

На правах рукописи

Мухаф

Мухаметова Наиля Хайдаровна

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

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Харлампици Харлампи Эвклидович
Официальные оппоненты:	Хурсан Сергей Леонидович , доктор химических наук, профессор, Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химической физики; Бурилов Владимир Александрович , доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», профессор кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова.
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва.

Защита диссертации состоится 3 июля 2026 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ» <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=586160>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.03. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень (с указанием шифра и наименования научной специальности), ученое звание, должность с указанием структурного подразделения, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, почтовый адрес (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан « »

2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03
кандидат химических наук, доцент



Н.М. Нуруллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 дигидроксibenзолов, 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 Fe_3O_4 или $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, 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 ПАМАМ 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. 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 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 ($S_{\text{ВЕТ}} 150 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} 0,24-0,26 \text{ см}^3/\text{г}$) и зависят от генерации дендритных соединений. В случае олигомера первой генерации и полимера второй генерации удельная поверхность составляет $\sim 2-4 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $\sim 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, в случае полимера третьей генерации $\sim 77 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,15-0,17 \text{ см}^3/\text{г}$ 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 $\sim 3-4$ 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 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 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 ссылки 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

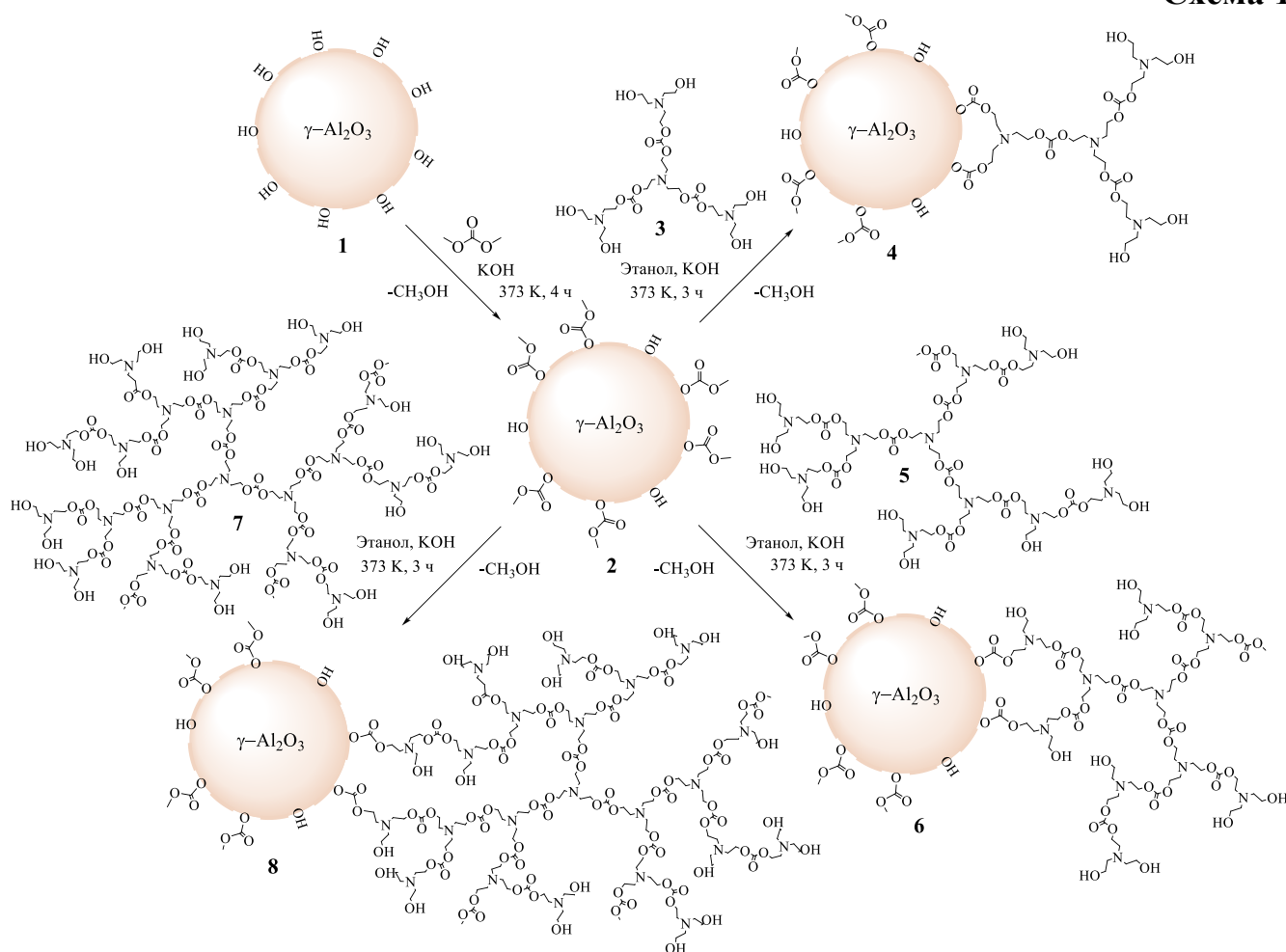
Разработка катализаторов гидрирования алкенов требует преодоления ограничений классического катализатора Pd/ γ -Al₂O₃, который страдает от неконтролируемой агломерации, полидисперсности частиц, слабого взаимодействия с реагентами, вымывания активных центров, необходимости проведения процессов в умеренных условиях, а также низкой селективности. 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 [1]. Гибридные носители на основе дендритных полимеров и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ устраняют недостатки традиционных систем благодаря трем ключевым преимуществам: дендритные полимеры служат молекулярными шаблонами для точного контроля размера наночастиц палладия, их стерические барьеры позволяют регулировать доступ субстрата и настраивать селективность по размеру и геометрии молекул алкенов, а $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает термомеханическую стабильность, предотвращает набухание полимерной фазы и облегчает отделение катализатора от реакционной смеси. Дендритные полимеры – это полимеры с древовидной, высокоразветвленной структурой, к которым относятся дендримеры, гиперразветвленные полимеры, дендроны, дендриграфты и другие подобные архитектуры [2]. 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.

1 Синтез и строение гибридных носителей

Комплексы Pd(II) на основе дендритных аминоэтиленкарбонатов различных генераций на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезированы в три этапа. В начале получен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с поверхностными метилкарбонатными группами **2** реакцией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ **1** с диметилкарбонатом (схема 1). Диметилкарбонат использовали в качестве связующего агента между дендритными аминоэтиленкарбонатами различных генераций и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Гравиметрическим методом установлено, что в 1 г образца содержится 0,17 г метилкарбонатных групп.

Наличие метилкарбонатных групп подтверждено методом ИК спектроскопии. В ИК спектре соединения **2** отмечено появление связи C–H в метильной группе (2924 и 1420 см^{-1}) и связи C=O в карбонатном фрагменте (1736 см^{-1}). Методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и оптической микроскопии установлено, что в γ -оксиде алюминия **1** преобладают фракции с диаметром частиц от 0,5 до 1 мкм, а в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с поверхностными метилкарбонатными группами **2** от 1 до 1,5 мкм, что указывает на агломерацию частиц за счет поверхностных метилкарбонатных групп на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все это также подтверждает функционализацию поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ метилкарбонатными группами.



Для синтеза гибридных носителей **4**, **6** и **8** использовали олигоаминоэтиленкарбонатный дендример первой генерации **3** [3], гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат второй генерации **5** и третьей генерации **7** [4] соответственно (схема 1). Соединение **3** представляет собой смолу коричневато-оранжевого цвета, **5** – коричневого, **7** – темно-коричневого цвета; все полимеры хорошо растворяются в полярных протонных и апротонных средах, ограниченно – в хлорированных углеводородах и не растворяются в остальных органических растворителях (ацетон, диоксан, CCl_4 , ароматика, алканы). По данным ЯМР ^1H и титриметрии, дендример **3** содержит 6 терминальных OH -групп ($M_n = 674$ г/моль), полимер второй генерации **5** – 11 OH -групп и одну метильную группу ($M_n = 1782$ г/моль), полимер третьей генерации **7** – 21 OH -группу и три метильные группы ($M_n = 3986$ г/моль). В ИК спектрах наблюдаются полосы OH ($3650\text{-}3051$ cm^{-1}), CH_2 , CH_3 ($3001\text{-}2830$, $1448\text{-}1343$ cm^{-1}) и карбонатной группы (**3**: 1747 cm^{-1} ; **5**: 1746 , 1653 cm^{-1} ; **7**: 1740 , 1651 cm^{-1}). Дендример **3** термически устойчив до 376 К, полимеры второй **5** и третьей генераций **7** – до 380 и 385 К соответственно. СЭМ показывает сферическую морфологию частиц: для **3** диаметр $80\text{-}160$ нм, для **5** – $80\text{-}750$ нм, для **7** – $80\text{-}500$ нм.

Гибридные носители **4**, **6** и **8** получены реакцией соответствующих полимеров **3**, **5** и **7** с модифицированным γ -оксидом алюминия **2** (схема 1); все три продукта представляют собой порошки (**4** – светло-бежевый, **6** – бежевый, **8** – темно-бежевый) с выходом 99%. Гравиметрическим методом установлено, что в 1 г каждого образца содержится 0,33 г дендримера или полимера второй и третьей

генераций. При сравнении ИК спектров гибридных носителей с соединениями **2** и соответствующими полимерами отмечено незначительное увеличение интенсивности полосы в области ОН (**4**: 3734-3025 см⁻¹; **6**: 3734-3052 см⁻¹; **8**: 3746-2998 см⁻¹), валентные и деформационные колебания С–Н в СН₂- (и СН₃-) группах полимеров наблюдаются в диапазонах 2959-2851 см⁻¹ (**4**), 2959-2855 см⁻¹ (**6**), 2959-2828 см⁻¹ (**8**) и при 1454 см⁻¹ (**4**, **6**) или 1439 см⁻¹ (**8**). Полосы при 1748 (**4**, **6**) или 1732 (**8**) и 1273 см⁻¹ отнесены валентным колебаниям С=О и С–О в полимерах, а полосы при 1651, 1543, 1416 см⁻¹ (**4**), 1651, 1539, 1420 см⁻¹ (**6**) и 1651, 1543, 1439 см⁻¹ (**8**) подтверждают наличие оксида алюминия, что доказывает успешную модификацию γ -Al₂O₃ и структуру гибридных носителей. По данным оптической микроскопии, все гибридные носители имеют сферическую морфологию частиц, при этом преобладающий диаметр частиц увеличился с 1-1,5 мкм (исходный γ -Al₂O₃ **2**) до 6-8 мкм для **4**, **6** и **8**, что свидетельствует об агломерации частиц и согласуется с литературными данными [5].

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

На следующем этапе получены комплексы Pd(II) **9-11** реакцией гибридных носителей **4**, **6** и **8** (на основе дендримера олигоаминоэтиленкарбоната, гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций и γ -Al₂O₃ соответственно) с хлоридом палладия(II) (схема 2). Комплексы **9**, **10** и **11** представляют собой порошки серого, серого и темно-серого цвета с выходами 87%, 85% и 89% соответственно. Гравиметрическим методом установлено, что массовая доля палладия во всех трех комплексах равна 1,68 %. По данным ИК спектроскопии, для комплекса **9** отмечено уменьшение интенсивностей полос валентных колебаний С=О и С–О при 1747 и 1269 см⁻¹, для комплекса **10** – уменьшение при 1748 и 1261 см⁻¹, а для комплекса **11** – исчезновение полос при 1736 и 1273 см⁻¹, что обусловлено координацией ионов Pd(II) с атомами кислорода карбонатных и гидроксильных фрагментов олигомера/полимеров. Во всех случаях также существует вероятность координации ионов палладия(II) с атомами азота, так как последние образуют более устойчивые комплексы с атомами азота органических соединений, чем с атомами кислорода [6, 7]. На рентгеновских дифрактограммах комплексов **9-11** наблюдается пик около $2\theta = 39^\circ$, отнесенный к ионам Pd(II); данные РСА подтверждают содержание Pd(II) на уровне 1,68 % масс. Методами КЛСМ и оптической микроскопии установлено, что все три комплекса имеют сферическую форму частиц; дополнительно для комплекса **9** методами СЭМ показано наличие на поверхности оксида алюминия агломератов дендримера размером 50-100 нм (рис. 1), а энергодисперсионный рентгеновский анализ подтверждает присутствие Pd(II) с содержанием 7,97 % масс. (завышение связано с анализом только поверхности крупных частиц; размер частиц Pd оценить не удалось, однако в аналогичных системах, палладий на основе гиперразветвленного полипиридилфенила имеет размер частиц от 2 до 4,5 нм [8]). При сравнении преобладающих диаметров частиц гибридных носителей **4**, **6**, **8** (6-8 мкм) и комплексов Pd(II) **9-11** установлено, что значения диаметров уменьшились до 1-1,5 мкм, что связано с разрушением агломератов за счет комплексообразования и

согласуется с литературными данными [5]. В совокупности эти результаты подтверждают структуру комплексов Pd(II) **9**, **10** и **11**.

Схема 2

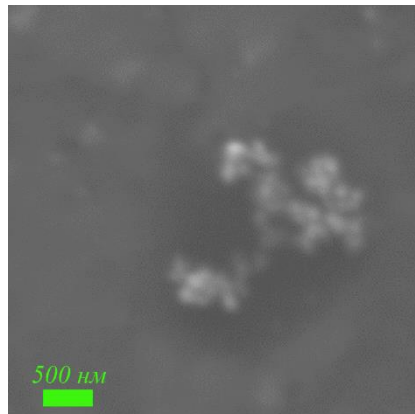
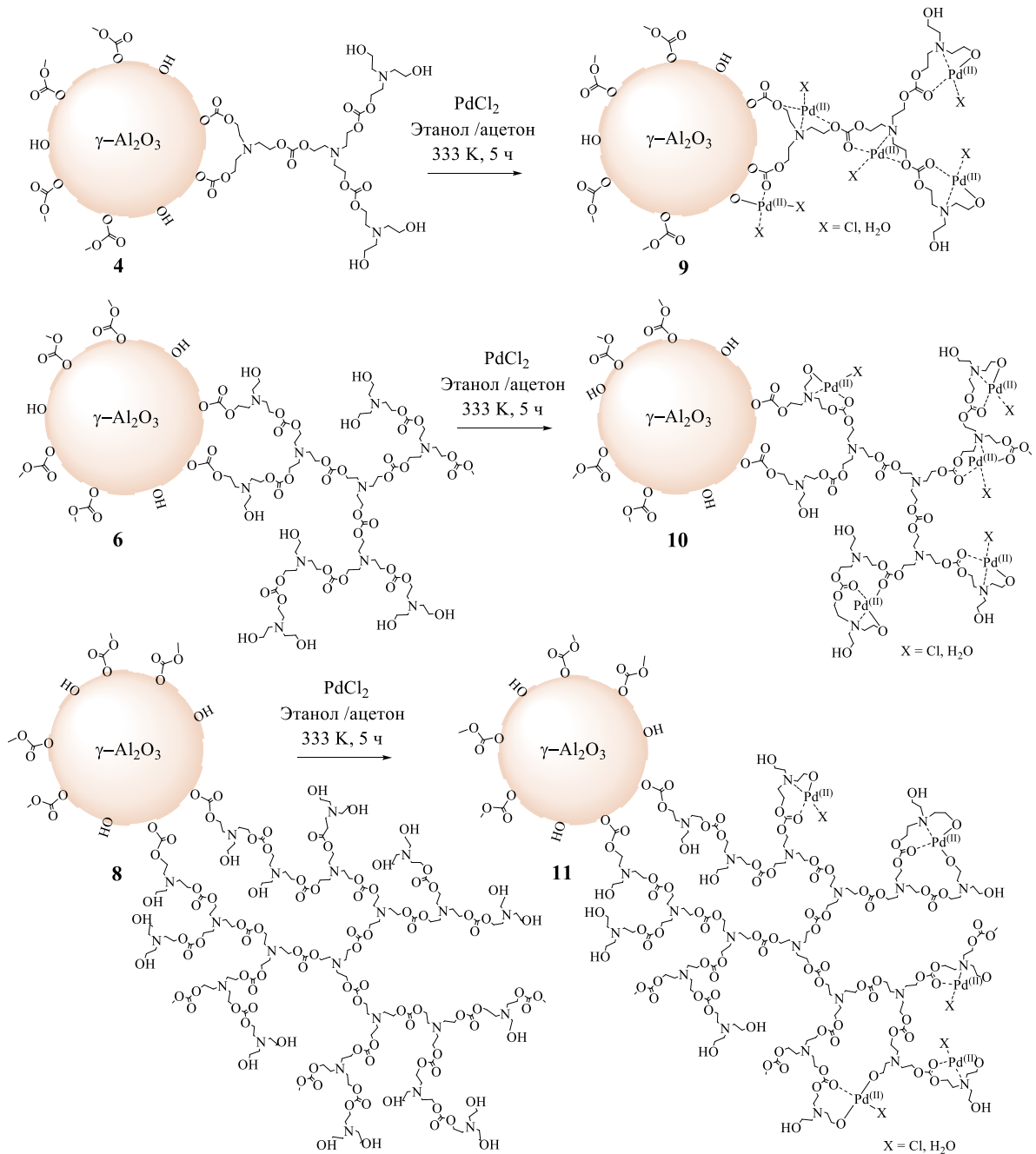


Рисунок 1 – СЭМ-микрофотография комплекса Pd(II) **9**

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**. 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.

Параметры пористости и площадь поверхности γ -оксида алюминия, комплексов Pd(II) **9-11** представлены в таблице 1. 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_{DFT} , $S_{\text{БДХ}}$ снизилась на 96-98 % по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а для комплекса Pd(II) **11** только на 35-60%. Во всех комплексах отсутствуют микропоры, определенные t -методом. Объем пор, рассчитанный по методам V_{Σ} , V_{DFT} , $V_{\text{БДХ}}$ 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 1 – Площадь поверхности, объем и преимущественный размер пор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, комплексов Pd(II) **11**, **10** и **9**

Параметр	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Комплекс Pd(II) 9	Комплекс Pd(II) 10	Комплекс Pd(II) 11
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	146,4	2,2	3,9	77,2
S_{μ} , м ² /г (t-метод)	0	0	0	0
V_{μ} , см ³ /г (t-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
$S_{\text{БДХ}}$, м ² /г	178,5	4,7	4,2	114,0
$V_{\text{БДХ}}$, см ³ /г	0,2553	0,0120	0,0072	0,1674
$D_{\text{БДХ}}$, нм	3,9	3,3	3,3	3,7
D_{DFT} , нм	6,1	4,6	4,9	5,7

Все это свидетельствует о том, что в комплексах Pd(II) **9** и **10** олигомер и полимер второй генерации преимущественно расположены внутри пор, а не на поверхности (рисунок 2). Меньшие значения площади поверхности (S_{DFT} , $S_{\text{БДХ}}$) и объема пор для комплекса Pd(II) **10** по сравнению с комплексом Pd(II) **9** позволяют предположить, что полимер второй генерации более плотно занимает мезопоры, чем олигомер первой генерации. 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.

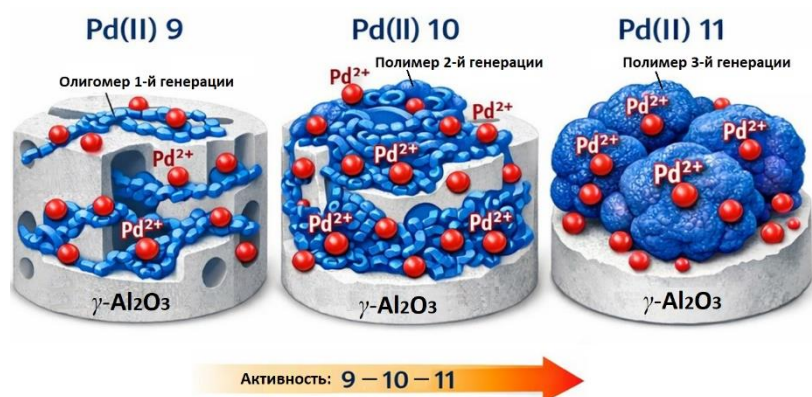


Рисунок 2 – Схематическое распределение ионов Pd(II) и органических макромолекул на поверхности γ -оксида алюминия и предполагаемый ряд каталитической активности комплексов Pd(II) **9-11**

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 (АМС), 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 изопропилбензола (ИПБ) в системе « α -метилстирол + толуол» при температуре 316, 326 и 346 К и парциальном давлении водорода $\sim 0,1$ МПа (схема 3).

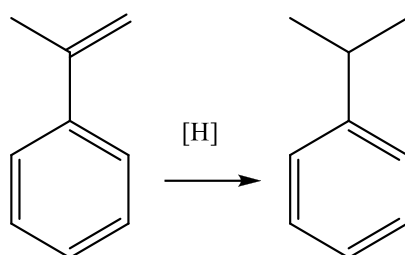


Схема 3 – Комплексы Pd(II) **9-11** предварительно восстанавливали до наночастиц Pd при 326 К в течение 3 ч. Реакцию гидрирования АМС до ИПБ проводили с использованием 30 мг восстановленных комплексов Pd **9-11** в 50 г толуола при перемешивании 200 об·мин⁻¹, 316, 326 и 346 К и давлении H_2 0,1 МПа в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

Эксперименты по гидрированию АМС проводили в трехгорлом стеклянном реакторе с двойными стенками, оборудованном мешалкой для диспергирования газа. К суспензии с восстановленными комплексами Pd **9-11** добавили α -метилстирол и перемешивали при температурах 346 К и давлении 0,1 МПа в

течение 9 ч в потоке H_2 . Кинетические кривые конверсии α -метилстирола при температуре 346 К представлены на рисунке 3. Через 9 ч конверсия α -метилстирола составила 66%, а селективность по изопропилбензолу – 100% (данные газовой хроматографии с масс-спектрометрией). Установлено, что в процессе гидрирования образуется исключительно ИПБ. Восстановленные комплексы Pd **9** и **10** показали конверсию α -метилстирола 66 и 70%, а селективность к ИПБ 100% через 9 ч. Восстановленный комплекс Pd **11** показал 100% конверсию и селективность через 6 ч.

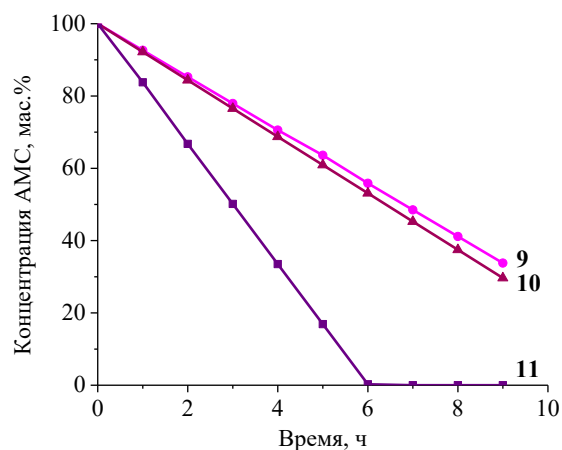


Рисунок 3 – Изменение концентрации АМС (в пересчете на чистый АМС) во времени с использованием в качестве катализаторов восстановленных комплексов Pd **9-11** в 50 г толуола при перемешивании 200 об·мин⁻¹, 346 К и давлении H_2 0,1 МПа в течение 9 ч (комплексы Pd(II) **9-11** восстанавливали до наночастиц Pd при 326 К в течение 3 ч)

Уравнение скорости гетерогенно-каталитической реакции жидкофазного гидрирования двойной связи α -метилстирола можно представить в виде уравнения (1):

$$r = \left| \frac{dC_{\text{АМС}}}{dt} \right| = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{АМС}}^x \cdot C_{H_2}^y \cdot C_{\text{кат}}^z \quad (1)$$

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; $C_{\text{кат}}$ – массовая концентрация катализатора в жидкой фазе, г·л⁻¹; x, y, z – наблюдаемые порядки по олефину, водороду и катализатору

Порядок по олефину был определен по кривой конверсии α -метилстирола, представляющей собой протяженный линейный участок в диапазоне конверсии 100-40% (то есть при концентрации АМС свыше ~0,1 моль/л), отвечающий псевдонулевому наблюдаемому порядку по α -метилстиролу. Полученные результаты согласуются с литературными данными [9, 10]. 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 [9, 10].

Преобразуя кинетическое уравнение (1) с учетом наблюдаемых порядков по реагентам и катализатору, получаем уравнение (2):

$$r = \left| \frac{dC_{\text{АМС}}}{d\tau} \right| = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{АМС}}^0 \cdot C_{\text{H}_2}^1 \cdot C_{\text{кат}}^1 = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{кат}} \quad (2)$$

После всех преобразований эффективная константа скорости с размерностью «л·г_{кат}⁻¹·с⁻¹» рассчитывалась по уравнению (3) [9–11]:

$$k'_{\text{эфф}} = \left| \frac{dw_{\text{АМС}}}{d\tau} \right| \cdot \frac{1}{100} \cdot (m_{\text{АМС}})_0 \cdot \frac{1-N_{\text{H}_2}}{N_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{раствора}} \cdot m_{\text{кат}}} \quad (3)$$

где $k'_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, л·г_{кат}⁻¹·с⁻¹; $dw_{\text{АМС}}/d\tau$ – скорость расходования АМС на линейном участке кинетической кривой, масс. %·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), г·л⁻¹; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г.

Для расчета мольной доли водорода в растворе использовалось уравнение (4) [9, 10]:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{e^{(0.7499 \cdot \frac{1000}{T} + 5.7291)}} \quad (4)$$

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 катализаторов восстановленных комплексов палладия **9-11** при температурах от 316 до 346 К. На основании этих данных рассчитаны значения эффективной константы скорости реакции гидрирования α -метилстирола (**9** – $k'_{\text{эфф}}$ от $1,014 \cdot 10^{-1}$ до $4,513 \cdot 10^{-1}$ л·г_{кат}⁻¹·с⁻¹; **10** – $k'_{\text{эфф}}$ от $5,677 \cdot 10^{-2}$ до $2,501 \cdot 10^{-1}$ л·г_{кат}⁻¹·с⁻¹; **11** – $k'_{\text{эфф}}$ от $2,08 \cdot 10^{-1}$ до $9,258 \cdot 10^{-1}$ л·г_{кат}⁻¹·с⁻¹). Далее построена зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры (рисунок 4) с нахождением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса A и энергии активации E_a . Энергия активации восстановленных комплексов Pd **9**, **10** и **11** приблизительно равна 43,6, 45,2 и 46,3 кДж·моль⁻¹ (таблица 2). Процесс протекает в кинетической области, отсутствует влияние гидродинамических факторов. Среди трех палладиевых катализаторов наиболее активным оказался восстановленный комплекс Pd **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 энергии активации и, как следствие, высокой эффективной константой скорости реакции гидрирования α -метилстирола при температуре 346 К.

В восстановленных комплексах Pd **9** и **10** олигомер первой генерации и полимер второй генерации наночастицы палладия преимущественно находятся в мезопорах. 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.

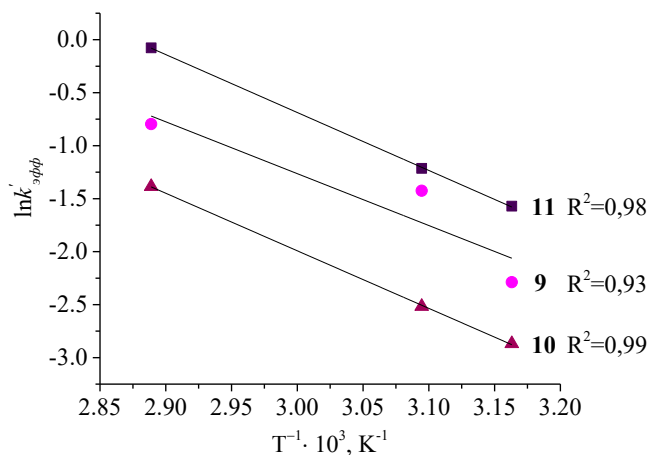


Рисунок 4 – Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости гидрирования α -метилстирола от температуры ($T =$ от 316 до 346 К) в присутствии восстановленных комплексов Pd **9-11**

Сравнение энергии активации наночастиц палладия на разных подложках показывает, что максимальная доступность активных центров на жестком неорганическом носителе (Pd/Al_2O_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 2).

Таблица 2 – Кинетические параметры гидрирования АМС с использованием восстановленных комплексов Pd **9-11**, наночастиц палладия на оксиде алюминия и гиперразветвленных полимерах (ГРП)

Показатели	Катализатор 9	Катализатор 10	Катализатор 11	$Pd/Al_2O_3^*$	$Pd/ГРП^*$
$k'_{эфф}$ (346 К), $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot с^{-1}$	$4,513 \cdot 10^{-1}$	$2,501 \cdot 10^{-1}$	$9,258 \cdot 10^{-1}$	-	-
E_a , кДж·моль ⁻¹	$43,6 \pm 4$	$45,2 \pm 4$	$46,3 \pm 4$	21,0-38,7	56-77
A , $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot с^{-1}$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	$8,6 \cdot 10^6$	-	-

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

Полученные после гидрирования α -метилстирола восстановленные комплексы Pd **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 **9-11** остаются неизменными. Методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и оптической микроскопии установлено, что восстановленные комплексы Pd **9-11** имеют сферическую морфологию частиц с преобладанием фракции 1-1,5 мкм. Все это подтверждает сохранение структуры, морфологии и размеров частиц восстановленных комплексов Pd **9-11**.

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, РСА, 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, а также с атомами азота 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 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 $\sim 45 \text{ кДж/моль}$ при величине предэкспоненциального множителя $\sim 10^6-10^7 \text{ л} \cdot \text{г}_{кат}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

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.

Цитируемые работы

- [1] Karakhanov, E. Heterogeneous dendrimer-based catalysts / E. Karakhanov, A. Maximov, A. Zolotukhina // *Polymers*. – 2022. – V. 14, № 5. – P. 981.
- [2] Кутырев, Г.А. Сверхразветвленные полимеры: монография / Г.А. Кутырев, А.Ф. Максимов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2023 – 184 с.
- [3] Maksimov, A. Synthesis, structural characterization, complexation, and tanning properties of oligohydroxyethylaminoethyl carbonate dendrimer / A. Maksimov, K. Maksimova, I. Latfullin, A. Ostrovskaya, G. Kutuyrev // *Journal of Polymer Research*. – 2025. – V. 32, № 11. – P. 1–13.
- [4] 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. Kutuyeva, G.A. Kutuyrev // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2025. – V. 95, № 7. – P. 1870-1881.
- [5] Maksimov, A. Hybrid Adsorbent Based on Zeolite NaX Modified with Hyperbranched Polyester Poly(N-benzoylthiocarbamate) / A. Maksimov, A. Vagapova, M. Kutuyeva, G. Kutuyrev // *Macromolecular Research*. – 2021. – V. 30. – P. 26-36.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Каралин, Э.А. Кинетические закономерности жидкофазного гидрирования альфа-метилстирола в присутствии скелетного медного катализатора / Э.А. Каралин, Д.В. Ксенофонтов, Х.Э. Харлампиدي // *Химическая промышленность сегодня*. – 2007. – № 9. – С. 18-22.
- [10] 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.
- [11] 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. Kutuyrev // *Russian Chemical Bulletin*. – 2024. – V. 73, № 4. – P. 1052–1064.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки Российской Федерации для размещения материалов диссертаций

1. **Мухаметова, Н.Х.** Синтез, изучение структуры и каталитических свойств комплекса Pd (II) на платформе дендримера аминоэтиленкарбоната 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. Харлампида // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №. 7. – С. 33-38. DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_7_33.
2. **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. Kutyrev, E.A. Karalin, Kh.E. Kharlampidi // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2025. – V. 98, № 4. – P. 176–183. DOI: 10.1134/S1070427225040020.
3. Maksimov, A.F. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of α -Methylstyrene / A.F. Maksimov, **N.H. Mukhametova**, Kh.E. Kharlampidi, G.A. Kutyrev // Kinetics and Catalysis. – 2026. DOI: 10.1134/S002315842560097X.

Материалы конференций

1. Яруллин, Б.Р. Синтез и строение гиперразветвленного полиаминокарбоната третьей генерации / Б.Р. Яруллин, **Н.Х. Мухаметова**, А.Ф. Максимов, Х.Э. Харлампида, 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.
2. **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. Харлампида // 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.
3. **Мухаметова, Н.Х.** Палладиевый катализатор на подложке оксида алюминия и дендримера аминоэтиленкарбоната / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампида // II Международная научно-практическая конференция «Время науки: актуальные вопросы, достижения и инновации»: сб. тез. докл. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2024. – С. 9-12.
4. **Мухаметова, Н.Х.** Полимер-неорганический палладиевый катализатор гидрирования α -метилстирола до кумола / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Г.А. Кутырев, Х.Э. Харлампида // LXII Международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology»: сб. тез. докл. – Москва: «Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2024. – С. 17-18.

5. **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. Харлампиди // LXIII Международной научно-практической конференции «Российская наука в современном мире»: сб. тез. докл. – Москва: «Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2024. – С. 28-29.

6. **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. Харлампиди // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы науки о полимерах»: сб. тез. докл. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2025. – С. 165-166.

7. **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. Харлампиди // 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.

8. **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. Харлампиди // LXXI Международная научно-практическая конференция «Advances in Science and Technology»: сб. тез. докл. – Москва: «Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2025. – С. 35-36.