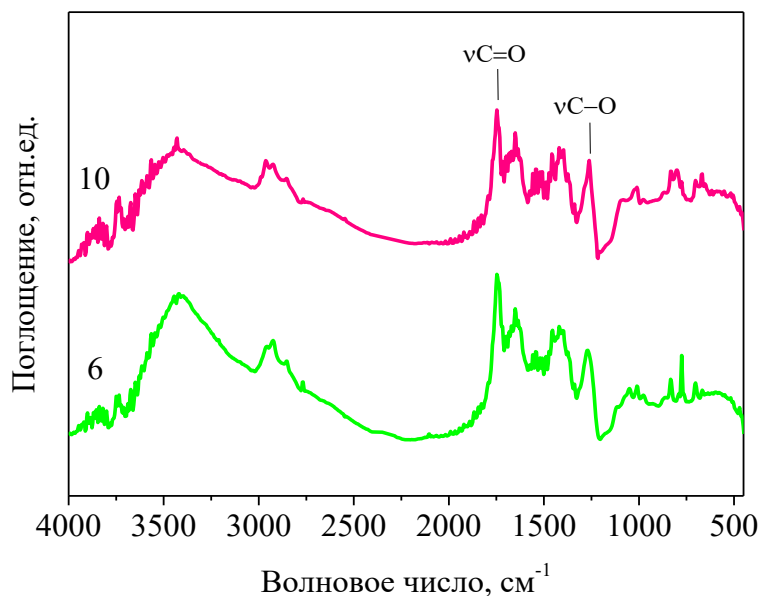


Рисунок 3.25 – ИК спектры: **6** – гибридный носитель; **10** – комплекс Pd(II)

На рентгеновском дифрактограмме комплекса Pd(II) **10** пик при $2\theta = 39,16^\circ$ отнесен к ионам палладия(II) (рисунок 3.26). Все это подтверждает структуру комплекса Pd(II) **10**. РСА подтверждает содержание ионов Pd(II) на уровне 1,68 % масс.

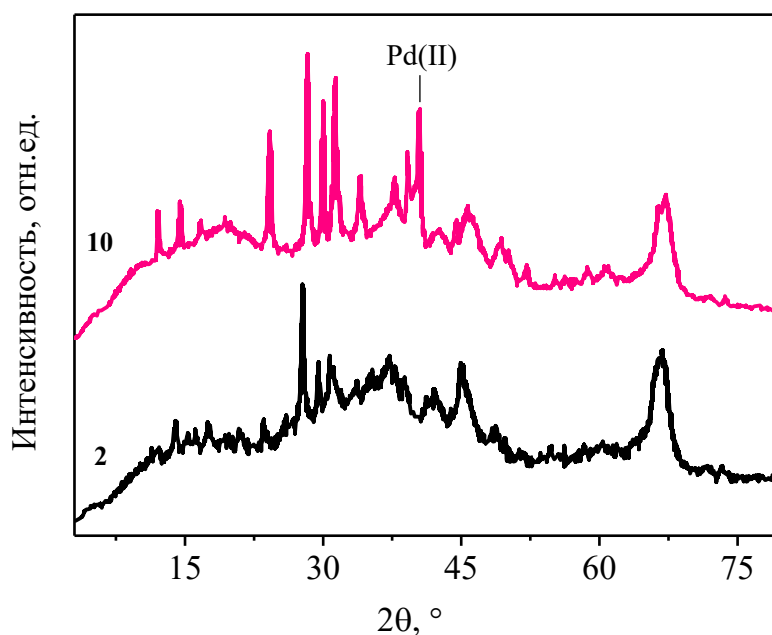


Рисунок 3.26 – Рентгенограммы γ -оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами **2** и комплекса Pd(II) **10**

Методами КЛСМ и оптической микроскопии установлено, что комплекс Pd(II) **10** имеет сферическую форму частиц (рисунок 3.27). При сравнении преобладающих диаметров частиц гибридного носителя **6** с комплекса Pd(II) **10** установлено, что значения диаметров уменьшились с 6–8 мкм до 1–1,5 мкм соответственно (рисунок 3.28). Уменьшение диаметров частиц связано с разрушением агломератов за счет комплексообразования, что также согласуется с литературными данными [162, 163].

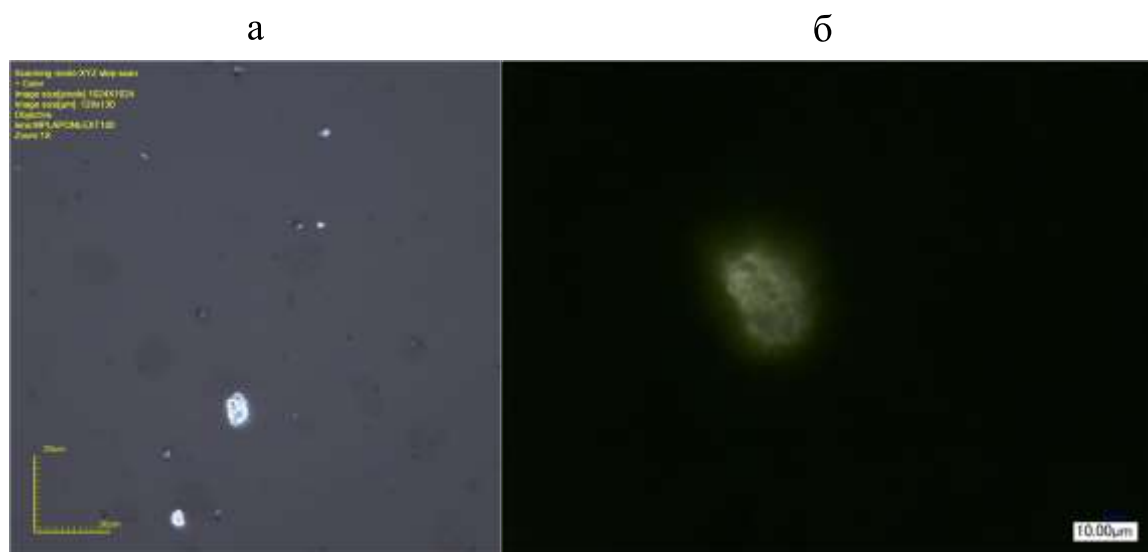


Рисунок 3.27 – Изображения комплекса Pd(II) **10**, полученные методом КЛСМ (а) и оптической микроскопии (б)

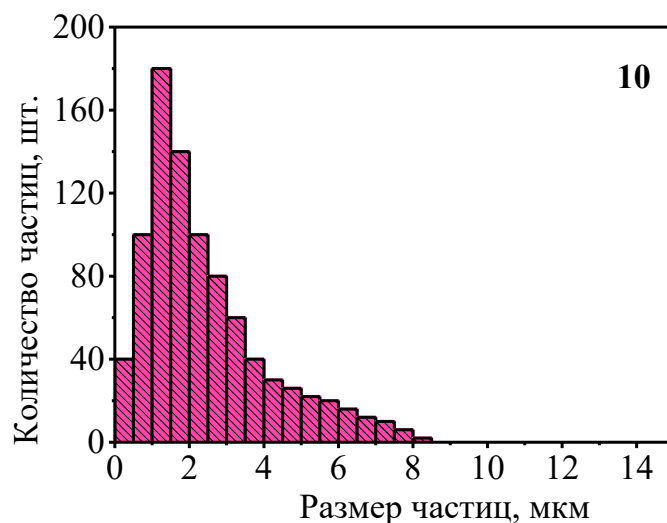


Рисунок 3.28 – Распределение частиц по размерам комплекса Pd(II) **10**

Комплекс Pd(II) **11** на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия получен реакцией гибридного носителя **8** с хлоридом палладия(II) (рисунок 3.29). Комплекс Pd(II) **11** представляет собой порошок темно-серого цвета с выходом 89%. Гравиметрическим методом установлено, что массовая доля палладия в комплексе равна 1,68 %.

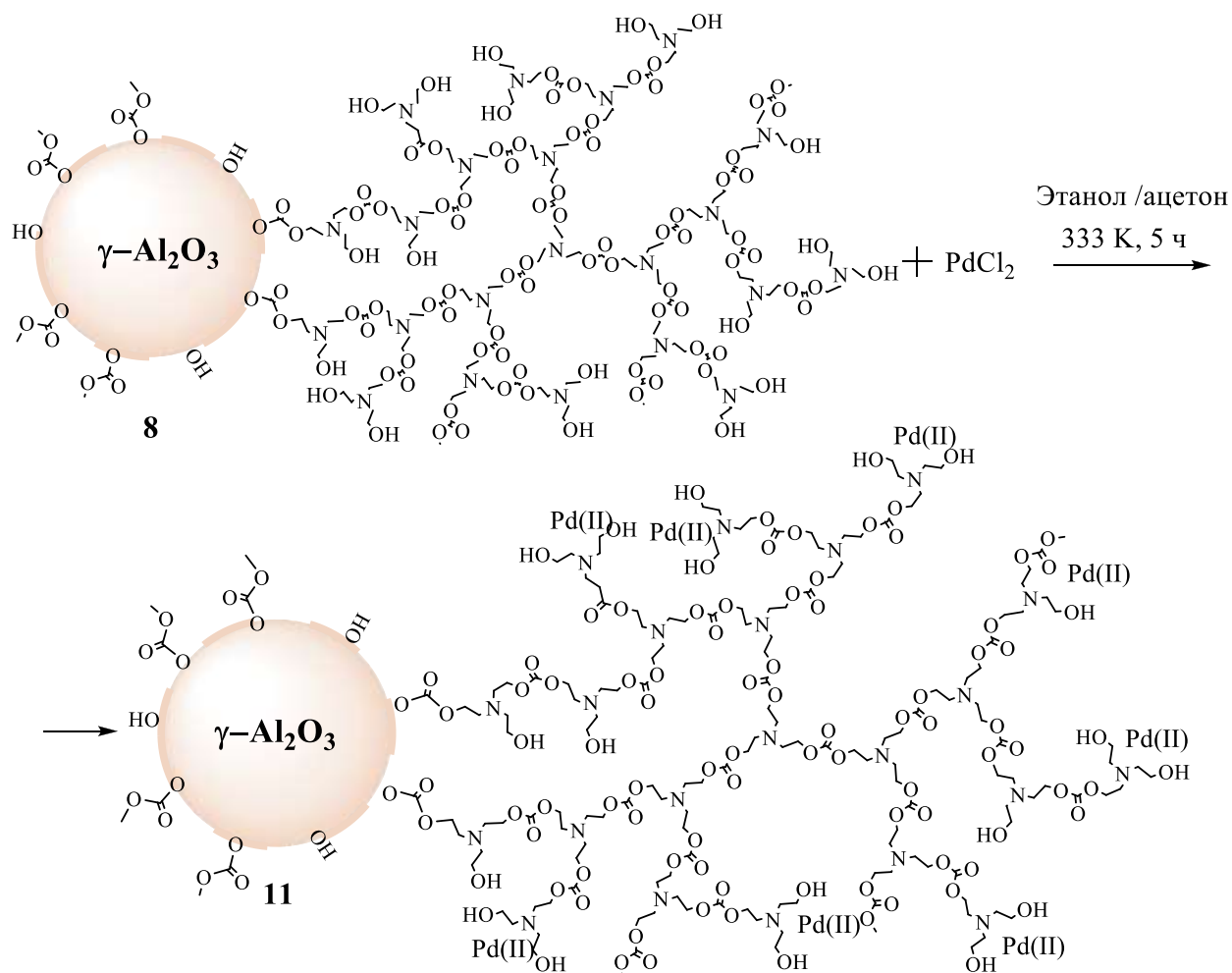


Рисунок 3.29 – Синтез и условная структура комплекса Pd(II) **11** на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия

При сравнении ИК спектров комплекса Pd(II) **11** с гибридным носителем **8** отмечено исчезновение полос валентных колебаний связей C=O и C–O при 1736 и 1273 cm^{-1} за счет координации ионов палладия с атомами кислорода карбонатных и гидроксильных фрагментов полимера третьей генерации (рисунок 3.30). Поэтому

также существует вероятность координации ионов палладия(II) с атомами азота [164–166].

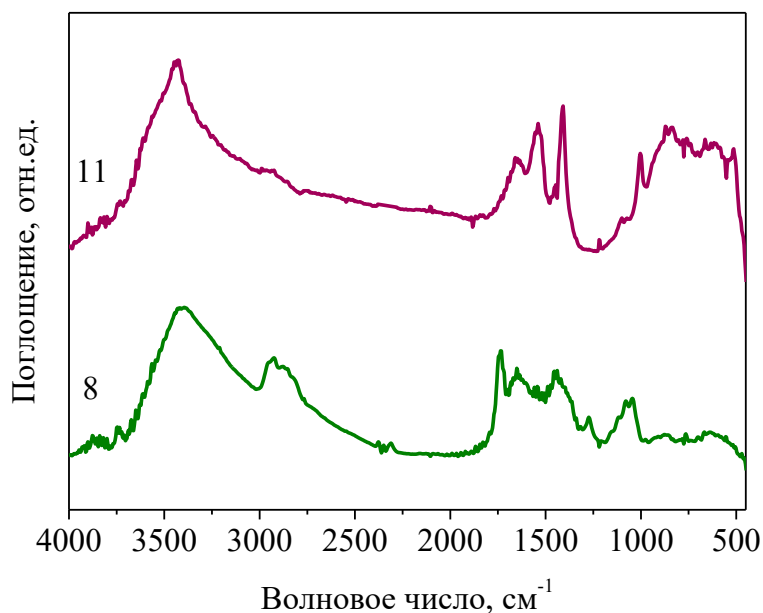


Рисунок 3.30 – ИК спектры: 8 – гибридный носитель; 11 – комплекс Pd(II)

На рентгеновском дифрактограмме комплекса Pd(II) **11** пик при $2\theta = 39,23^\circ$ отнесен ионам палладия(II) (рисунок 3.31). РСА подтверждает содержание ионов Pd(II) на уровне 1,68 % масс. Эти данные подтверждают структуру комплекса Pd(II) **11**.

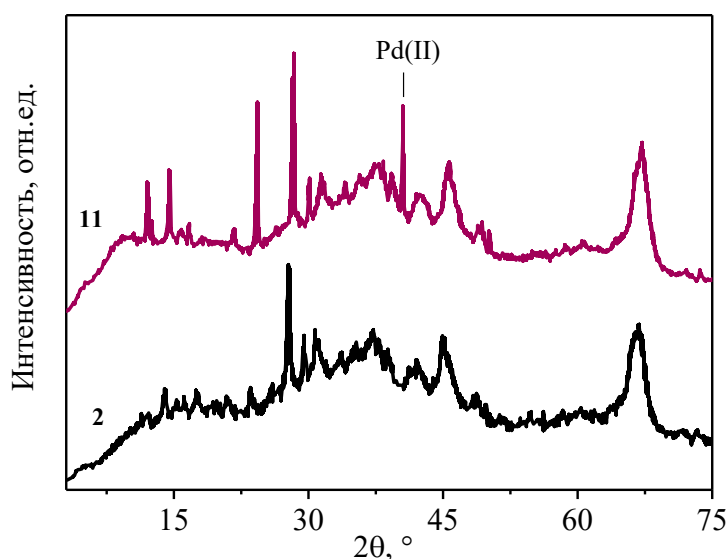


Рисунок 3.31 – Рентгенограммы γ -оксида алюминия с поверхностными метилкарбонатными группами **2** и комплекса Pd(II) **11**

Методами КЛСМ и оптической микроскопии установлено, что комплекс Pd(II) **11** имеет сферическую форму частиц (рисунок 3.32). При сравнении преобладающих диаметров частиц гибридного носителя **8** и комплекса Pd(II) **11** установлено, что значения диаметров уменьшились с 6–8 мкм до 1–1,5 мкм соответственно (рисунок 3.33). Уменьшение диаметров частиц связано с разрушением агломератов за счет комплексообразования, что также согласуется с литературными данными [162, 163]. Все это подтверждает структуру комплекса Pd(II) **11**.

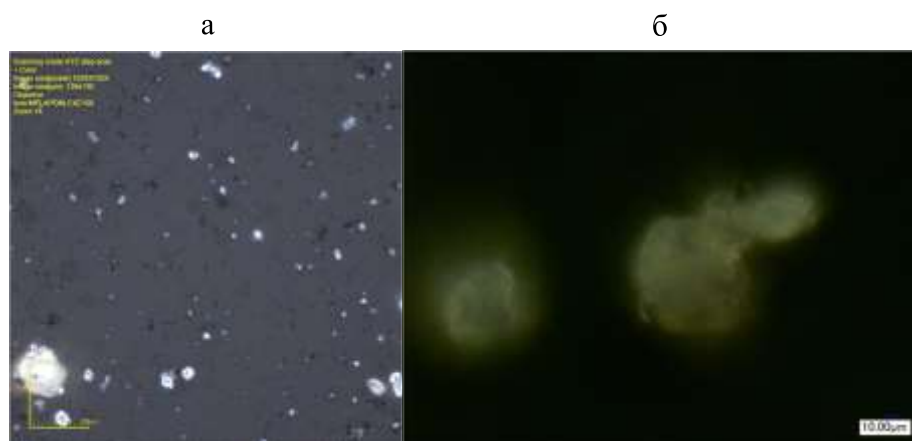


Рисунок 3.32 – Изображения комплекса Pd(II) **11**, полученные методом КЛСМ (а) и оптической микроскопии (б)

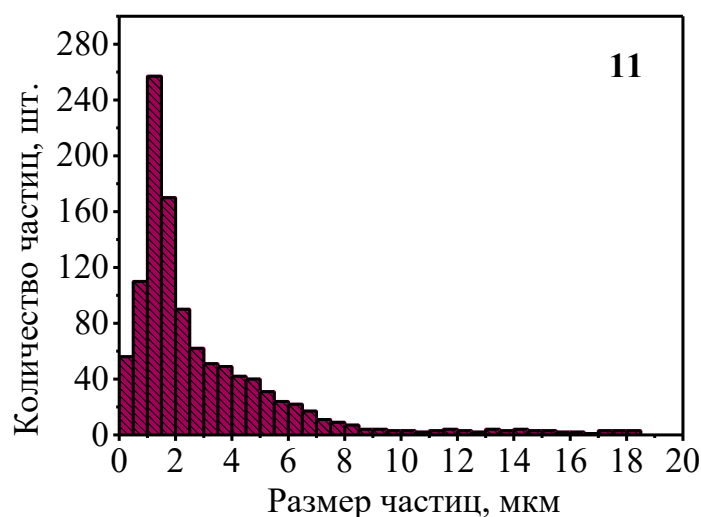


Рисунок 3.33 – Распределение частиц по размерам комплекса Pd(II) **11**

3.3 Структурные особенности γ -оксида алюминия и комплексов Pd(II) на основе гибридных носителей

Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота комплекса Pd(II) **11** практически не отличается от изотермы исходного γ -оксида алюминия и остальных комплексов Pd(II) **9**, **10** (рисунок 3.34). Изотермы относятся к IV типу с петлей гистерезиса, которую можно рассматривать как комбинацию двух типов петель капиллярно-конденсационного гистерезиса H2 и H3 (IUPAC), что свидетельствует о выраженной мезопористой структуре порового пространства, сформированной глобулярными и плоскопараллельными частицами [169, 170].

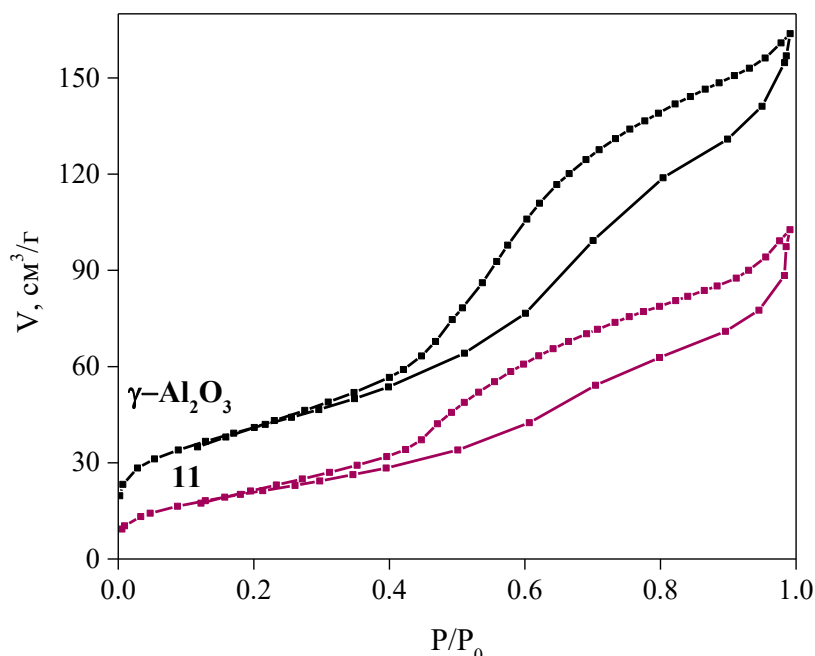


Рисунок 3.34 – Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота исходного γ -оксида алюминия и комплекса Pd(II) **11**

Параметры пористости и площадь поверхности γ -оксида алюминия, комплексов Pd(II) **9-11** представлены в таблице 2. Площадь поверхности соединений снижается в ряду γ -оксид алюминия, комплексы Pd(II) **11**, **10** и **9** по методу БЭТ. Примечательно, что для комплексов Pd(II) **10** и **9** удельная площадь поверхности рассчитанная по $S_{\text{БЭТ}}$, $S_{\text{ДФТ}}$, $S_{\text{БДХ}}$ снизилась на 96-98 % по сравнению с γ -оксидом алюминия, а для комплекса Pd(II) **11** только на 35-60%. Во всех комплексах отсутствуют микропоры, определенный t -методом. Объем пор

рассчитанный по методам V_{Σ} , V_{DFT} , $V_{БДХ}$ для комплексов Pd(II) **10** и **9** снизился на 95-98 %, а для комплекса Pd(II) **11** на 35-40%. В палладиевых катализаторах преобладают мезопоры с диаметром 3,3-3,7 нм по методу БДХ и 4,6-5,7 нм по методу DFT.

Таблица 2 – Площадь поверхности, объем и преимущественный размер пор γ -оксида алюминия, комплексов Pd(II) **9**, **10** и **11**

Параметр	γ -Оксид алюминия	Комплекс Pd(II) 9	Комплекс Pd(II) 10	Комплекс Pd(II) 11
$S_{БЭТ}$, м ² /г	146,4	2,2	3,9	77,2
S_{μ} , м ² /г (<i>t</i> -метод)	0	0	0	0
V_{μ} , см ³ /г (<i>t</i> -метод)	0	0	0	0
S_{Σ} , м ² /г (DFT)	134,3	5,8	4,1	77,1
V_{Σ} , см ³ /г (DFT)	0,2389	0,0114	0,0063	0,1463
V_{Σ} (по азоту), см ³ /г	0,2534	0,0129	0,0062	0,1588
$S_{БДХ}$, м ² /г	178,5	4,7	4,2	114,0
$V_{БДХ}$, см ³ /г	0,2553	0,0120	0,0072	0,1674
$D_{БДХ}$, нм	3,9	3,3	3,3	3,7
D_{DFT} , нм	6,1	4,6	4,9	5,7

Распределение объема и поверхности мезопор по диаметрам в γ -оксиде алюминия и в комплексе Pd(II) **11** на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия практически не изменяется, определенные по методам БДХ (таблица 3) и DFT (рисунок 3.35).

Таблица 3 – Распределение объема и поверхности мезопор по диаметрам для γ -оксида алюминия и комплекса Pd(II) **11**

Диапазон диаметров пор, нм	Доля, %			
	Объем		Удельная поверхность	
	γ -Al ₂ O ₃	Комплекс Pd(II) 11	γ -Al ₂ O ₃	Комплекс Pd(II) 11
2 - 5	50,1	48,5	67,9	71,8
5 - 10	31,6	25,4	27,2	22,1
10 - 20	9,4	10,4	3,8	4,2
Свыше 20	8,9	15,6	1,1	1,9

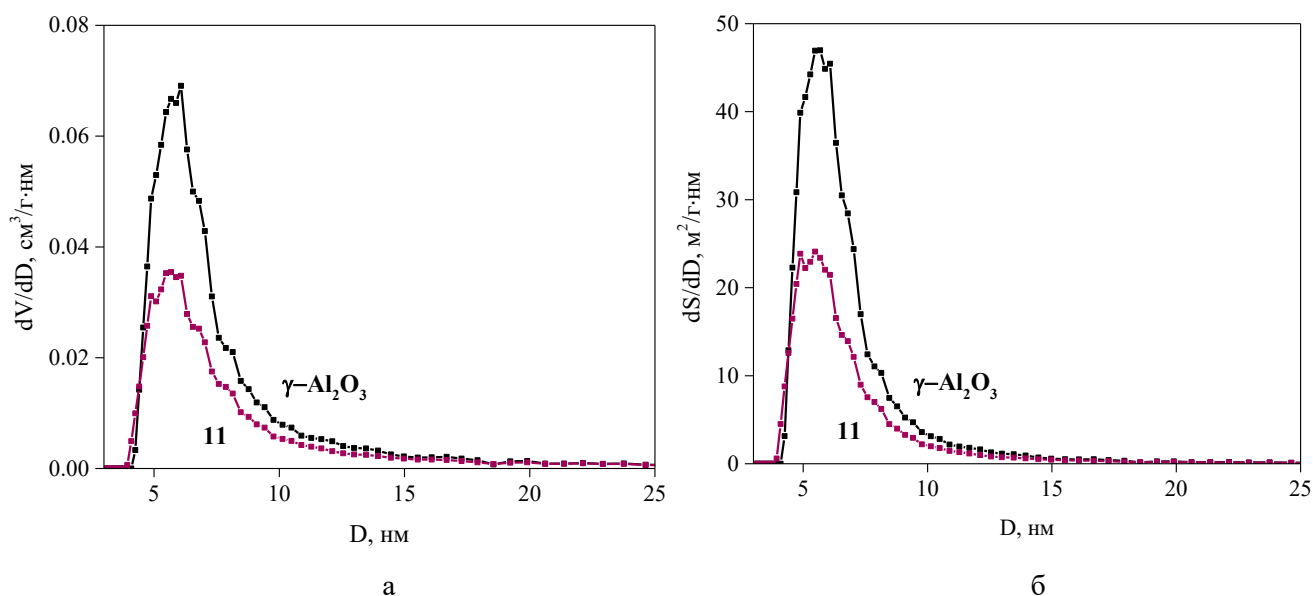


Рисунок 3.35 – Распределение объема (а) и поверхности мезопор (б) по диаметрам γ -оксида алюминия и комплекса Pd(II) **11**, определенный методом DFT

Все это свидетельствует о том, что в комплексах Pd(II) **9** и **10** олигомер и полимер второй генерации преимущественно расположены внутри пор, чем на поверхности (рисунок 3.36). Меньшие значения площади поверхности (S_{DFT} , $S_{БДХ}$) и объема пор для комплекса Pd(II) **10** по сравнению с комплексом Pd(II) **9** позволяют предположить, что полимер второй генерации более плотно сидит в мезопорах, чем олигомер первой генерации. А в комплексе Pd(II) **11** полимер третьей генерации, вследствие большего диаметра агломератов, в основном находится на поверхности γ -оксида алюминия. Исходя из этого, можно

предположить, что в полученных комплексах мезопоры не будут влиять на процесс гидрирования α -метилстирола, и активность будет снижаться в ряду **11**, **10** и **9**, что соизмеримо уменьшению площади поверхности и объема пор.

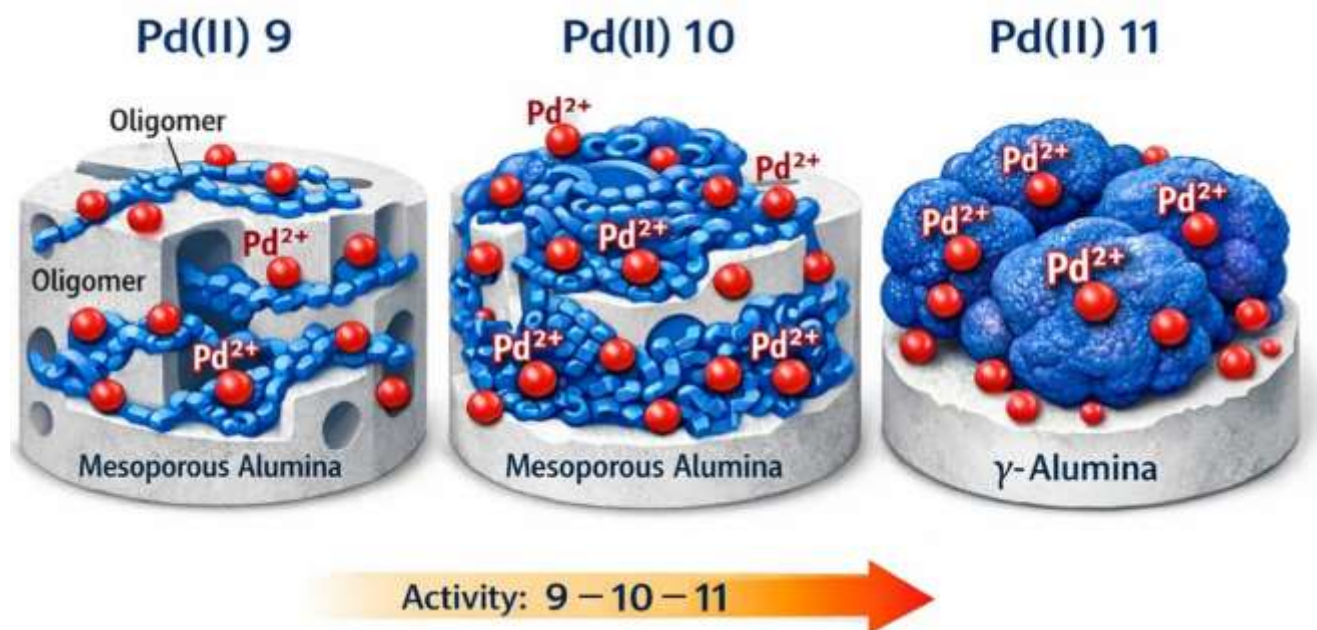


Рисунок 3.36 – Схематическое распределение ионов Pd(II) и органических макромолекул на поверхности γ -оксида алюминия и предполагаемый ряд каталитической активности комплексов Pd(II) **9-11**

3.4 Кинетические закономерности гидрирования α -метилстирола

Исследование кинетики органических превращений невозможно без тщательного анализа оптимальных условий протекания реакции и подбора подходящих катализаторов. В качестве одного из основных объектов в данном контексте рассматривается α -метилстирол, преимущественно формирующийся как побочный продукт в процессе кумольного окисления. Традиционно в промышленности при гетерогенном гидрировании АМС используют палладиевые катализаторы на $C/Al_2O_3/SiO_2$ подложках, реакцию проводят при умеренных условиях (температура от 319 до 413 К, давление от 0,44 до 2 МПа). Поэтому представляло интерес проверить каталитическую активность комплексов Pd(II) **9-11** в реакции гидрирования АМС до ИПБ в модельной системе « α -метилстирол +

толуол» при температуре 316, 326 и 346К и парциальном давлении водорода $\sim 0,1$ МПа (рисунок 3.37).

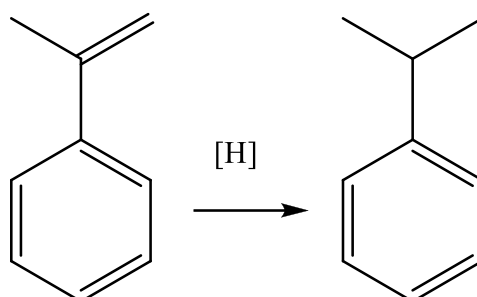


Рисунок 3.37 – Комплексы Pd(II) **9-11** предварительно восстанавливали до наночастиц Pd(0) при 326К в течение 3 ч. Реакцию гидрирования АМС до ИПБ проводили с использованием 30 мг восстановленных комплексов Pd(II) **9-11** в 50 г толуола при перемешивании $200 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, 316, 326 и 346К и давлении H_2 0,1 МПа в течение 9 ч

Эксперименты по гидрированию АМС проводили в трехгорлом стеклянном реакторе с двойными стенками, оборудованном мешалкой для диспергирования газа. Схема установки реактора приведена на рисунке 3.38.

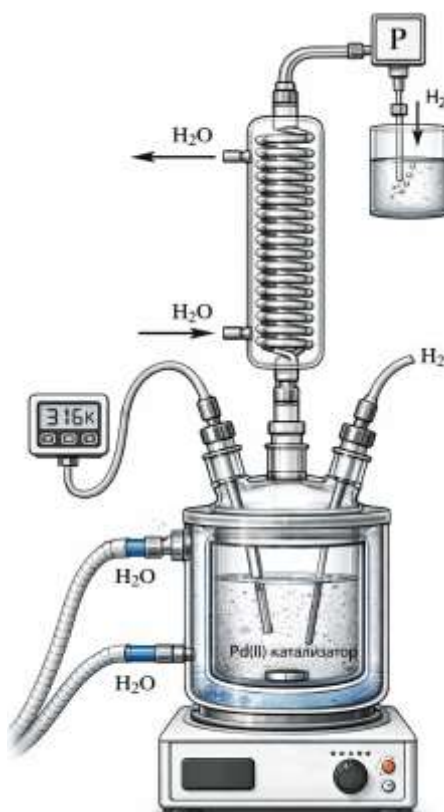


Рисунок 3.38 – Схема экспериментальной установки гидрирования АМС до ИПБ

3.4.1 Каталитические свойства комплекса Pd(II) на основе дендримера олигоаминоэтиленкарбоната и γ -оксида алюминия в реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола

К суспензии с восстановленным комплексом Pd(II) **9** добавили α -метилстирол и перемешивали при температурах 346К и давлении 0,1 МПа в течение 9 ч в потоке H_2 . Кинетическая кривая конверсии α -метилстирола при температуре 346К представлена на рисунке 3.39. Через 9 ч конверсия α -метилстирола составила 66%, а селективность по изопропилбензолу – 100% (данные газовой хроматографии с масс-спектрометрией).

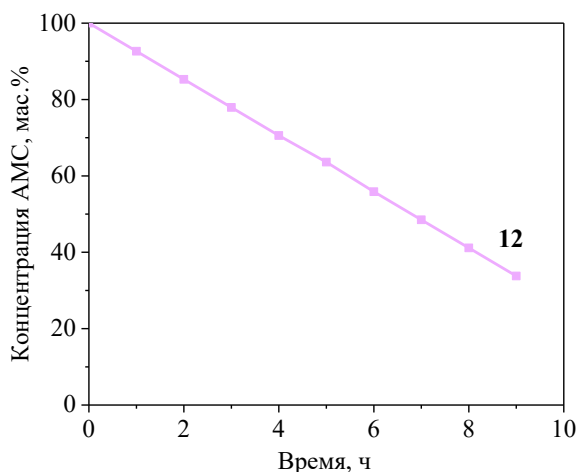


Рисунок 3.39 – Изменение концентрации АМС (в пересчете на чистый АМС) во времени с использованием в качестве катализатора восстановленного комплекса **9** в 50 г толуола при перемешивании 200 об·мин⁻¹, 346К и давлении H_2 0,1 МПа в течение 9 ч (комплекс Pd(II) **9** восстанавливали до наночастиц Pd(0) при 326К в течение 3 ч)

Уравнение скорости гетерогенно-каталитической реакции жидкофазного гидрирования двойной связи α -метилстирола можно представить в виде уравнения (3.1):

$$r = \left| \frac{dC_{\text{АМС}}}{dt} \right| = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{АМС}}^x \cdot C_{H_2}^y \cdot C_{\text{кат}}^z \quad (3.1)$$

где r – скорость каталитической реакции, выраженная через изменение концентрации реагента, моль·л⁻¹·с⁻¹; $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, л·г_{кат}⁻¹·с⁻¹; $C_{\text{АМС}}$ и C_{H_2} – концентрации реагентов в жидкой фазе, моль·л⁻¹; $C_{\text{кат}}$ – массо-

объемная концентрация катализатора в жидкой фазе, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$; x , y , z – наблюдаемые порядки по олефину, водороду и катализатору

Порядок по олефину был определен по кривой конверсии α -метилстирола, представляющий собой протяженный линейный участок в диапазоне конверсии 100–40 % (то есть при концентрации АМС свыше $\sim 0,1$ моль/л), отвечающий псевдонулевому наблюдаемому порядку по α -метилстирола. Полученные результаты согласуются с литературными данными [10, 32, 173].

Согласно литературным данным, независимо от катализатора и рабочего давления, в области концентраций олефина, отвечающих псевдонулевому порядку по субстрату, наблюдаемый порядок по водороду относительно его концентрации в жидкой фазе близок к 1. Литературные данные указывают на то, что порядок по катализатору равен 1 [10, 32, 173].

Преобразуя кинетическое уравнение (3.1) с учетом наблюдаемых порядков по реагентам и катализатору, получаем уравнение (II):

$$r = \left| \frac{dC_{\text{АМС}}}{d\tau} \right| = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{АМС}}^0 \cdot C_{\text{H}_2}^1 \cdot C_{\text{кат}}^1 = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{кат}} \quad (3.2)$$

После всех преобразований, эффективная константа скорости с размерностью « $\text{л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ » рассчитывалась по уравнению (3.3) [51–53]:

$$k'_{\text{эфф}} = \left| \frac{dw_{\text{АМС}}}{d\tau} \right| \cdot \frac{1}{100} \cdot (m_{\text{АМС}})_0 \cdot \frac{1-N_{\text{H}_2}}{N_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{раствора}} \cdot m_{\text{кат}}} \quad (3.3)$$

$k'_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, $\text{л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; $dw_{\text{АМС}}/d\tau$ – скорость расходования АМС на линейном участке кинетической кривой, $\text{масс. \%}\cdot\text{с}^{-1}$; $(m_{\text{АМС}})_0$ – исходная масса олефина, г; N_{H_2} – мольная доля водорода в растворе; $\rho_{\text{раствора}}$ – плотность реакционной смеси (принимается равной плотности растворителя), $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г.

Для расчета мольной доли водорода в растворе использовалось уравнение (3.4) [172, 173]:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{e^{(0.7499 \cdot \frac{1000}{T} + 5.7291)}} \quad (3.4)$$

где p_{H_2} – парциальное давление водорода над раствором, атм.

Для определения кинетических параметров в начале были найдены скорости расходования α -метилстирола по кинетическим кривым процесса гидрирования АМС до ИПБ с использованием в качестве катализатора восстановленного комплекса палладия при температурах от 316 до 346К (рисунок 3.40). На основании этих данных рассчитаны значения эффективной константы скорости реакции гидрирования α -метилстирола ($k'_{эфф}$ от $1,014 \cdot 10^{-1}$ до $4,513 \cdot 10^{-1}$ л \cdot г $_{кат}^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ от 316 до 346К). Далее построена зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры (рисунок 3.41) с нахождением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса $A = 1,8 \cdot 10^6$ л \cdot г $_{кат}^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ ($\ln A = 14,417$) и энергии активации $E_a = 43,6 \pm 4$ кДж \cdot моль $^{-1}$.

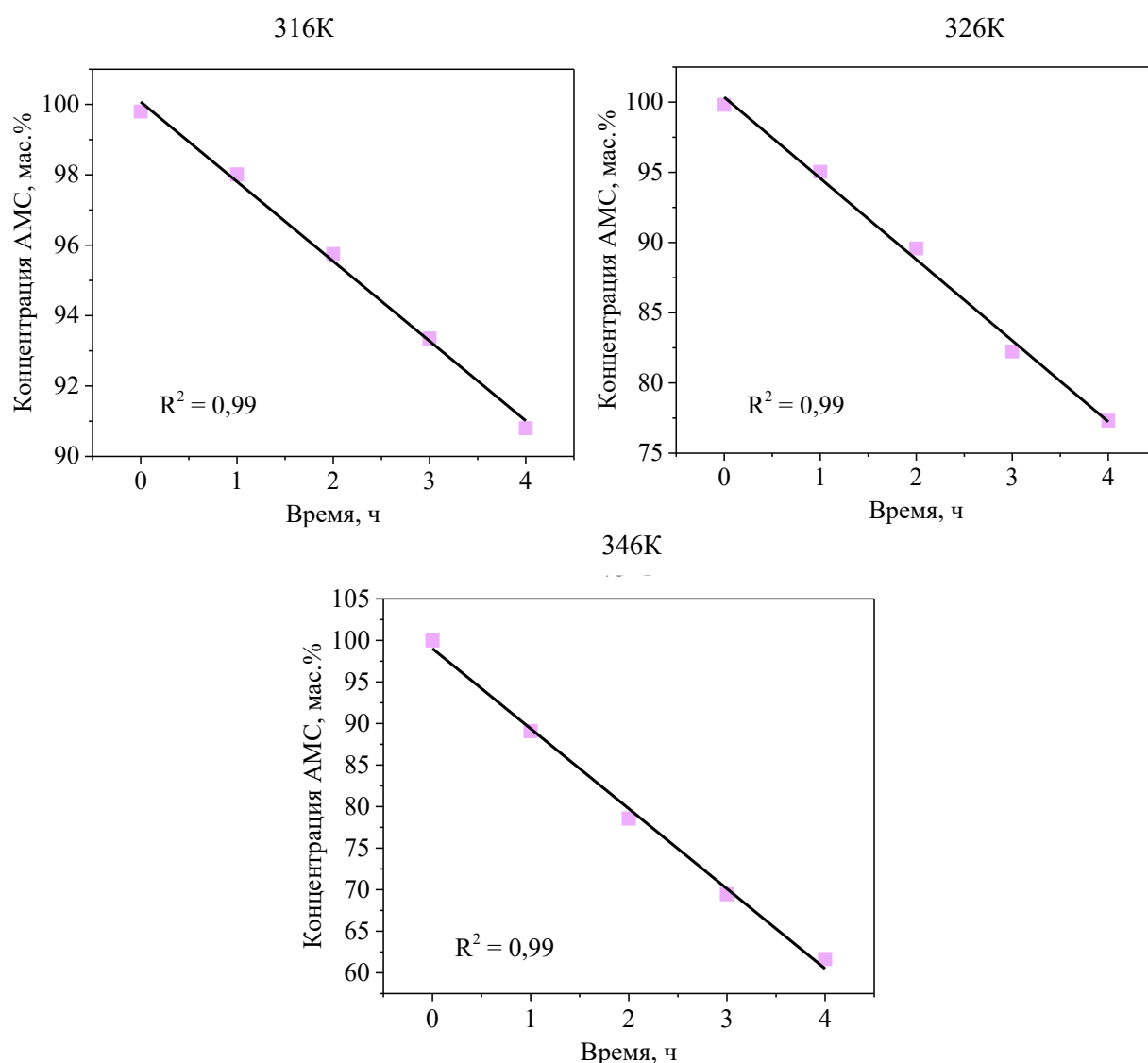


Рисунок 3.40 – Кинетические кривые процесса гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола с использованием восстановленного комплекса палладия **9** в 50

г толуола при перемешивании $200 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, $316\text{--}346\text{К}$ и давлении H_2 $0,1 \text{ МПа}$ в течение 9 ч (комплекс Pd(II) **9** восстанавливали до наночастиц Pd(0) при 326К в течение 3 ч)

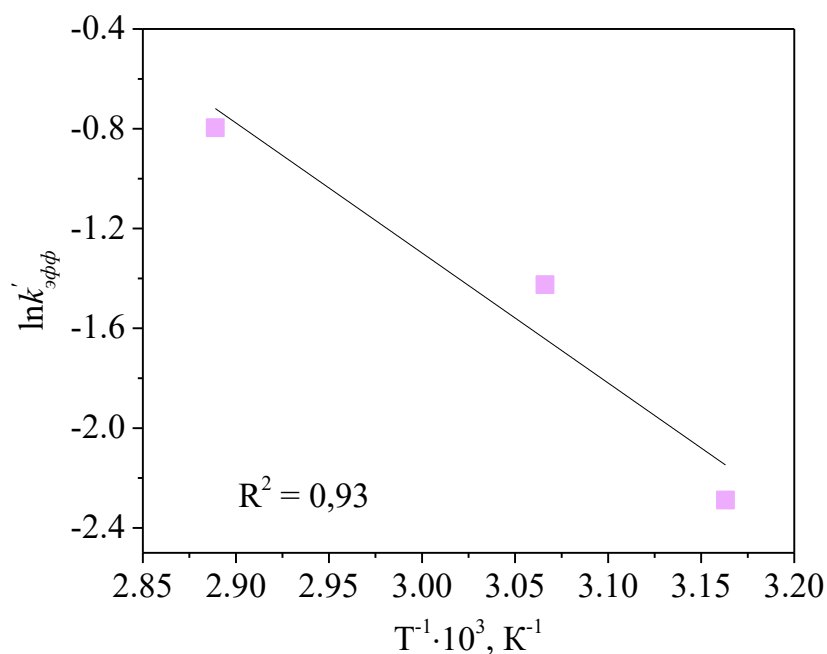


Рисунок 3.41 – Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости гидрирования АМС от температуры ($T = \text{от } 316 \text{ до } 346\text{К}$) в присутствии восстановленного комплекса Pd(II) **9**

3.4.2 Каталитические свойства комплекса Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации и γ -оксида алюминия в реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола

К суспензии с восстановленным комплексом Pd(II) **10** добавили α -метилстирол и перемешивали при температурах 346К и давлении $0,1 \text{ МПа}$ в течение 9 ч в потоке H_2 . Кинетическая кривая конверсии α -метилстирола при температуре 346К представлена на рисунке 3.42. Через 9 ч конверсия α -метилстирола составила 70% , а селективность по изопропилбензолу — 100% (данные газовой хроматографии с масс-спектрометрией).

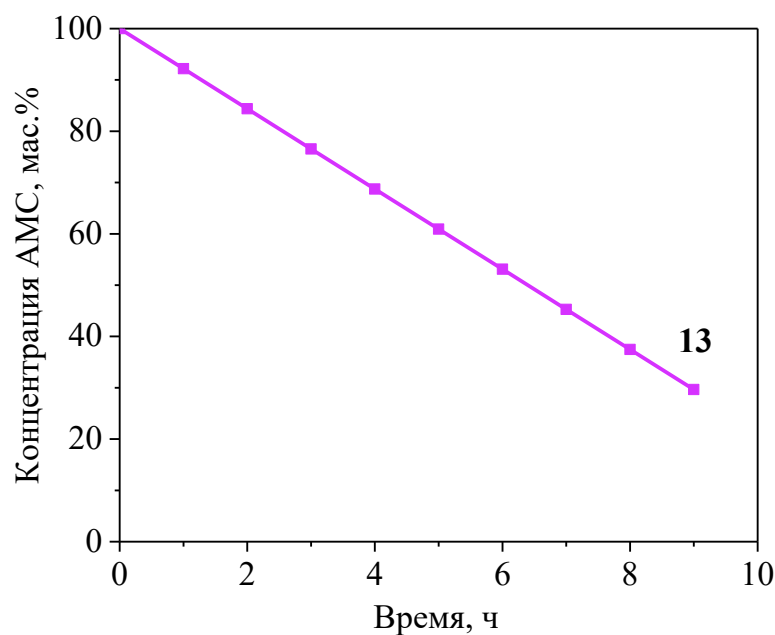


Рисунок 3.42 – Изменение концентрации АМС (в пересчете на чистый АМС) во времени с использованием в качестве катализатора восстановленного комплекса **10** в 50 г толуола при перемешивании $200 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, 346К и давлении H_2 0,1 МПа в течение 9 ч (комплекс Pd(II) **10** восстанавливали до наночастиц Pd(0) при 326К в течение 3 ч)

Для определения кинетических параметров в начале были найдены скорости расходования α -метилстирола по кинетическим кривым процесса гидрирования АМС до ИПБ с использованием в качестве катализатора восстановленный комплекс палладия при температурах от 316 до 346К (рисунок 3.43). На основании этих данных рассчитаны значения эффективной константы скорости реакции гидрирования α -метилстирола ($k'_{\text{эфф}}$ от $5,677 \cdot 10^{-2}$ до $2,501 \cdot 10^{-1} \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ от 316 до 346К). Далее построена их зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры (рисунок 3.44) с нахождением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса $A = 1,6 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ($\ln A = 14,301$) и энергии активации $E_a = 45,2 \pm 4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

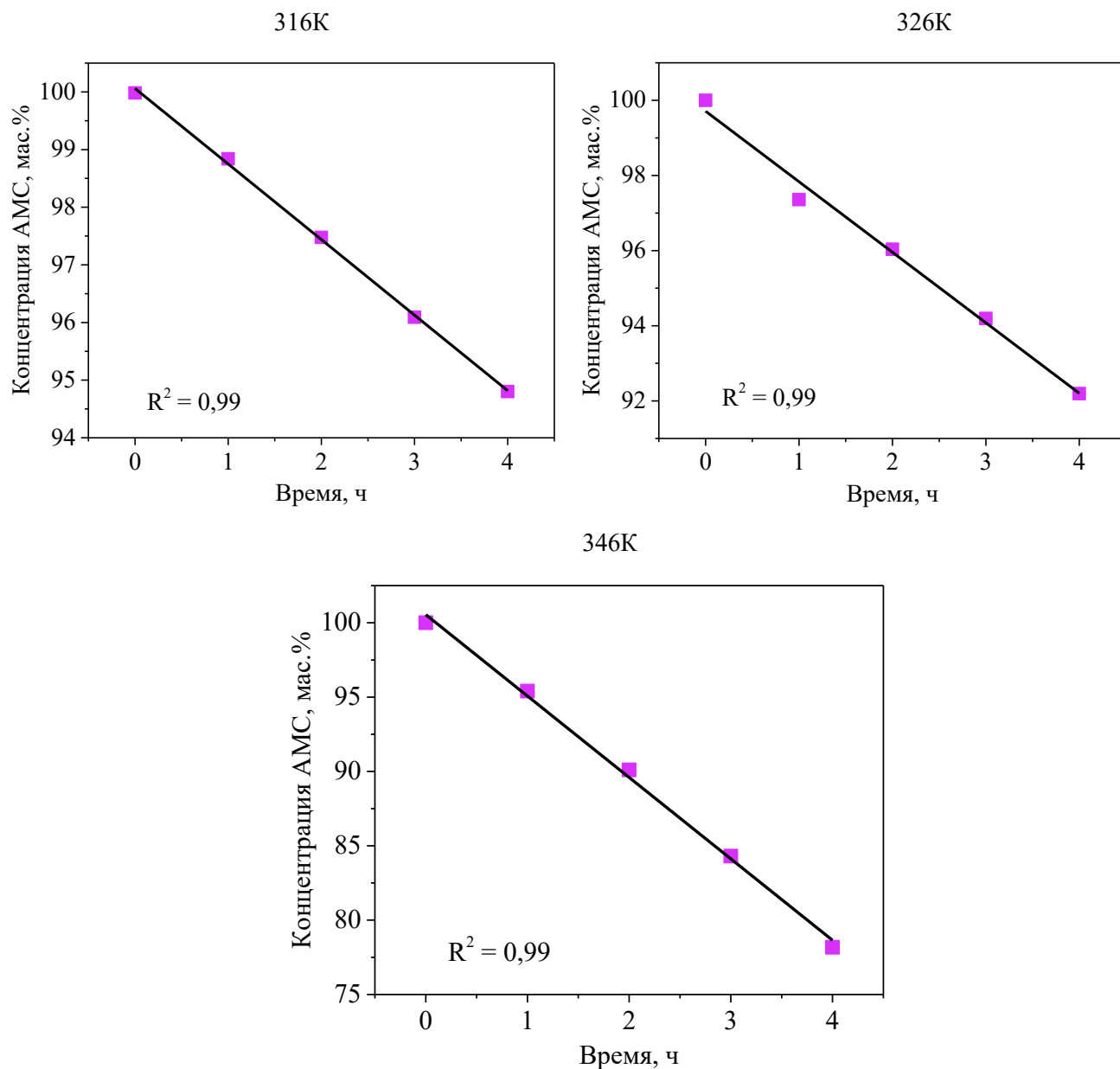


Рисунок 3.43 – Кинетические кривые процесса гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола с использованием восстановленного комплекса палладия **10** в 50 г толуола при перемешивании $200 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, 316–346К и давлении H_2 0,1 МПа в течение 9 ч (комплекс Pd(II) **10** восстанавливали до наночастиц Pd(0) при 326К в течение 3 ч)

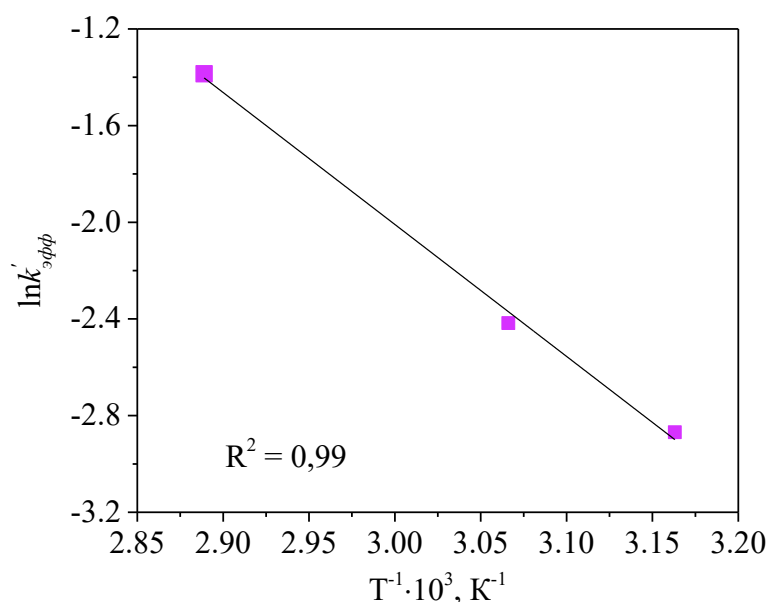


Рисунок 3.44 – Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости гидрирования α -метилстирола от температуры ($T =$ от от 316 до 346К) в присутствии восстановленного комплекса Pd(II) **10**

3.4.3 Каталитические свойства комплекса Pd(II) на основе гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации и γ -оксида алюминия в реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола

К суспензии, содержащей восстановленный комплекс Pd(II) **11**, добавили α -метилстирол и перемешивали в токе H_2 при температуре 346 К и давлении 0,1 МПа в течение 9 ч. Кинетическая кривая конверсии α -метилстирола при температуре 346К представлена на рисунке 3.45 (А). Через 6 ч конверсия, селективность и выход реакции гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола составили 100% (данные газовой хромато-масс-спектрометрии, рисунок 3.45 Б).

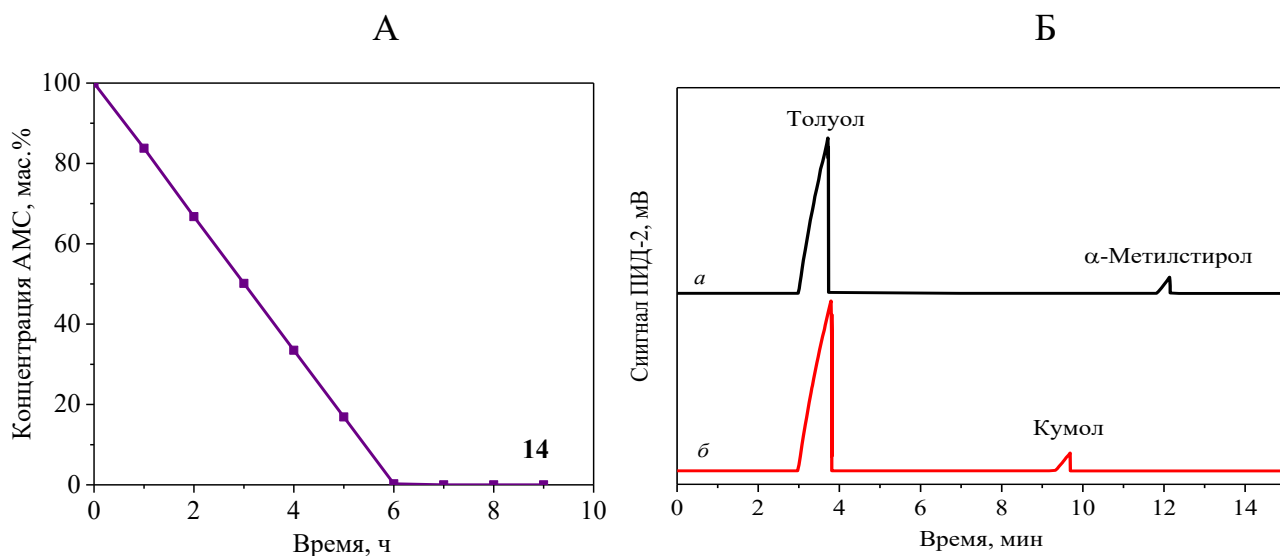


Рисунок 3.45 – Изменение концентрации АМС (в пересчете на чистый АМС) во времени с использованием в качестве катализатора восстановленного комплекса **11** в 50 г толуола при перемешивании $200 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, 346К и давлении H_2 0,1 МПа в течение 9 ч (комплекс Pd(II) **11** восстанавливали до наночастиц Pd(0) при 326К в течение 3 ч) (А); хроматограммы реакционной смеси «АМС + толуол» до (а) и после (б) реакции при 346 К

Для определения кинетических параметров в начале были найдены скорости расходования α -метилстирола по кинетическим кривым процесса гидрирования АМС до ИПБ с использованием в качестве катализатора восстановленный комплекс палладия при температурах от 316 до 346К (рисунок 3.46). На основании этих данных рассчитаны значения эффективной константы скорости реакции гидрирования α -метилстирола ($k'_{\text{эфф}}$ от $2,08 \cdot 10^{-1}$ до $9,258 \cdot 10^{-1} \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ от 316 до 346К). Далее построена зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры (рисунок 3.47) с нахождением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса $A = 8,6 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ($\ln A = 15,965$) и энергии активации $E_a = 46,3 \pm 4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

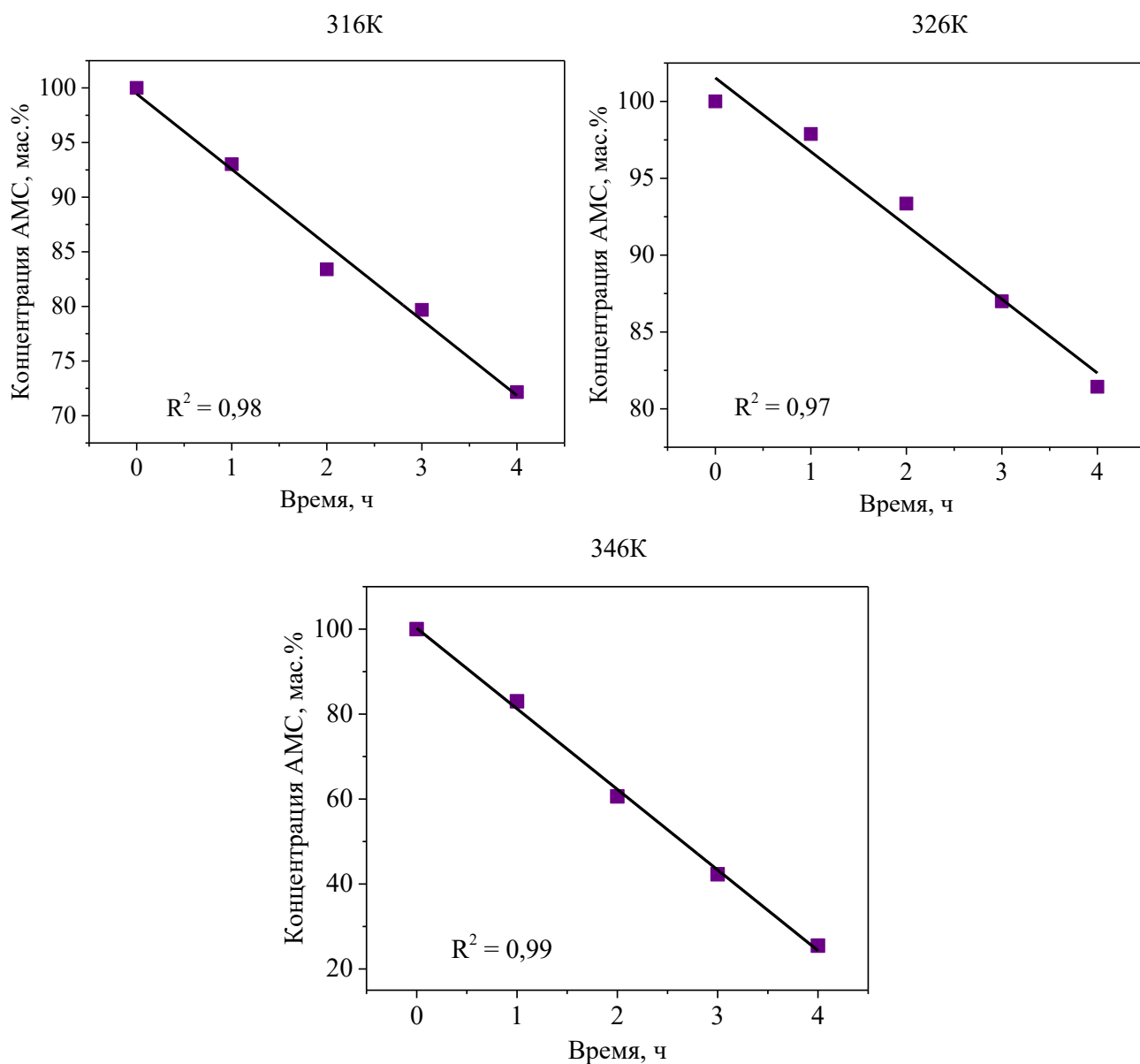


Рисунок 3.46 – Кинетические кривые процесса гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола с использованием восстановленного комплекса палладия **11** в 50 г толуола при перемешивании 200 об·мин⁻¹, 316–346К и давлении Н₂ 0,1 МПа в течение 9 ч (комплекс Pd(II) **11** восстанавливали до наночастиц Pd(0) при 326К в течение 3 ч)

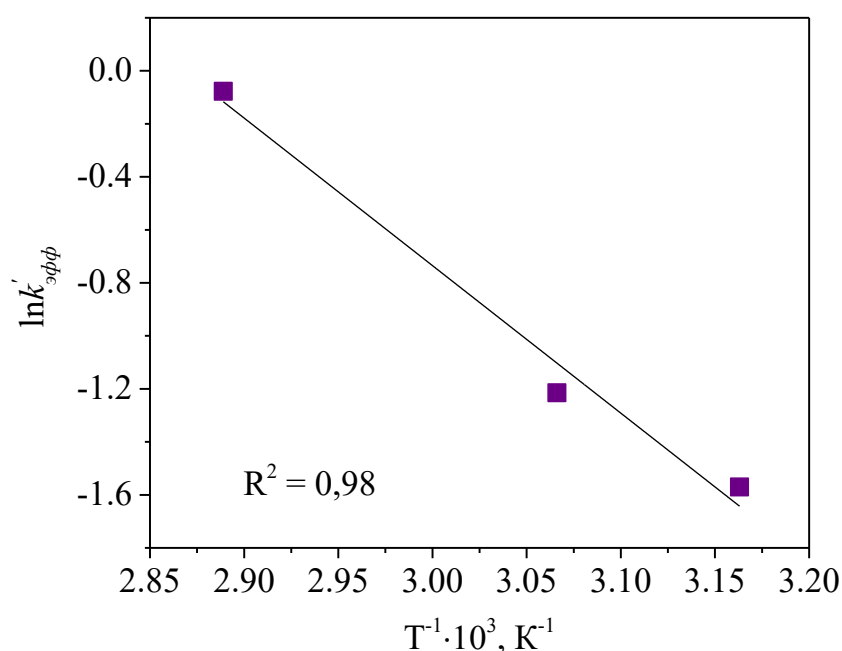


Рисунок 3.47 – Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости гидрирования α -метилстирола от температуры ($T =$ от 316 до 346К) в присутствии восстановленного комплекса Pd(II) **11**

Энергия активации восстановленных комплексов Pd(II) **9**, **10** и **11** приблизительно равна 43,6, 45,2 и 46,3 кДж·моль⁻¹ (таблица 4). Процесс протекает в кинетической области, отсутствует влияние гидродинамических факторов. Среди трех палладиевых катализаторов наиболее активным оказался комплекс Pd(II) **11**, так как полимер третьей генерации и наночастицы палладия преимущественно расположены на поверхности γ -оксида алюминия, что подтверждается высоким значением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса A для катализатора **11** при близких значениях энергией активации и, как следствие, высокой эффективной константой скорости реакции гидрирования α -метилстирола при температуре 346К.

В восстановленных комплексах Pd(II) **9** и **10** олигомер первой генерации и полимер второй генерации и наночастицы палладия преимущественно находятся в мезопорах (таблица 4). При этом ранее отмечалось, что площадь поверхности и объем пор по методу DFT и БДХ у комплекса палладия **10** меньше, чем у комплекса **9**, что, возможно, повлияло на предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса A и эффективную константу скорости реакции.

Сравнение энергии активации наночастиц палладия на разных подложках показывает, что максимальная доступность активных центров на жестком неорганическом носителе ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) обеспечивает наименьший энергетический барьер, фиксация полимеров на оксиде алюминия дает промежуточные значения за счет частичного экранирования, а локализация Pd в объеме гиперразветвленных полимеров приводит к наибольшим затратам энергии из-за затрудненной диффузии субстратов через плотную полимерную матрицу (таблица 4).

Таблица 4 – Кинетические параметры гидрирования АМС с использованием восстановленных комплексов Pd(II) **9-11**, наночастиц палладия на оксиде алюминия и гиперразветвленных полимерах (ГРП)

Показатели	Катализатор 9	Катализатор 10	Катализатор 11	Pd/Al ₂ O ₃ [174]	Pd/ГРП [174]
$k'_{\text{эфф}}$ (346К), л·г _{кат} ⁻¹ ·с ⁻¹	4,513·10 ⁻¹	2,501·10 ⁻¹	9,258·10 ⁻¹	-	-
E_a , кДж·моль ⁻¹	43,6 ± 4	45,2 ± 4	46,3 ± 4	21,0-38,7	56-77
A , л·г _{кат} ⁻¹ ·с ⁻¹	1,8·10 ⁶	1,6·10 ⁶	8,6·10 ⁶	-	-

3.5 Строение восстановленных комплексов Pd(II) на основе гибридных носителей

Полученные после гидрирования α -метилстирола восстановленные комплексы Pd(II) **9–11** изучены методами ИК спектроскопии, КЛСМ и оптической микроскопии. Методом ИК спектроскопии установлено, что после восстановления ионов палладия до наночастиц палладия структуры восстановленных комплексов Pd(II) **9–11** остаются неизменными (рисунок 3.48).

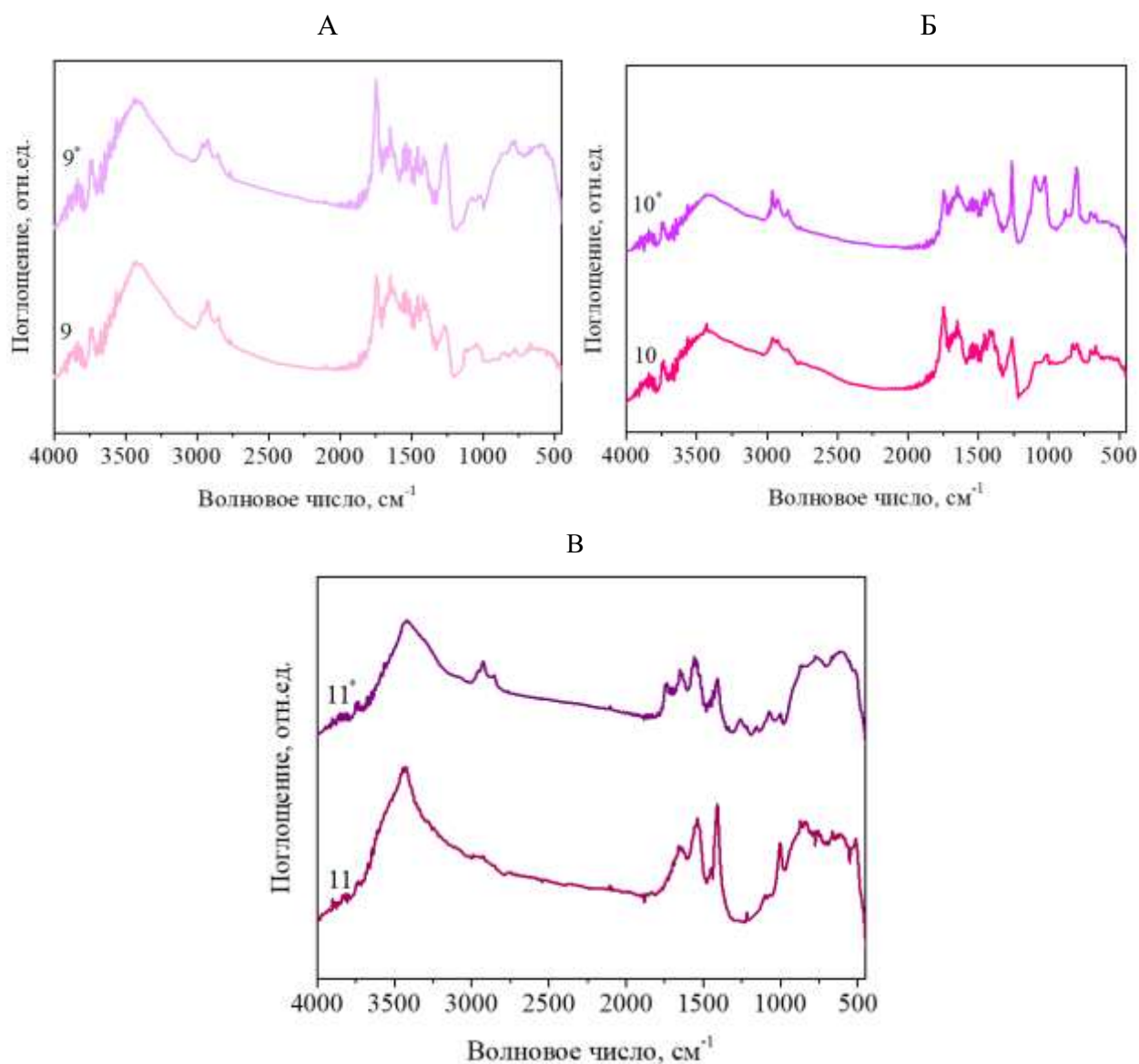


Рисунок 3.48 – ИК спектры: А – комплекс Pd(II) **9** и восстановленный комплекс Pd(II) **9***; Б – комплекс Pd(II) **10** и восстановленный комплекс Pd(II) **10***; В – комплекс Pd(II) **11** и восстановленный комплекс Pd(II) **11***

Методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и оптической микроскопии установлено (рисунок 3.49), что восстановленные комплексы Pd(II) **9–11** имеют сферическую морфологию частиц с преобладанием фракции 1–1,5 мкм (рисунок 3.50). Все это подтверждает сохранение структуры, морфологии и размеров частиц восстановленных комплексов Pd(II) **9–11**. По данным СЭМ (рисунок 3.21), КЛСМ и оптической микроскопии невозможно определить размер частиц Pd, однако известно, что в подобных системах, палладий на основе гиперразветвленного полипиридилфенила имеет размер частиц от 2 до 4,5 нм [167].

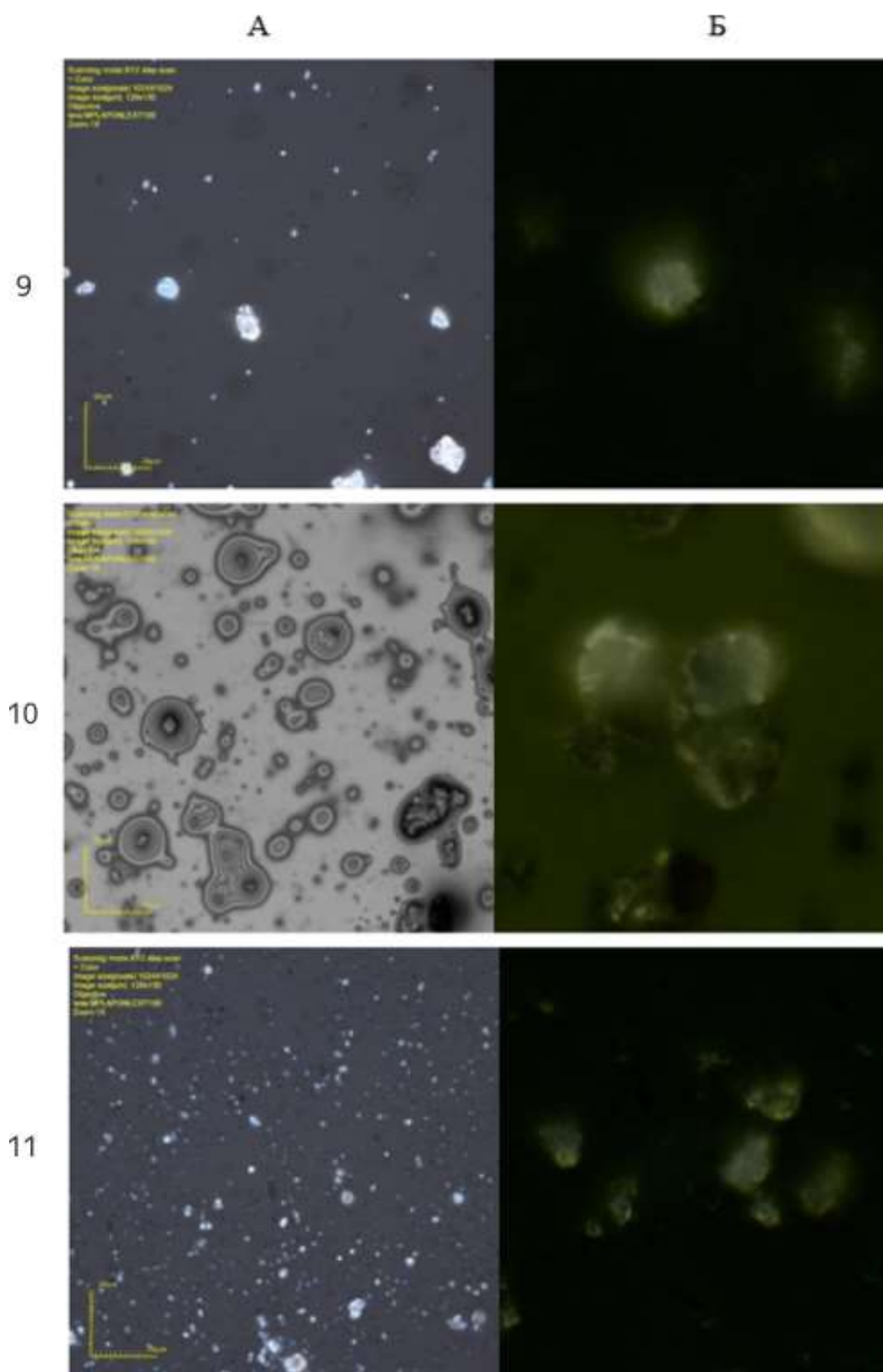


Рисунок 3.49 – Изображения КЛСМ (А) и оптического микроскопа (Б) восстановленных комплексов Pd(II) **9–11**

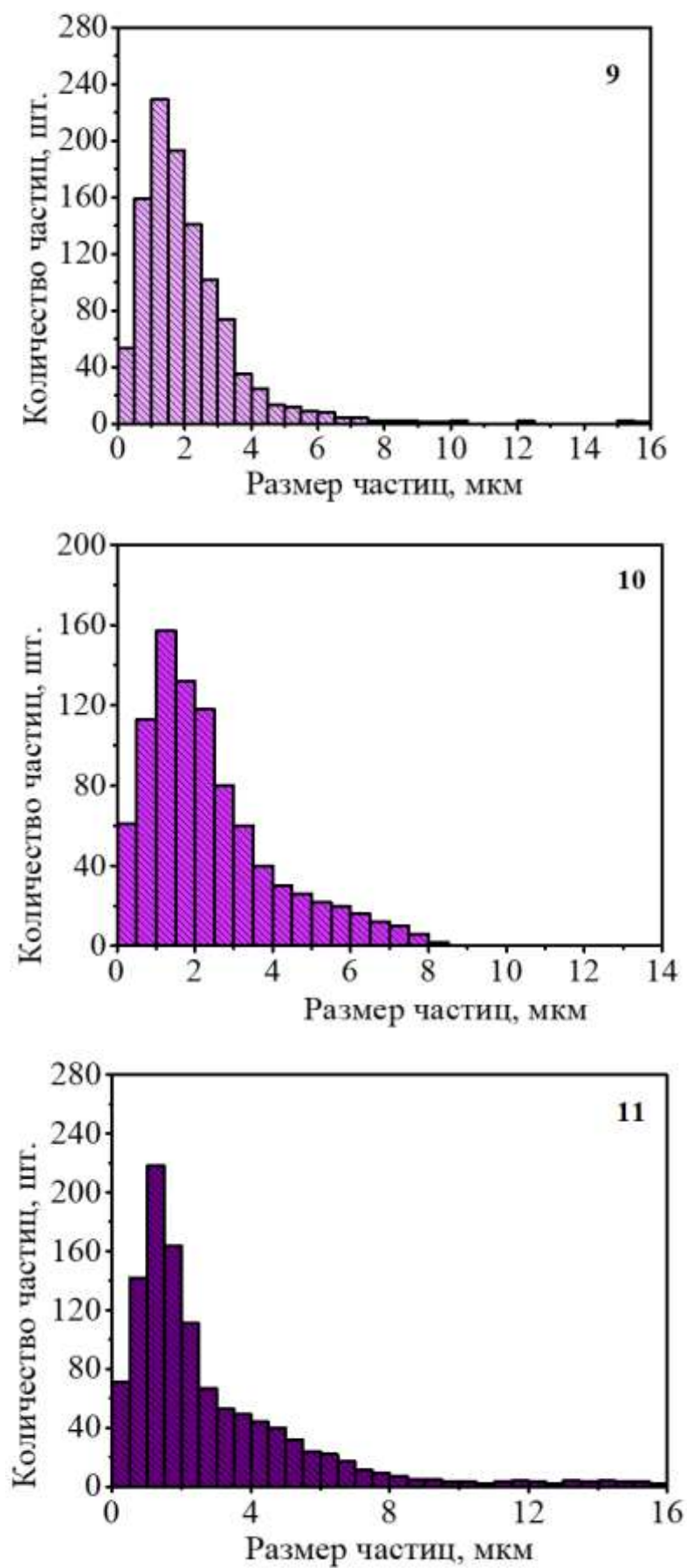


Рисунок 3.50 – Распределение частиц по размерам восстановленных комплексов Pd(II) 9–11

Результаты диссертации полностью опубликованы в работах [174–184]. На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях являлись Х.Э. Харлампида, Г.А. Кутырев, А.Ф. Максимов, Э.А. Каралин, М.А. Бочков, Б.Р. Яруллин. Научный руководитель Х.Э. Харлампида поставил цель и задачи диссертации, принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций. Г.А. Кутырев и А.Ф. Максимов консультировали автора диссертации в синтезе соединений, принимали участие в обсуждении результатов и написании публикаций. Э.А. Каралин анализировал образцы с использованием низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и газовой хроматографии, принимал участие в обработке и обсуждении результатов. М.А. Бочков анализировал образцы газовой хроматографией с масс-спектрометром. Б.Р. Яруллин синтезировал и охарактеризовал олигоаминоэтиленкарбонатный дендример и гиперразветвленные полиаминоэтиленкарбонаты второй и третьей генерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые осуществлен трехстадийный синтез комплексов Pd(II) на гибридных носителях, включающий: (а) модификацию поверхности γ -оксида алюминия метилкарбонатными группами; (б) ковалентное закрепление олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера первой генерации, а также гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций на функционализированной поверхности оксида алюминия; (в) последующее комплексообразование с хлоридом палладия(II). Получены три типа катализаторов с содержанием палладия 1,68% масс.

2. Совокупностью методов (ИК-спектроскопия, РФА, СЭМ, оптическая и лазерная сканирующая микроскопия, элементный анализ) установлены основные параметры структуры носителей и комплексов Pd(II): агломераты сферической формы и координация ионов палладия с атомами кислорода карбонатных и гидроксильных групп дендритных полимеров.

Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что:

- олигомер первой и полимер второй генераций и ионы Pd(II) преимущественно локализуются внутри мезопор неорганической фазы гибридного носителя, что приводит к резкому снижению удельной поверхности на 96–98% ($S_{уд.} = 2,2-5,8 \text{ м}^2/\text{г}$ **9** и $3,9-4,2 \text{ м}^2/\text{г}$ **10**) и объема пор на 95–98% ($0,0120-0,0114 \text{ см}^3/\text{г}$ **9**, $0,0062-0,0072 \text{ см}^3/\text{г}$ **10**) по сравнению с γ -оксидом алюминия ($S_{уд.} = 146,4 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0,2389-0,2553 \text{ см}^3/\text{г}$);

- полимер третьей генерации, благодаря большему размеру агломератов, располагается в основном на внешней поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволяет сохранить развитую пористую структуру ($S_{уд.}$ до $114 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор}$ до $0,1674 \text{ см}^3/\text{г}$).

3. Установлены кинетические закономерности реакции жидкофазного гидрирования α -метилстирола (АМС) в присутствии новых катализаторов ($T = 316-346 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$, модельный раствор АМС в толуоле). Все катализаторы проявляют 100%-ную селективность в отношении изопропилбензола. Показано, что расположение активного компонента существенно влияет на эффективность катализа. Восстановленные комплексы Pd(II) на основе олигомера первой и полимера второй генераций обеспечивают конверсию 66% и 70% соответственно

за 9 ч при 346 К. Катализатор на основе полимера третьей генерации (комплекс Pd(II) **11**) благодаря преимущественной локализации активных центров Pd на поверхности носителя, а не в порах, демонстрирует наиболее высокую активность, достигая 100% конверсии α -метилстирола за 6 ч в тех же условиях. Установлено, что в изученном интервале температур скорость гидрирования характеризуется псевдонулевым порядком по α -метилстиролу при его концентрациях свыше 0,1 моль/л. Для всех систем по температурным зависимостям эффективных констант скоростей рассчитаны Аррениусовские параметры: значения наблюдаемой энергии активации для всех катализаторов близки и составляют ~ 45 кДж/моль при величине предэкспоненциального множителя $\sim 10^6$ - 10^7 л \cdot г $_{\text{кат}}^{-1}\cdot$ с $^{-1}$.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

В дальнейшем будут исследованы каталитические свойства созданных катализаторов в реакции гидрирования молекулярным водородом ненасыщенных связей в α -аминокислотах и их фосфорных аналогах с целью получения насыщенных аминокислот, используемых в качестве ингибиторов ферментов и при разработке новых биологически активных препаратов для лечения инфекционных и других заболеваний.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АМС – α -метилстирол

ИПБ – изопропилбензол

γ - Al_2O_3 – гамма-оксид алюминия

Pd(II) – ионы палладия (II)

Pd – наночастицы палладия

РАМАМ – полиамидаминовые дендримеры

TOF – turnover frequency – частота оборотов

Fe_3O_4 – оксид железа (II,III)

SiO_2 – Fe_3O_4 – смесь диоксида кремния и оксида железа (II,III)

РСА – рентгеноструктурный анализ

ИК – инфракрасная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

КЛСМ – конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

GO – оксид графена

α - Al_2O_3 – альфа-оксид алюминия

Pd/C – наночастицы палладия на углероде

CeO_2 – оксид церия (IV)

TiO_2 – оксид титана (IV)

Co_3O_4 – оксид кобальта(II,III)

РОМ – полиоксометаллаты

Mn_6 – марганцевый кластер

Fe_4 – нанокластер железа

Co(II) – ионы кобальта (II)

MOFs или МОК – металлоорганические каркасы

ПАК – пористые ароматические каркасы

PPP – гиперразветвленные пиридилфениленовые полимеры

ГРП – гиперразветвленные полимеры

НРАМАМ – гиперразветвленные полиамидоамины

КОН – гидроксид калия

ДМК – диметилкарбонат

PdCl_2 – хлорид палладия (II)

$S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера)

$V_{\text{пор}}$ – общий объем пор

S_{Σ} (DFT) – суммарная удельная поверхность, полученная из модели DFT (теория функционала плотности)

$S_{\text{БДХ}}$ – удельная поверхность, рассчитанная по методу БДХ (Барретта–Джойнера–Халенды, англ. ВЈН)

V_{Σ} (DFT) – суммарный объем пор, полученный из модели DFT

V_{Σ} (по азоту) – суммарный объем пор, определенный по изотерме адсорбции азота

$V_{\text{БДХ}}$ – объем пор, рассчитанный по методу БДХ (ВЈН)

$D_{\text{БДХ}}$ – средний диаметр пор по методу БДХ (ВЈН)

D_{DFT} – средний диаметр пор (или характерный размер пор) по модели DFT

CCl_4 – тетрахлорметан

M_n – среднечисловая молекулярная масса

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

$k'_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости

A – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса

E_a – энергия активации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Machado, R.M. Developments in hydrogenation technology for fine-chemical and pharmaceutical applications / R.M. Machado, K.R. Heier, R.R. Broekhuis // *Current Opinion in Drug Discovery and Development*. – 2001. – V. 4, №. 6 – P.745-755.
2. Stoffels, M.A. Technology trends of catalysts in hydrogenation reactions: A patent landscape analysis / M.A. Stoffels, F.J. Klauck, T. Hamadi, F. Glorius, J. Leker // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2020. – V. 362, №. 6. – P. 1258-1274. <https://doi.org/10.1002/adsc.201901292>.
3. Garduño, J.A. Homogeneous Copper Catalysts for Hydrogenation and Hydrofunctionalization of Carbonyl Compounds, CO₂, C=C Bonds, and Alkynes / J.A. Garduño, J.J. García // *ChemCatChem*. – 2025. – V. 17, №. 5. – P. 1-15. <https://doi.org/10.1002/cctc.202401693>.
4. Tamura, M. Recent Developments of Heterogeneous Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds to Unsaturated Alcohols / M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2019. – V.62, №. 3. – P. 106-122. <https://doi.org/10.1627/jpi.62.106>.
5. Chen, Z. From molecular hydrogen to reactive hydrogen: activation pathways and species variation in thermal catalytic heterogeneous hydrogenation / Z. Chen, S. Mao, W. Hu, Y. Wang, B. Han, Y. Wang // *Chemical Society Reviews*. – 2026. – V.55. – P. 2831-2875. <https://doi.org/10.1039/D5CS00680E>.
6. Gao, L. Transition metal nanoparticles stabilized by ammonium salts of hyperbranched polystyrene: effect of metals on catalysis of the biphasic hydrogenation of alkenes and arenes / L. Gao, K. Kojima, H. Nagashima // *Tetrahedron*. – 2015. – V. 71, №. 37. – P. 6414-6423. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.081>.
7. Fedotov, A.S. Dehydrogenation of cumene to α -methylstyrene on [Re, W]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ and [Fe, Cr]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converters / A.S. Fedotov, V.I. Uvarov, M.V. Tsodikov, S. Paul, P. Simon, M. Marinova,

F. Dumeignil // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – P. 1268-1283.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120110080>.

8. Li, T. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers with Poly (ϵ -caprolactone) Side Chain Using Hydroxylated Poly (β -myrcene-co- α -methyl styrene) / T. Li, M. Zhang, J. He, P. Ni // *Molecules*. – 2024. – V. 29, №. 10. – P. 2363.
<https://doi.org/10.3390/molecules29102363>.

9. Jozaghkar, M. Characterization and kinetics study of poly (α -methyl styrene) synthesized by living anionic polymerization / M. Jozaghkar, F. Ziaee // *Journal of Polymer Research*. – 2024. – V. 31, №. 6. – P. 156. <https://doi.org/10.1007/s10965-024-04003-6>.

10. Анализ размера и доли рынка альфа-метилстирола — тенденции роста и прогнозы (2024–2029 гг.) [Электронный ресурс] URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/alpha-methylstyrene-market> (Дата обращения: 21.01.2024).

11. Каралин, Э.А. Кинетические закономерности жидкофазного гидрирования альфа-метилстирола в присутствии скелетного медного катализатора / Э.А. Каралин, Д.В. Ксенофонтов, Х.Э. Харлампида // *Химическая промышленность сегодня*. – 2007. – №. 9. – С. 18-22.

12. Закошанский, В.М. Альтернативные методы переработки альфа-метилстирола: гидрирование в кумол и выделение в качестве товарного продукта / В.М. Закошанский, Ю.Н. Кошелев // *Российский химический журнал*. – 2008. – Т. 52, №. 4. – С. 112-116.

13. Mancuso, A. One-step catalytic or photocatalytic oxidation of benzene to phenol: possible alternative routes for phenol synthesis? / A. Mancuso, O. Sacco, D. Sannino, V. Venditto, V. Vaiano // *Catalysts*. – 2020. – V. 10, №. 12. – P. 1424.
<https://doi.org/10.3390/catal10121424>.

14. Абрамов, А.Г. Промышленные технологии получения оксида пропилена / А.Г. Абрамов, Н.Н. Шеруимов, Д.В. Ксенофонтов, Э.А. Каралин, Х.Э. Харлампида // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №. 11. – С. 233-236.

15. Perego, C. Zeolite-based catalysis for phenol production / C. Perego, A. de Angelis, P. Pollesel, R. Millini // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60, №. 18. – P. 6379-6402. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05886>.
16. Rahman, R. Changes in patients' depression and anxiety associated with changes in patient-reported outcomes after spine surgery / R. Rahman, A. Ibaseta, J.S. Reidler, N.S. Andrade, R.L. Skolasky, L.H. Riley, D.B. Cohen, D.M. Sciubba, Kh.M. Kebaish, B.J. Neuman // *Journal of Neurosurgery: Spine*. – 2020. – V. 32, №. 6. – P. 871-890. <https://doi.org/10.3171/2019.11.SPINE19586>.
17. Пат. 6252124 US. Wasteless economic method of production of phenol and acetone: № 09/301,605: заявл. 29.11.1999: опубл. 26.06.2001 / V.M. Zakoshansky, I.I. Vassilieva; заявитель ILLA International, LLC, Reno, NV.
18. Шакиров, Л.Г. Выделение фенола и кумилфенолов из ацетофеноновой фракции фенольной смолы производства фенола-ацетона / Л.Г. Шакиров., А.Ф. Кайбышев, Р.Н. Хлесткий, Р.Ф. Мавлютов // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. – 2003. – №. 1. – С. 18-18.
19. Changjun, Z. Recycling of valuable chemicals through the catalytic decomposition of phenol tar in cumene process / Z. Changjun, Z. Pinwen, Ge Ju // *Process Safety and Environmental Protection* – 2013. – V.91, №. 5. – P. 391-396. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.08.005>.
20. Рамазанов, К.Р. Функциональные добавки в композитные полимеры. Технология регенерации фенольной смолы / К.Р. Рамазанов, В.П. Севастьянов // *Вестник СГТУ*. – 2013. – № 4. – 73 С.
21. Вафина, А.И. Переработка фенольной смолы как отхода производства фенола и ацетона кумольным способом / А.И. Вафина, Ю.М. Аверина, Е.С. Бобкова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 32, № 14 (210). – С. 54-56.
22. Шаховская, Е.В. Энергосбережение на установке по производству альфа-метилстирола методом дегидрирования изопропилбензола на АО «Омский каучук» / Е.В. Шаховская, А.А. Дюсембаева, Е.А. Хухрик, А.В. Родькин // *Молодёжь третьего тысячелетия*. – 2021. – С. 1087-1091.

23. Волкова, А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды / А.В. Волкова. – М.: ВШЭ, 2019.

24. Пат. RU 2237650 С1 Российская федерация. Способ выделения фенола и ацетофенона из продуктов производства фенола кумольным методом: № 2003101453/04: заявл. 20.01.2003: опубл. 10.10.2004 / А.С. Дыкман, А.В. Зиненков, Д.В. Фулмер; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Еврохим СПб-Трейдинг".

25. Якупова, Р.М. Пути усовершенствования технологии совместного получения фенола и ацетона / Р.М. Якупова, Т.Н. Качалова, И.Н. Гончарова // Сборник материалов XIX Международной научно-практической конференции. «Актуальные проблемы науки и образования в условиях современных вызовов»: сб. тез. докл. – Москва, 2023. – С. 257-263.

26. Dai, X. Microchannel process for phenol production via the cleavage of cumene hydroperoxide / X. Dai, W. Zhou, S. Yang, J. Qian, M. He, Q. Chen // Chemical Engineering Science. – 2019. – V. 199. – P. 398-404. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.01.031>.

27. Рамазанов, К.Р. Кумольная технология производства поликонденсационных мономеров (фенол и ацетон): проблемы, пути их решения и перспективы для Казахстана / К.Р. Рамазанов // Химия және технология сериясы. – 2016. – С. 87.

28. Иванова, А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение / А.С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, №. 4. – С. 446-446.

29. Бельская, О.Б. Оксид алюминия, полученный с использованием активированного алюминия, как носитель платиновых катализаторов / О.Б. Бельская, А.И. Низовский, Т.И. Гуляева, В.И. Бухтияров // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, №. 11. – С. 1602-1609.

30. Noyori, R. Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones / R. Noyori,

T. Ohkuma // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40, №. 1. – P. 40-73. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010105\)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010105)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5).

31. Виканова, К.В. Гидрирование ацетофенона при комнатной температуре и атмосферном давлении на Pt-содержащих катализаторах, нанесенных на восстанавливаемые оксиды / К.В. Виканова, Е.А. Редина, Г.И. Капустин, Н.А. Давшан, Л.М. Кустов // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93, №. 2. – С. 208-212.

32. Meille, V. Kinetics of α -methylstyrene hydrogenation on Pd/Al₂O₃ / V. Meille, C. de Bellefon, D. Schweich // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2002. – V. 41, №. 7. – P. 1711-1715. <https://doi.org/10.1021/ie010460g>.

33. Bassane, J.F.P. Role of Water and Kaolinite on the Conversion Rate and Reaction Pathways during Thermal Conversion of α -Methylstyrene at 400° C / J.F.P. Bassane, A. de Klerk // *Energy & Fuels*. – 2024. – V. 38, №. 11. – P. 9395-9413 <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00416>.

34. Bassane, J.F.P. Hydrothermal Treatment of Oilsands Bitumen Froth at 400° C: Influence of Minerals and Water on Hydrogen Transfer, Cracking, and Addition Reactions / J.F.P. Bassane, A. de Klerk // *Energy & Fuels*. – 2024. – V. 38, №. 2. – P. 1032-1046. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04425>.

35. Arakawa, Y. Brønsted Acid Catalysed Aerobic Reduction of Olefins by Diimide Generated In Situ from Hydrazine / Y. Arakawa, T. Kohda, K. Minagawa, Y. Imada // *SynOpen*. – 2017. – V. 1, №. 01. – P. 0011-0014. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588790>.

36. Magureanu, M. Engineering hydrogenation active sites on graphene oxide and N-doped graphene by plasma treatment / M. Magureanu, N.B. Mandache, C. Rizescu, C. Bucur, B. Cojocaru, I.C. Man, A. Primo, V.I. Parvulescu, H. Garcia // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – V. 287. – P. 119962. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119962>.

37. Jiang, L. Preparation of cordierite monolithic catalyst for α -methylstyrene hydrogenation in a rotating packed bed reactor / L. Jiang, G.W. Chu, Y.Z. Liu, W. Liu,

L-X. Wen, Y. Luo // *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. – 2020. – V. 150. – P. 107882. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107882>.

38. Du, P. Reactant Additive-Triggered Deactivation of Pd/ γ -Alumina-Catalyzed Hydrogenation Reactions. A Reactivity and Adsorption Study / P. Du, I. Melián-Cabrera, B. van der Linden, H. Jansma, J.A. Moulijn // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – V. 59, №. 40. – P. 17762-17768. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03238>.

39. Urbanczyk, D. Evaluation of porous catalytic membranes operated in pore-flow-through mode for hydrogenation of α -methylstyrene / D. Urbanczyk, R. Dittmeyer, A. Wolf, R. Warsitz, G. Fischer, I. Voigt // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – V. 5, №. 1. – P. 12-25. <https://doi.org/10.1002/apj.376>.

40. Bussard, A.G. Hydrogenation of α -methylstyrene in a piston-oscillating monolith reactor / A.G. Bussard, Y.G. Waghmare, K.M. Dooley, F.C. Knopf // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2008. – V. 47, №. 14. – P. 4623-4631. <https://doi.org/10.1021/ie701708w>.

41. Mukhi, P. Green Hydrogenation of C= C, C= O, and C= N Bonds in Water by Palladium-Tin Bimetallic Nanoparticles / P. Mukhi, M. Kumar Nayak, A. Mohanty, S. Roy // *ChemistrySelect*. – 2023. – V. 8, №. 42. – P. e202302508. <https://doi.org/10.1002/slct.202302508>.

42. Kreutzer, M. T. Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors / M.T. Kreutzer, P. Du, J.J. Heiszwolf, F. Kapteijn, J.A. Moulijn // *Chemical Engineering Science*. – 2001. – V. 56, №. 21-22. – P. 6015-6023. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00271-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00271-8).

43. Патент № 2211208 С2 Российская Федерация. Способ гидрирования альфа-метилстирола: № 2001127370/04: заявл. 08.10.2001: опубл. 27.08.2003 / Х.Э. Харлампики, Э.А. Каралин, Д.В. Ксенофонтов, Р.И. Измайлов, Н.П. Мирошкин, Г.П. Фафанов, В.Н. Кудряшов, В.Ф. Черевин, А.И. Маслов, Ю.С. Калашников; заявитель Казанское открытое акционерное общество «Органический синтез».

44. Patil, R.D. Generation of Hydrogen from Zero-Valent Iron and Water: Catalytic Transfer Hydrogenation of Olefins in Presence of Pd/C / R.D Patil, Y. Sasson // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – V. 4, №. 11. – P. 1258-1261. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201500292>.

45. Sabater, S. Catalyst enhancement and recyclability by immobilization of metal complexes onto graphene surface by noncovalent interactions / S. Sabater, J.A. Mata, E. Peris // *Acs Catalysis*. – 2014. – V. 4, №. 6. – P. 2038-2047. <https://doi.org/10.1021/cs5003959>.

46. Liu Y.Z. Monolithic catalysts with Pd deposited on a structured nickel foam packing / Y.Z. Liu, Y. Luo, G.W. Chu, J.F. Chen // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 273. – P. 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.017>.

47. Ma, C. Preparation of Pd/Al₂O₃/nickel microfoam catalysts by electrodeposition for hydrogenation in a micropacked bed reactor / C. Ma, X.N. Duan, J.B. Yin, L. Sang, J.S. Zhang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60, №. 45. – P. 16522-16532. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02985>.

48. Ma, C. Electrodeposition of activated carbon on Ni foam for monolithic catalysts and intensification of hydrogenation performance in a micropacked bed / C. Ma, W. Liu, F. Lou, C. Zhang, J. Zhang // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023. – V. 8, №. 5. – P. 1023-1031. <https://doi.org/10.1039/D2RE00470D>.

49. Ma, C. Preparation of highly effective Ni foam monolithic catalysts by electrolytic deposition for nitrobenzene hydrogenation in a micropacked bed / C. Ma, W. Liu, X.N. Duan, C.H. Zhang, L. Sang, J.S. Zhang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – V. 61, №. 30. – P. 11276-11287. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01349>.

50. Yang, F. Porous PdO-flower induced by nanomicrostructure on monolith with traditional immersion-pyrolysis technique for hydrogenation / F. Yang, D.S. Wang, Y.Z. Liu, G.W. Chu, Y. Luo, J.F. Chen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58, №. 32. – P. 14646-14654. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01876>.

51. Maksimov, A.F. Metal-polymer framework based on hyperbranched polyester polyphthalate and palladium (ii) ions: synthesis, structure, and physical and

catalytic properties / A.F. Maksimov, A.I. Vagapova, D.I. Yagudin, E.A. Karalin, G.A. Kuttyrev // *Russian Chemical Bulletin*. – 2024. – V. 73, №. 4. – P. 1052-1064.

52. Vagapova, A.I. Hyperbranched Polyester Polycarbamoyl Phosphonate Doped with Palladium (II) Ions for Catalytic Hydrogenation of α -Methylstyrene / A.I. Vagapova, A.F. Maksimov, D.I. Yagudin, E.A. Karalin, G.A. Kuttyrev // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2024. – V. 94, №. 1. – P. 118-128.

53. Vagapova, A. Hyperbranched polyester polybenzoylcarbamate doped with palladium ions and its catalytic activity in hydrogenation reaction / A. Vagapova, A. Maksimov, E. Karalin, G. Kuttyrev // *Discover Materials*. – 2025. – V. 5, №. 1. – P. 44.

54. Fukui, T. Model analysis of mass transfer in liquid films in a Taylor flow reactor for gas-liquid-solid three-phase reactions / T. Fukui, M. Yasuda, T. Horie // *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. – 2025. – V. 209. – P. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2025.110151>.

55. Pashkevych, V. P. Catalytic Properties of the Palladium (II) Coordination Polymer in the Reaction of C–C Coupling of Aromatic Halides and Boronic Acids / V. P. Pashkevych, A.S. Grymalyuk, I.Ye. Kotenko, A.V. Terebilenko, M.M. Kurmach, S.V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2024. – V. 60, №. 4. – P. 271-278. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09828-w>.

56. Duan, X. An automated flow platform for accurate determination of gas–liquid–solid reaction kinetics / X. Duan, J. Tu, A.R. Teixeira, L. Sang, K.F. Jensen, J. Zhang // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2020. – V. 5, №. 9. – P. 1751-1758. <https://doi.org/10.1039/D0RE00191K>.

57. Luo, R. pH-Responsive Pickering emulsion stabilized by polymer-coated silica nanoaggregates and applied to recyclable interfacial catalysis / R. Luo, J. Dong, Y. Luo // *RSC advances*. – 2020. – V. 10, №. 69. – P. 42423-42431. <https://doi.org/10.1039/d0ra07957j>.

58. Buil, M.L. Dehalogenation and hydrogenation of aromatic compounds catalyzed by nanoparticles generated from rhodium bis (imino) pyridine complexes /

M.L. Buil, M.A. Esteruelas, S. Niembro, M. Oliván, L. Orzechowski, C. Pelayo, A. Vallribera // *Organometallics*. – 2010. – V. 29, №. 19. – P. 4375-4383. <https://doi.org/10.1021/om1003072>.

59. Peters, B.B.C. Stereoselective Iridium-N, P-Catalyzed Double Hydrogenation of Conjugated Enones to Saturated Alcohols / B.B.C. Peters, J. Zheng, S. Krajangsri, Pher G. Andersson // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – V. 144, №. 19. – P. 8734-8740. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02422>.

60. Li, S. Hydrogenation Catalysis by Hydrogen Spillover on Platinum-Functionalized Heterogeneous Boronic Acid-Polyoxometalates / S. Li, Y. Ma, Y. Zhao, R. Liu, Y. Zhao, X. Dai, N. Ma, C. Streb, X. Chen // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – V. 62, №. 50. – P. e202314999. <https://doi.org/10.1002/anie.202314999>.

61. Koptug, I.V. NMR imaging of the distribution of the liquid phase in a catalyst pellet during α -methylstyrene evaporation accompanied by its vapor-phase hydrogenation / I.V. Koptug, A.V. Kulikov, A.A. Lysova, V.A. Kirillov, V.N. Parmon, R.Z. Sagdeev // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124, №. 33. – P. 9684-9685. <https://doi.org/10.1021/ja026713u>.

62. Chakraborty, U. A manganese nanosheet: new cluster topology and catalysis / U. Chakraborty, E. Reyes-Rodriguez, S. Demeshko, F. Meyer, A.J. von Wangelin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – V. 57, №. 18. – P. 4970-4975. <https://doi.org/10.1002/anie.201800079>.

63. Chakraborty, U. Synthesis and Reactivity of an Early-Transition-Metal Alkynyl Cubane Mn_4C_4 Cluster / U. Chakraborty, S. Demeshko, F. Meyer, A.J. von Wangelin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58, №. 11. – P. 3466-3470. <https://doi.org/10.1002/anie.201812529>.

64. Weber, S. Rethinking basic concepts—Hydrogenation of alkenes catalyzed by bench-stable alkyl Mn (I) complexes / S. Weber, B. Stöger, L.F. Veiros, K. Kirchner // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9, №. 11. – P. 9715-9720. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03963>.

65. Gieshoff, T.N. Alkene hydrogenations by soluble iron nanocluster catalysts / T.N. Gieshoff, U. Chakraborty, M. Villa, A.J. von Wangelin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – V. 56, №. 13. – P. 3585-3589. <https://doi.org/10.1002/anie.201612548>.
66. Gieshoff, T.N. Iron-catalyzed olefin hydrogenation at 1 bar H₂ with a FeCl₃–LiAlH₄ catalyst / T.N. Gieshoff, M. Villa, A. Welther, M. Plois, U. Chakraborty, R. Wolf, A.J. von Wangelin // *Green Chemistry*. – 2015. – V. 17, №. 3. – P. 1408-1413. <https://doi.org/10.1039/C4GC02368D>.
67. Büschelberger, P. Alkene metalates as hydrogenation catalysts / P. Büschelberger, D. Gärtner, E. Reyes-Rodriguez, F. Kreyenschmidt, K. Koszinowski, A.J. von Wangelin, R. Wolf // *Chemistry—A European Journal*. – 2017. – V. 23, №. 13. – P. 3139-3151. <https://doi.org/10.1002/chem.201605222>.
68. Gärtner, D. Heteroatom-Free Arene-Cobalt and Arene-Iron Catalysts for Hydrogenations / D. Gärtner, A. Welther, B.R. Rad, R. Wolf, A.J. von Wangelin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53, №. 14. – P. 3722-3726. <https://doi.org/10.1002/anie.201308967>.
69. Zhang, T. Metal–organic frameworks stabilize solution-inaccessible cobalt catalysts for highly efficient broad-scope organic transformations / T. Zhang, K. Manna, W. Lin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138, №. 9. – P. 3241-3249. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00849>.
70. Manna, K. Salicylaldimine-based metal–organic framework enabling highly active olefin hydrogenation with iron and cobalt catalysts / K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C.W. Abney, W. Lin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136, №. 38. – P. 13182-13185. <https://doi.org/10.1021/ja507947d>.
71. Fitzsimmons, M.C. Catalytic Hydrogenation of Terminal Alkenes by a (PPP) Pincer-Ligated Cobalt (II) Complex / M.C. Fitzsimmons, A. Yessengazin, G.P. Hatzis, J.E. Stevens, C.E. Moore, C.M. Thomas // *Organometallics*. – 2023. – V. 42, №. 13. – P. 1439-1443. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00170>.
72. Skrodzki, M. Transfer Hydrogenation of Vinyl Arenes and Aryl Acetylenes with Ammonia Borane Catalyzed by Schiff Base Cobalt (II) Complexes / M. Skrodzki,

M. Zaranek, G. Consiglio, P. Pawluć // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – V. 25, №. 8. – P. 4363. <https://doi.org/10.3390/ijms25084363>.

73. Mendelsohn, L.N. Visible-light-enhanced cobalt-catalyzed hydrogenation: switchable catalysis enabled by divergence between thermal and photochemical pathways / L.N. Mendelsohn, C.S. MacNeil, L. Tian, Y. Park, G.D. Scholes, P.J. Chirik // ACS Catalysis. – 2021. – V. 11, №. 3. – P. 1351-1360. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05136>.

74. Gawron, M. Counterion Effect in Cobaltate-Catalyzed Alkene Hydrogenation / M. Gawron, F. Gilch, D. Schmidhuber, J.A. Kelly, T.M.H. Downie, A.J. von Wangelin, J. Rehbein, R. Wolf // Angewandte Chemie. – 2024. – V. 136, №. 6. – P. e202315381. <https://doi.org/10.1002/ange.202315381>.

75. Wolffenbittel B.M.A. Influence of water on fast hydrogenation reactions with monolithic and slurry catalysts / B.M.A. Wolffenbittel, T.A. Nijhuis, A. Stankiewicz, J.A. Moulijn // Catalysis today. – 2001. – V. 69, №. 1-4. – P. 265-273. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00379-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00379-0).

76. Xue, M. Catalytic hydrogenation of olefins by a multifunctional molybdenum-sulfur complex / M. Xue, Z. Peng, K. Tao, J. Jia, D. Song, C.H. Tung, W. Wang // Nature Communications. – 2024. – V. 15, №. 1. – P. 797. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-45018-3>.

77. Zhou, M. J. Recent advances in reversible liquid organic hydrogen carrier systems: from hydrogen carriers to catalysts / M.J. Zhou, Y. Miao, Y. Gu, Y. Xie // Advanced Materials. – 2024. – V. 36, №. 37. – P. 2311355. <https://doi.org/10.1002/adma.202311355>.

78. Ramadhani, S. Advances in catalytic hydrogenation of liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) using high-purity and low-purity hydrogen / S. Ramadhani, Q.N. Dao, Y. Imanuel, M. Ridwan, H. Sohn, H. Jeong, K. Kim, C.W. Yoon, K.H. Song, Y. Kim // ChemCatChem. – 2024. – V. 16, №. 24. – P. e202401278. <https://doi.org/10.1002/cctc.202401278>.

79. Králik, M. Research and Developments of Heterogeneous Catalytic Technologies / M. Králik, P. Koóš, M. Markovič, P. Lopatka // *Molecules*. – 2025. – V.30, №.15. – P.3279. <https://doi.org/10.3390/molecules30153279>.

80. Seitz, A. Phosphate modification of Pd/Al₂O₃ enhances activity and stability in aromatic hydrogenation under CO-contaminated hydrogen / A. Seitz, Y. Sheng, I. Backes, P. Nathrath, D. Weber, T. Franken, R. Félix, A. Rillera, J. Frisch, M. Bär, T. Retzer, P. Schühle // *EES Catalysis*. – 2026. – V. 4, №. 1. – P. 118-133. DOI: 10.1039/D5EY00231A.

81. Zhang, Y. Rational Design of Catalyst Supports for CO₂ Hydrogenation to Light Olefins: Structural, Electronic, and Stabilization Strategies / Y. Zhang, Y. Ma, Y. Cao, J. Gao, C. Song // *Energy & Fuels*. – 2025. – V. 39, №. 38.– P. 18350-18375. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c03591>.

82. Pulido-Díaz, I.T. Biomass-derived substrate hydrogenation over rhodium nanoparticles supported on functionalized mesoporous silica / I.T. Pulido-Díaz, D. Martínez, K.P. Salas-Martin, B. Portales-Martínez, D. Agustin, A. Reina, I. Guerrero-Ríos // *Nanoscale*. – 2024. – V. 16, №. 48.– P. 22216-22229. DOI: 10.1039/D4NR02579B.

83. Carmona-Chávez, R. Silica-Grafted Isonicotinamide to Boost Catalytic Activity of Cobalt Nanoparticles in Hydrogenation and Reductive Amination Reactions / R. Carmona-Chávez, I.T. Pulido-Díaz, A. Rodríguez-Nava Mota, K.P. Salas-Martin, B. Portales-Martínez, I. Guerrero-Ríos, A. Reina // *ChemCatChem*. – 2024. – V. 16, №. 19.– P. e202400857. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400857>.

84. Liu, L. Copper nanoparticles stabilized by adjacent methyl groups on silica for durable catalysts / L. Liu, J. Lu, M. Liu, H. Wang, J. Zhang, G. Xu, & L. Wang // *CCS Chemistry*. – 2026. – V. 8, №. 1.– P. 407-418. <https://doi.org/10.31635/ccschem.025.202505638>.

85. Nunnari, C. Micro-and Mesoporous Silica-Based Materials as Support Catalysts in Reforming Reactions / C. Nunnari, A. Fotia, A. Malara, A. Macario, P. Frontera // *Catalysts*. – 2026. – V. 16, №. 3.– P. 218. <https://doi.org/10.3390/catal16030218>.

86. Muratsugu, S. Tuning the structure and catalytic activity of Ru nanoparticle catalysts by single 3d transition-metal atoms in Ru 12–metalloporphyrin precursors / S. Muratsugu, A. Yamaguchi, G. Yokota, T. Maeno, M. Tada // *Chemical communications*. – 2018. – V. 54, №. 38. – P. 4842-4845. <https://doi.org/10.1039/C7CC09862F>.

87. Chen, Q. Selective hydrogenation of aromatic ketone over Pt@ Y zeolite through restricted adsorption conformation of reactants by zeolitic micropores / Q. Chen, H. Kang, X. Liu, K. Jiang, Y. Bi, Y. Zhou, M. Wang, M. Zhang, L. Liu, E. Xing // *ChemCatChem*. – 2020. – V. 12, №. 7. – P. 1948-1952. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902302>.

88. Li, Z. Stabilizing Pd/In₂O₃ on zeolite silicalite-1: a route to durable and selective CO₂ hydrogenation to methanol / Z. Li, J. Guo, H. Liu, D. Huhe, Z. Wang // *Catalysis Science & Technology*. – 2026. <https://doi.org/10.1039/D5CY01539A>.

89. Yao, X. Ultrafast and continuous synthesis of an aluminophosphate type zeolite in microchannel and the hydrogenation of α -pinene / X. Yao, X. Yang, Q. Deng, P. Sun, L. Sang // *Next Materials*. – 2024. – V. 4. – P. 100122. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100122>.

90. Xu, Y. Using Pore Window Size to Control Selectivity for Acetylene Hydrogenation on Pd@LTA Zeolite Catalysts / Y. Xu, H. Pham, A.K. Datye, A. Holewinski, J.W. Medlin // *ACS Catalysis*. – 2025. – V. 15, №. 15. – P. 12816-12821. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c02994>.

91. Vosmerikov, A.A. Исследование влияния щелочной обработки и модифицирования цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды / A.A. Vosmerikov, L.N. Vosmerikova, A.V. Vosmerikov // *Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология»*. – 2024. – Т. 67, №. 8. – С. 50-58. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246708.11t>.

92. Liu, Z. Breaking the stability limit of zeolite-based alkane dehydrogenation catalysts / Z. Liu, A. Zheng // *Green Carbon*. – 2024. – V. 2, №. 4. – P. 389–391. <https://doi.org/10.1016/j.greenca.2024.07.006>.

93. Prekob, Á. Hydrogenation of benzophenone by carbon-supported Pd catalysts / Á. Prekob, L. Vanyorek, Z. Fejes // *Materials Today Chemistry*. – 2021. – V. 19. – P. 100409. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100409>.
94. Hammi, N. Cu nanoparticles embedded on reticular chitosan-derived N-doped carbon: Application to the catalytic hydrogenation of alkenes, alkynes and N-heteroarenes / N. Hammi, S. Chen, C. Michon, S. Royer, A.E. Kadib // *Molecular Catalysis*. – 2022. – V. 519. – P. 112104. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112104>.
95. Dwivedi, A.D. Catalytic hydrogenation of arenes in water over in situ generated ruthenium nanoparticles immobilized on carbon / A.D. Dwivedi, R.K. Rai, K. Gupta, S.K. Singh // *ChemCatChem*. – 2017. – V. 9, №. 11. – P. 1930-1938. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700056>.
96. Chen, S. Chitosan-derived N-doped carbon supported Pd nanoparticles for the selective hydrogenation of nitroarenes / S. Chen, N. Hammi, C. Michon, A.E. Kadib, S. Royer // *Catalysis Communications*. – 2021. – V. 153. – P. 106306. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106306>.
97. Leal Villarroel, E.A. Toward decorrelation of surface oxygen groups from metal dispersion effects in Pd/C hydrogenation catalysts / E.A. Leal Villarroel, C. Marcelot, C.C. Torres, K. Soulantica, C.H. Campos, P. Serp // *Catalysis Science & Technology*. – 2025. – V. 15. – P. 2034-2048. <https://doi.org/10.1039/D4CY01562B>.
98. He, W. Development of highly efficient and sulfur-tolerant metal catalysts via carbon layer encapsulation for nitro-compound hydrogenation / W. He, Y. Li, L. Wu, S. Dong, H. Su, H. Tang, X. Li, C. Lu // *Carbon*. – 2026. – V. 247. – P. 121065. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.121065>.
99. Korampattu, L. Chitosan-derived carbon supported ruthenium catalyst for efficient hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone / L. Korampattu, P.L. Dhepe // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2025. – V. 9, №. 21. – P. 5921-5930. <https://doi.org/10.1039/d5se00988j>.
100. He, W. Development of highly efficient and sulfur-tolerant metal catalysts via carbon layer encapsulation for nitro-compound hydrogenation / W. He, Y. Li, L. Wu,

S. Dong, H. Su, H. Tang, X. Li, C. Lu // *Carbon*. – 2026. – V. 247. – P. 121065. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.121065>.

101. Schrader, I. Functionalization of platinum nanoparticles with L-proline: simultaneous enhancements of catalytic activity and selectivity / I. Schrader, J. Warneke, J. Backenköhler, S. Kunz // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137, №. 2. – P. 905-912. <https://doi.org/10.1021/ja511349p>.

102. Prins, R. On the structure of γ -Al₂O₃ / R. Prins // *Journal of Catalysis*. – 2020. – V. 392. – P. 336-346. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.010>.

103. Иванова, А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение / А.С. Иванова // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т. 53, №. 4. – С. 446-446.

104. Hütner, J.I. Stoichiometric reconstruction of the Al₂O₃ (0001) surface / J.I. Hütner, A. Conti, D. Kugler, F. Mittendorfer, G. Kresse, M. Schmid, U. Diebold, J. Balajka // *Science*. – 2024. – V. 385, №. 6714. – P. 1241-1244. DOI: 10.1126/science.adq4744.

105. Zhang, Z. Mesostructured forms of γ -Al₂O₃ / Z. Zhang, R.W. Hicks, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124, №. 8. – P. 1592-1593. <https://doi.org/10.1021/ja016974o>.

106. Samain, L. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃ / L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.K. Seo, F.J. Garcia-Garcia, U. Häussermann // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 217. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004>.

107. Martinez, J.S. MOF-Derived PdCo and PdMn Systems as Versatile Catalysts in Alkyne Semihydrogenation / J.S. Martinez, L. Carpisassi, G. Egea, J. Mazarío, C.W. Lopes, P. Oña-Burgos // *ACS Catalysis*. – 2025. – V. 15, № 9. – P. 7263-7282. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c07149>.

108. Hicks, K.E. Zr₆O₈ node-catalyzed butene hydrogenation and isomerization in the metal-organic framework NU-1000 / K.E. Hicks, A.S. Rosen, Z.H. Syed, R.Q. Snurr, O.K. Farha, J.M. Notestein // *ACS Catalysis*. – 2020. – V. 10, № 24. – P. 14959–14970.

109. Almeida, L.D. Ruthenium-Picolylamine-Incorporated Mixed-Linker MOFs: Highly Active Heterogeneous Catalysts for Olefin and Aldehyde Hydrogenation / L.D. Almeida, W.H. Anbari, X. Gong, D. Poloneeva, M. Meijerink, J.L. Cerillo, L. Garzon-Tovar, J. Gascon // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2023. – DOI: 10.1021/acsami.3c14808.

110. Xu, X. Microenvironment modulation around frustrated Lewis pairs in Ce-based metal-organic frameworks for efficient catalytic hydrogenation / X. Xu, Z. Xi, H. Gao, D. Zhao, Z. Liu, T. Ban, J. Wang, S. Zhao, G. Wang // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2025. – V. 75. – P. 59–72. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(25\)64695-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(25)64695-X).

111. Lin, X. One-pot Construction of Metal Nanoparticles Loaded COF Catalysts for Aqueous Hydrogenation Reactions / X. Lin, X. Ma, Y. He, S. Li, W. Chen, L. Li // *Chemistry – A European Journal*. – 2024. – V. 30, № 11. – P. e202303505. <https://doi.org/10.1002/chem.202303505>.

112. Zhang, Y. Metal-Free Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of Olefins Promoted by Chiral Frustrated Lewis Pair Framework / Y. Zhang, J. Guo, P. VanNatta, Y. Jiang, J. Phipps, R. Roknuzzaman, H. Rabaâ, K. Tan, T. AlShahrani, S. Ma // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – V. 146, № 1. – P. 979-987. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c11607>.

113. Sikora, E. Fine-tuning the catalytic activity by applying nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst supports for the hydrogenation of olefins / E. Sikora, A. Kiss, Z.H. Göndör, P. Pekker, F. Kristaly, M. Szöri, A. Rágyanszki, B. Viskolcz, B. Fiser, L. Vanyorek // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – V. 129, № 1. – P. 95-106. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01705-7>.

114. Shaikh, M.N. Pd nanoparticles on green support as dip-catalyst: a facile transfer hydrogenation of olefins and N-heteroarenes in water / M.N. Shaikh // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9, № 48. – P. 28199-28206. <https://doi.org/10.1039/C9RA06285H>.

115. Kulikov, L. Palladium Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks, Modified with Ethanolamino-Groups, for Hydrogenation of Alkynes, Alkenes and Dienes / L. Kulikov, M. Kalinina, D. Makeeva, A. Maximov, Y. Kardasheva, M. Terenina,

E. Karakhanov // *Catalysts*. – 2020. – V. 10, № 10. – P. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>.

116. Yun, S. Crosslinked "poisonous" polymer: Thermochemically stable catalyst support for tuning chemoselectivity / S. Yun, S. Lee, H. Kim, J. Kim, J. Lee // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6, № 4. – P. 2457-2462. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02613>.

117. Park, Y. Unique Possibilities of Dynamic Metal–Polymer Interactions in Selective Hydrogenation / Y. Park, K. Hyun, S. Yun, M. Choi // *ChemCatChem*. – 2024. – V. 16, № 6. – P. e202301378. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301378>.

118. Thiel, T.A. Photocatalytic hydrogenation of acetophenone on a titanium dioxide cellulose film / T.A. Thiel, K. Obata, F.F. Abdi, R. van de Krol, R. Schomäcker, M. Schwarze // *RSC advances*. – 2022. – V. 12, № 12. – P. 7055-7065. <https://doi.org/10.1039/D1RA09294D>.

119. Osako, T. Chemoselective continuous-flow hydrogenation of aldehydes catalyzed by platinum nanoparticles dispersed in an amphiphilic resin / T. Osako, K. Torii, S. Hirata, Y. Uozumi // *ACS Catalysis*. – 2017. – V. 7, № 10. – P. 7371-7377. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02604>.

120. Duraczyńska, D. Solvent and substituent effects in hydrogenation of aromatic ketones over Ru/polymer catalyst under very mild conditions / D. Duraczyńska, E.M. Serwicka, A. Drelinkiewicz, R.P. Socha, M. Zimowska, L. Lityńska-Dobrzyńska, A. Bukowska // *Molecular Catalysis*. – 2019. – V. 470. – P. 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.04.003>.

121. Bai, G. A NiPdB-PEG (800) Amorphous Alloy Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of Electron-Deficient Aromatic Substrates / G. Bai, Z. Zhao, H. Dong, L. Niu, Y. Wang, Q. Chen // *ChemCatChem*. – 2014. – V. 6, № 2. – P. 655-662. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300865>.

122. Maksimov, A. Advances in hyperbranched polymer chemistry / A. Maksimov, B. Yarullin, Kh. Kharlampidi, G. Kuttyrev // *Iranian Polymer Journal*. – 2024. – V. 34, № 3. – P. 433–452. DOI: 10.1007/s13726-024-01379-6.

123. Кутырев, Г.А. Сверхразветвленные полимеры: монография / Г.А. Кутырев, А.Ф. Максимов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2023 – 184 с. ISBN 978-5-7882-3376-5.

124. Караханов, Э.А. Наночастицы палладия на дендример-содержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов / Э.А. Караханов, А.Л. Максимов, А.В. Золотухина, С.В. Кардашев, Т.Ю. Филиппова // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 5. – С. 323-323.

125. Karakhanov, E. Heterogeneous dendrimer-based catalysts / E. Karakhanov, A. Maximov, A. Zolotukhina // Polymers. – 2022. – Т. 14, № 5. – С. 981. <https://doi.org/10.3390/polym14050981>.

126. Захарян, Е.М. Катализаторы гидрирования фенола и дигидроксibenзолов на основе полиамидных дендримеров и наночастиц родия / Е.М. Захарян, Г. Ма, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов, З.Д. Воронина // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 422-422.

127. Yang, Y. Engineering dendrimer-templated, metal–organic framework-confined zero-valent, transition-metal catalysts / Y. Yang, H. Noh, Q. Ma, R. Wang, Z. Chen, N.M. Schweitzer, J. Liu, K.W. Chapman, J.T. Hupp // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – V. 13, № 30. – P. 36232-36239. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11541>.

128. Kulikov, L. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks, modified with ethanolamino-groups, for hydrogenation of alkynes, alkenes and dienes / L. Kulikov, M. Kalinina, D. Makeeva, A. Maximov, Y. Kardasheva, M. Terenina, E. Karakhanov // Catalysts. – 2020. – V. 10, № 10. – P. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>.

129. Maximov, A.L. Selective Levulinic Acid Hydrogenation in Presence of Hybrid Dendrimer-Based Catalysts. Part II: Bimetallic / A.L. Maximov, A.V. Zolotukhina, A.A. Mamedli, S. Tairova, E.A. Karakanov // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2025. – V. 226, № 4. – P. 2400194. <https://doi.org/10.1002/macp.202400194>.

130. Юзик-Климова, Е.Ю. Синтез и исследование магнитоотделяемых катализаторов на основе полифениленпиридиновых дендронов и дендримеров: дис. ...канд. хим. наук / Е.Ю. Юзик-Климова. – ИНЭОС РАН, 2015. – 180 с.

131. Чамкина, Е.С. Синтез и свойства новых пиридинсодержащих сверхразветвленных полимеров и магнитоотделяемых катализаторов на их основе: дис. ...канд. хим. наук / Е.С. Чамкина. – Москва, 2022. – 126 с.

132. Sorokina, S.A. Ru@ hyperbranched polymer for hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone: The role of the catalyst support / S. A. Sorokina, S.P. Mikhailov, N.V. Kuchkina, A.V. Bykov, A.L. Vasiliev, M.G. Ezernitskaya, A.L. Golovin, L.Zh. Nikoshvili, M.G. Sulman, Z.B Shifrina // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23, № 2. – P. 799. <https://doi.org/10.3390/ijms23020799>.

133. Kuchkina, N. Polymer supported Ru nanoparticles for highly selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone: Does the polymer affect the catalytic performance? / N. Kuchkina, S. Sorokina, M. Grigoriev, M. Sulman, A. Bykov, S. Shinde, Z. Shifrina, B. Bhanage // Journal of Nanoparticle Research. – 2024. – V. 26, № 2. – P. 38.

134. Sorokina, S.A. Ni Nanoparticles Stabilized by Hyperbranched Polymer: Does the Architecture of the Polymer Affect the Nanoparticle Characteristics and Their Performance in Catalysis? / S.A. Sorokina, N.V. Kuchkina, M.G. Ezernitskaya, A.V. Bykov, A.L. Vasiliev, N.N. Efimov, Z.B. Shifrina // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23, № 22. – P. 13874. <https://doi.org/10.3390/ijms232213874>.

135. Zhang, M. Iridium nanoparticles confined within partially carbonized hyperbranched polymers for selective hydrogenation of nitroarenes at room temperature / M. Zhang, Q. Zhang, Y. Lu, Y. Zhao, D. Zhang, T. Huang // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – V. 4, № 12. – P. 13995-14003. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03315>.

136. Papavasiliou, A. A hyperbranched polymer synthetic strategy for the efficient fixation of metal species within nanoporous structures: Application in

automotive catalysis / A. Papavasiliou, E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, Z. Sideratou, N. Boukos, E. Poulakis, C.J. Philippopoulos, A. Glisenti, T. Van Everbroeck, P. Cool, F.K. Katsaros // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 421. – P. 129496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129496>.

137. Shi, Y. Catalyst system for hydrogenation catalysis based on multiarm hyperbranched polymer templated metal (Au, Pt, Pd, Cu) nanoparticles / Y. Shi, L. Liu, F. Zhang, M. Niu, Y. Zhao, Y. Fan, Y. Liang, M. Liu, Zh. Zhang, J. Wang // *Polymers*. – 2017. – V. 9, № 9. – P. 459. <https://doi.org/10.3390/polym9090459>.

138. Sorokina, S.A. Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol over Complex In/Co Catalysts: Effect of Polymer Frame / S.A. Sorokina, N.V. Kuchkina, S.P. Mikhailov, A.V. Mikhilchenko, A.V. Bykov, V.Y. Doluda, L.M. Bronstein, Z.B. Shifrina // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13, № 23. – P. 2996.

139. Kuchkina, N.V. Functional Nanocomposites Based on Metal Oxides and Hyperbranched Polymer for the Synthesis of Methanol from CO₂ / N.V. Kuchkina, M.E. Grigoriev, S.A. Sorokina, A.V. Mihalchenko, V.Y. Doluda, A.K. Ratnikov, A.L. Vasiliev, A.V. Bykov, V.G. Matveeva, Z.B. Shifrina // *ИНЭОС OPEN*. – 2023. – V. 5, № 2. – P. 51-57. DOI: 10.32931/io2210a.

140. Мироненко, Р.М. Технический углерод как носитель в палладиевых катализаторах гидрирования органических соединений / Р.М. Мироненко, О.Б. Бельская, В.А. Лихолобов // *Химия твердого топлива*. – 2020. – №. 6. – С. 23-28. <https://doi.org/10.31857/S0023117720060080>.

141. Симонов, П.А. Получение сульфата гидроксиламина гидрированием NO на катализаторах Pt/Графит: III. Функционализация поверхности носителя и формирование активного компонента в ходе синтеза катализаторов / П.А. Симонов, А.Н. Бобровская, В.А. Бобрин, Р.И. Квон, А.В. Бухтияров, Н.А. Рудина, А.В. Романенко // *Катализ в промышленности*. – 2024. – Т. 24, №. 1. – С. 44-59. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2024-1-44-59>.

142. Горюнова, В.Д. Гидрирование ацетофенона с переносом водорода на родиевом катализаторе / В.Д. Горюнова, Л.О. Ниндакова // *Велес*. – 2020. – №. 9. – С. 103-110.

143. Mehrabadi, B.A.T. A review of preparation methods for supported metal catalysts / B.A.T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R.D. White, J.R. Regalbuto // *Advances in catalysis*. – 2017. – V. 61. – P. 1-35. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>.

144. Campanati, M. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts / M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari // *Catalysis today*. – 2003. – V. 77, №. 4. – P. 299-314. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9).

145. Munnik, P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts / P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong // *Chemical reviews*. – 2015. – V. 115, №. 14. – P. 6687-6718. <https://doi.org/10.1021/cr500486u>.

146. Агафонов, Ю.А. Влияние условий приготовления катализаторов $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ на их эффективность в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 / Ю.А. Агафонов, Н.А. Гайдай, А.Л. Лапидус // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2014. – №. 2. – С. 381-381.

147. Ахметгареева, М.В. Оксид алюминия как эффективный адсорбент и носитель катализатора гидроочистки / М.В. Ахметгареева, Н.Р. Файзуллина // *Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции «Кооперация науки и общества как инструмент»: сб. тез. докл.* – Стерлитамак: АМИ, 2023. – С. 146.

148. Максимов, А.Ф. Дивергентный синтез и структура дендримера аминоэтиленкарбоната / А.Ф. Максимов, Б.Р. Яруллин, Х.Э. Харлампи, М.П. Кутырева, Г.А. Кутырев // *Вестник технологического университета*. – 2024. – Т. 27, №. 3. – С. 41-46. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2024_27_3_41.

149. Maksimov, A.F. Hyperbranched polyaminoethylene carbonates of the second and third generations and their copper(II) complexes: synthesis, structure and properties / A.F. Maksimov, B.R. Yarullin, Kh.E. Kharlampidi, M.P. Kutyreva, G.A. Kutyrev // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2025. – V. 95, №. 7. – P. 1870-1881. DOI: 10.1134/S1070363225603199.

150. ГОСТ 8.736—2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения: нац. стандарт

Российской Федерации: утвержден и введен в действие приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 13 дек. 2011 г. №1045-ст: введен впервые: переиздание: 2019 март. Москва: Стандартинформ, 2019. – 26 с. (Государственная система обеспечения единства измерений).

151. Yanagisawa, C. Activated-Carbon-Supported Clusters Consisting of Four Planarly Arranged Palladium Atoms as Highly Active and Alkene-Selective Hydrogenation Catalysts / C. Yanagisawa, R. Miyauchi, R. Nishiura, Y. Wada, S. Yamazoe, A. Tahara, Y. Sunada // ACS Catalysis. – 2025. – V. 15, № 13. – P. 11784-11793. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c00339>.

152. Zhang, T. Preparation of Pd/Al₂O₃@silicalite-1 core-shell beads and their application to hydrogenation reactions / T. Zhang, Z.Q. Zhang, L. Lin, S. Li, X.J. Yan, H.O. Liu, X.F. Zhang // Chemical Papers. – 2015. – V. 69, № 8. – P. 1098-1105. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0181>.

153. Kumar, R. Heterogeneous Bismuth Nanocatalyst for Selective Hydrogenation of Alkenes / R. Kumar, M. Yadav, A. Rana, B. Singh, Y.S. Meena, D. Tripathi, R. Kumar, A. Narani, G. Naik // ACS Omega. – 2025. – V. 10, № 9. – P. 8765-8774. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10099>.

154. Zheng, X. Improving Catalytic Enantioselectivity of Hydrogenation through Swelling-Induced Molecular Tension in Polymer Networks / X. Zheng, C. Duan, R.A. Widenhoefer, S.L. Craig // Journal of the American Chemical Society. – 2025. – V. 147, № 34. – P. 31085-31090. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c09442>.

155. Park, Y. Tailoring a Dynamic Metal–Polymer Interaction to Improve Catalyst Selectivity and Longevity in Hydrogenation / Y. Park, K. Hyun, S. Yun, M. Choi // ChemCatChem. – 2024. – V. 16, № 6. – P. e202301378. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301378>.

156. Захарян, Е.М. Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе ПАММ дендримеров и наночастиц палладия и родия: дис. ...канд. хим. наук / Е.М. Захарян. – Москва, 2015. – 148 с.

157. Kurniasih, I.N. Dendritic nanocarriers based on hyperbranched polymers / I.N. Kurniasih, J. Keilitz, R. Haag // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. – 44, №12. – P. 4145-4164. DOI: 10.1039/C4CS00333K.

158. Niu, Y. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles / Y. Niu, L.K. Yeung, R.M. Crooks // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123, №. 28. – P. 6840-6846. <https://doi.org/10.1021/ja010569s>.

159. Karakhanov, E.A. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles, Immobilized in Silica Pores, as Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Compounds / E.A. Karakhanov, A.L. Maximov, A.V. Zolotukhina, Y.S. Kardasheva, M.V. Terenina // *ChemistryOpen*. – 2019. – V. 8, №. 3. – P. 358-381. <https://doi.org/10.1002/open.201800280>.

160. Astruc, D. Dendritic Catalysts and Dendrimers in Catalysis / D. Astruc, F. Chardac // *Chemical Reviews*. – 2001. – V. 101, №. 9. – P. 2991-3024. <https://doi.org/10.1021/cr010323t>.

161. Maksimov, A. Synthesis, structural characterization, complexation, and tanning properties of oligohydroxyethylaminoethyl carbonate dendrimer / A. Maksimov, K. Maksimova, I. Latfullin, A. Ostrovskaya, G. Kutyrev // *Journal of Polymer Research*. – 2025. – V. 32, № 11. – P. 1–13. DOI: 10.1007/s10965-025-04646-z.

162. Maksimov, A.F. New adsorbent based on zeolite modified with hyperbranched polyesterpolybenzoylthiocarbamate / A.F. Maksimov, G.A. Kutyrev, A.A. Zhukova, D.A. Kudryashova, M.P. Kutyreva // *Russian Chemical Bulletin*. – 2021. – V. 70, № 4. – P. 672-676. DOI: 10.1007/s11172-021-3135-1.

163. Maksimov, A. Hybrid Adsorbent Based on Zeolite NaX Modified with Hyperbranched Polyester Poly(N-benzoylthiocarbamate) / A. Maksimov, A. Vagapova, M. Kutyreva, G. Kutyrev // *Macromolecular Research*. – 2021. – V. 30. – P. 26-36. DOI: 10.1007/s13233-022-0002-3.

164. Akiri, S.O. Comparative Study of Homogeneous and Silica Immobilized N^N and N^O Palladium(II) Complexes as Catalysts for Hydrogenation of Alkenes, Alkynes and Functionalized Benzenes / S.O. Akiri, N.L. Ngcobo, S.O. Ojwach //

Catalysis Letters. – 2020. – V. 150, № 10. – P. 2850-2862.
<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03192-1>.

165. Turan, N. Preparation and spectroscopic studies of Fe(II), Ru(II), Pd(II) and Zn(II) complexes of Schiff base containing terephthalaldehyde and their transfer hydrogenation and Suzuki-Miyaura coupling reaction / N. Turan // *Open Chemistry*. – 2019. – V. 17, № 1. – P. 990-1000. <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0074>.

166. Niakan, M. A covalently anchored Pd (II)-Schiff base complex over a modified surface of mesoporous silica SBA-16: an efficient and reusable catalyst for the Heck-Mizoroki coupling reaction in water / M. Niakan, Z. Asadi, M. Masteri-Farahani // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – V. 551. – P. 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.066>.

167. Кучкина, Н.В. Катализаторы на основе сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров и наночастиц палладия для реакции Сузуки-Мияура / Н.В. Кучкина, М. Раджадураи, М. Пал, С. Басавени, С.А. Сорокина, И.Ю. Краснова, Е.С. Серкова, З.Б. Шифрина // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2018. – №. 6. – С. 1035-1040.

168. Veisz, B. Palladium-platinum powder catalysts manufactured by colloid synthesis: I. Preparation and characterization / B. Veisz, L. Tóth, D. Teschner, Z. Paál, N. Györfy, U. Wild, R. Schlögl // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 238, № 1-2. – P. 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.04.064>.

169. Kim, D.J. A Highly Stable and Magnetically Recyclable Nanocatalyst System: Mesoporous Silica Spheres Embedded with FeCo/Graphitic Shell Magnetic Nanoparticles and Pt Nanocatalysts / D.J. Kim, Y. Li, Y.J. Kim, N.H. Hur, W.S. Seo // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2015. – V. 10, № 12. – P. 2755-2761. <https://doi.org/10.1002/asia.201500773>.

170. Campos, C.H. Rhodium(I) diphenylphosphine complexes supported on porous organic polymers as efficient and recyclable catalysts for alkene hydrogenation / C.H. Campos, J.B. Belmar, S.E. Jeria, B.F. Urbano, C.C. Torres, J.B. Alderete // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7, № 6. – P. 3398-3407. <https://doi.org/10.1039/c6ra26104c>.

171. Karalin, E.A. Study of the Equilibrium of Heterophase Reactions in the Gas–Liquid System Using Hydrogenation of the Carbonyl Group in Ketones / E.A. Karalin, G.G. Elimanova, A.V. Oparkin, A.S. Krupin, Kh.E. Kharlampidi // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – V. 95, №. 9. – P. 1354-1363. <https://doi.org/10.1134/S1070427222090105>.

172. Linstrom, P.J. The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet / P.J. Linstrom, W.G. Mallard // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2001. – V. 46, №. 5. – P. 1059-1063. <https://doi.org/10.1021/je000236i>.

173. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей: справочник / Н.Б. Варгафтик – Москва: Наука, 1972. – 720 с.

174. Maksimov, A.F. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of α -Methylstyrene / A.F. Maksimov, N.H. Mukhametova, Kh.E. Kharlampidi, G.A. Kutyrév // Kinetics and Catalysis. – 2026. DOI: 10.1134/S002315842560097X.

175. Мухаметова, Н.Х. Синтез, изучение структуры и каталитических свойств комплекса Pd (II) на платформе дендримера аминоксиденкарбоната и подложке γ -оксида алюминия / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Б.Р. Яруллин, М.А. Бочков, Г.А. Кутырев, Э.А. Каралин, Х.Э. Харлампи́ди // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №. 7. – С. 33-38. DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_7_33.

176. Mukhametova, N.H. Novel Hybrid Palladium Catalysts on Substrates of γ -Aluminum Oxide and Hyperbranched Polyaminoethylene Carbonates of the Second and Third Generations / N.H. Mukhametova, A.F. Maksimov, M.A. Bochkov, G.A. Kutyrév, E.A. Karalin, Kh.E. Kharlampidi // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2025. – V. 98, №. 4. – P. 176–183. DOI: 10.1134/S1070427225040020.

177. Яруллин Б.Р. Синтез и строение гиперразветвленного полиаминокарбоната третьей генерации / Б.Р. Яруллин, Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Х.Э. Харлампи́ди, Г.А. Кутырев // I-я Международная научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Передовые инженерные школы: материалы, технологии, конструкции»: сб. тез. докл. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2024. – С. 381-382.

178. Мухаметова, Н.Х. Комплекс палладия (II) на основе оксида алюминия и гиперразветвленного аминоэтиленкарбоната третьей генерации / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампики // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий»: сб. тез. докл. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 413-414.

179. Мухаметова, Н.Х. Палладиевый катализатор на подложке оксида алюминия и дендримера аминоэтиленкарбоната / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампики // II Международная научно-практическая конференция «Время науки: актуальные вопросы, достижения и инновации»: сб. тез. докл. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2024. – С. 9-12.

180. Мухаметова, Н.Х. Полимер-неорганический палладиевый катализатор гидрирования α -метилстирола до кумола / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампики // LXII Международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology»: сб. тез. докл. – Москва: Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2024. – С. 17-18.

181. Мухаметова, Н.Х. Палладиевый катализатор на основе γ -оксида алюминия и гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампики // LXIII Международной научно-практической конференции «Российская наука в современном мире»: сб. тез. докл. – Москва: Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2024. – С. 28-29.

182. Мухаметова, Н.Х. Палладиевые катализаторы на подложках оксида алюминия и дендримера аминоэтиленкарбоната, гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г. А. Кутырев, Х. Э. Харлампики // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы науки о полимерах»: сб. тез. докл. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2025. – С. 165-166.

183. Мухаметова, Н.Х. Гибридный композит на основе γ -оксида алюминия и гиперразветвленного полиаминоэтиленкарбоната второй генерации, допированный ионами палладия / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампици // Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы развития научных исследований: теоретический и практический взгляд»: сб. тез. докл. – Уфа: Научно-издательский центр «АЭТЕРНА», 2025. – С. 5-6.

184. Мухаметова, Н.Х. Синтез палладиевого катализатора на основе γ -оксид алюминия и аминоэтиленкарбонатного дендримера / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампици // LXXI Международная научно-практическая конференция «Advances in Science and Technology»: сб. тез. докл. – Москва: Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2025. – С. 35-36.