

КОНТРОЛЬ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОВ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОАТОМАМИ N, S И P (обзор)

© Д. А. Макеева, М. В. Ненашева, М. А. Баженова, Л. А. Куликов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: daria.makeeva@chemistry.msu.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

В обзоре рассмотрены актуальные достижения в области создания модифицированных гетероатомами N, S и P носителей для палладиевых катализаторов селективного гидрирования алкинов до олефинов. Описан механизм процесса, рассмотрены основные факторы, определяющие активность и селективность Pd-катализаторов, особое внимание уделено морфологическим характеристикам наночастиц и модификаторам активной фазы. Проведен сравнительный анализ активности и селективности Pd-катализаторов на основе ряда материалов (силикатных, углеродных, металл-органических каркасов и органических полимеров), модифицированных гетероатомами N, S и P либо в процессе синтеза (премодификация), либо путем функционализации уже готового материала (постмодификация), либо комбинацией двух стратегий. Рассмотрена связь строения носителя со свойствами наночастиц палладия, внедренных в его структуру, а также активностью, стабильностью и селективностью катализаторов. Внедрение гетероатомов N, P и S является эффективным инструментом, способствующим стабилизации частиц активной фазы. Использование модифицированных материалов в качестве носителей, как правило, снижает активность Pd-катализаторов на их основе, однако в то же время способствует значительному росту селективности по целевым олефинам. В случае силикатных и углеродных материалов наиболее оптимальными и используемыми являются подходы постмодификации, в то время как в случае металл-органических каркасов и органических полимеров — премодификации.

Ключевые слова: катализ; наночастицы палладия; селективное гидрирование; непредельные соединения; модификация носителя

DOI: 10.31857/S004446182411001X; EDN: EJVGWU

Введение

Жидкофазное селективное гидрирование углеводородов ацетиленового и диенового ряда является критически значимым для очистки олефинов — ценного сырья полимерной промышленности, поскольку

данные вещества, образующиеся в качестве побочных продуктов, являются каталитическими ядами процесса полимеризации [1, 2]. Ацетиленовые и диеновые углеводороды C₅–C₈ также входят в состав пироCONDENSATA — фракции 36–204°C, образующейся в процессах термического, парового или каталитического

крекинга нефти [3, 4]. Пироконденсат может быть использован для получения светлых нефтеполимерных смол, как растворитель для лакокрасочных материалов, в качестве добавки к моторным топливам либо как источник олефинов. Ацетиленовые и диеновые углеводороды отличаются высокой реакционной способностью, поэтому для хранения и дальнейшего использования пироконденсат необходимо стабилизировать, причем экономически более выгодным представляется не выделение данных углеводородов, а их селективное гидрирование.

Известно, что ряд переходных металлов, включая Pt [5], Ni [6, 7], Cu [8] и Ag [9], демонстрируют высокую каталитическую активность в гидрировании ненасыщенных C—C-связей, однако наивысшей активностью в гидрировании алкинов и диенов в ряду переходных металлов характеризуется Pd [10]. Следует отметить, что образующиеся в результате полного превращения субстратов моноены, как правило, довольно легко гидрируются до соответствующих алканов, особенно в условиях высоких давлений и температур [11, 12]. Для достижения наиболее высокой активности катализатора и его селективности по целевым олефинам необходимо учитывать ряд факторов, которые помимо температуры, давления и времени проведения реакции включают дисперсность металла, концентрацию реагентов и продуктов, диффузионные ограничения в системе. Еще одним фактором, определяющим каталитическую активность, является агрегация частиц активной фазы [13].

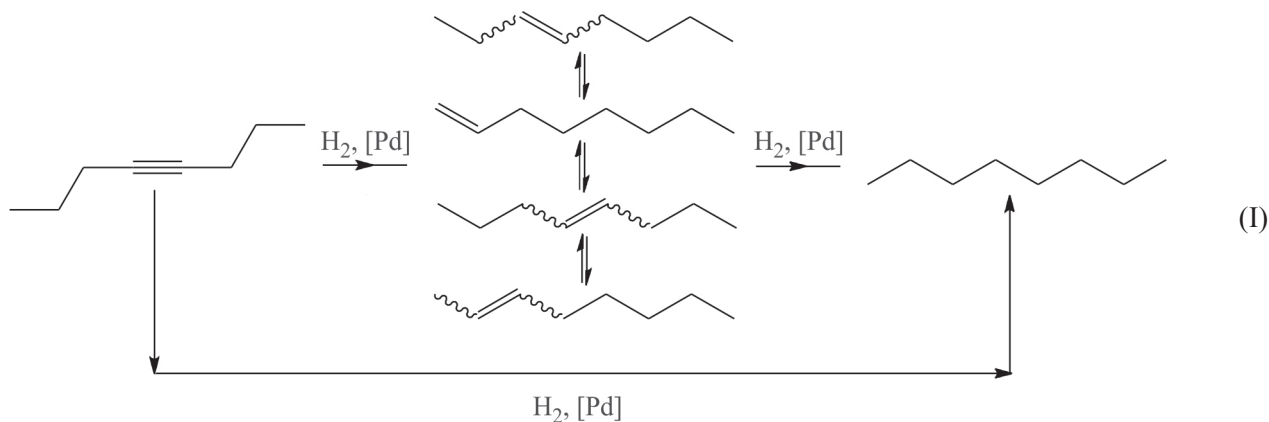
Для стабилизации активной фазы и получения максимального выхода олефинов возможно исполь-

зование промоторов (Cu [14], Ag [15], Zn [16], Ni [17] и др.) или модификаторов — монооксида углерода либо соединений, содержащих атомы азота или серы [18, 19]. Однако подобного им действия можно добиться также путем выбора носителя активной фазы оптимальной структуры и состава [20]. Вклад носителя в активность и селективность катализатора может быть обусловлен как его текстурными характеристиками (удельная площадь поверхности, размер и геометрия пор), влияющими на морфологию наночастиц металла, так и его составом, в частности, содержанием в структуре гетероатомов N, S или P, определяющим электронные и геометрические параметры поверхности активной фазы [20, 21]. Следует отметить, что взаимодействие гетероатомов с активной фазой может также зависеть от того, на какой стадии синтеза носителя они были введены в его структуру [22].

Цель обзора — систематизация описанных в литературе подходов к модификации носителей разных классов гетероатомами N, S и P, а также выявление связи между строением носителей, свойствами наночастиц палладия, внедренных в их структуру, и каталитической активностью полученных систем в селективном гидрировании непредельных соединений.

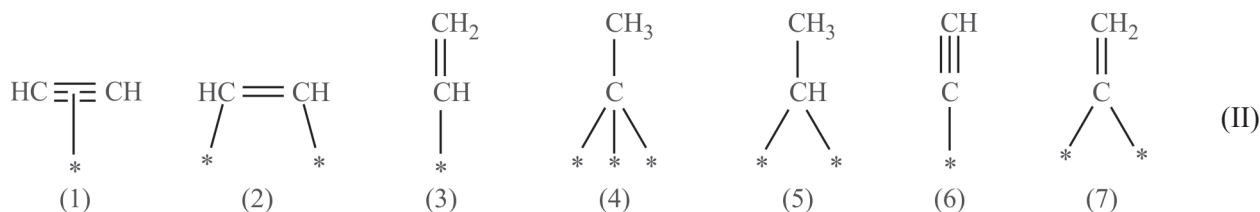
Механизм реакции и способы контроля активности и селективности Pd-катализаторов

При гидрировании алкинов возможно образование смеси изомерных алкенов и соответствующих алканов (I).



Образование алкана может происходить как последовательным путем, так и параллельным [23]. Путь протекания реакции зависит от состояния реакционной поверхности и наличия реакционных центров различной природы. При исследовании поверхности

Pd различными физико-химическими методами анализа в ходе процесса гидрирования ацетилена были установлены возможные адсорбированные частицы, участвующие в реакции (II) [23].



π -Адсорбированный ацетилен (1) переходит в ассоциативно адсорбированный плосколежащий ди- σ -связанный фрагмент (2), а затем в винил (3), являющийся предшественником этилена. Также возможно формирование трех- и двукратно связанных поверхностных интермедиатов, например этилидина (4) и этилидена (5), которые впоследствии гидрируются до этана. Диссоциативно адсорбированный ацетилен (6) и винилиден (7) участвуют в образовании олигомеров и бензола. Следует отметить, что наличие заместителей при тройной связи существенно влияет на способность замещенных соединений ацетиленовой группы адсорбироваться на поверхности: прежде всего невозможным становится образование некоторых промежуточных состояний (например, алкилидинов и алкилиденов в случае дизамещенных алкинов), а также возможно ослабление взаимодействия алкина с поверхностью из-за стерических ограничений. В случае гидрирования замещенных алкинов важную роль также играет изомеризация $C\equiv C$ -связи, которая происходит путем миграции водорода внутри молекулы субстрата через образование π -аллильных промежуточных комплексов.

Наивысшая селективность палладия среди прочих переходных металлов в гидрировании ацетиленов и диенов до соответствующих алкенов обусловлена специфическими взаимодействиями активных центров с различными ненасыщенными $C-C$ -связями. Благодаря более высокой энтальпии адсорбции алкинов в течение реакции почти вся поверхность металла покрыта ими вплоть до практически полного их исчезновения. Это означает, что алкин либо вытесняет алкен с поверхности, либо блокирует его реадсорбцию [24, 25].

Между тем активность и селективность катализаторов в гидрировании непредельных соединений определяет и множество иных факторов. Прежде всего это морфологические характеристики наночастиц — их размер и форма. Установлено, что уменьшение дисперсности активной фазы может способствовать снижению удельной активности, поскольку кристаллографические плоскости с высокими координационными числами, характерные для более крупных частиц (более 4 нм), обычно менее активны в гидрировании [26]. В то же время в этом случае

часто отмечают более высокую селективность по целевым олефинам.

Увеличение дисперсности наночастиц также может приводить к снижению активности ввиду образования стабильных комплексов богатых электронами алкинов с атомами низкой координации, наличие которых характерно для металлических частиц малых размеров (≤ 2 нм) [27–29]. В системах, содержащих такие частицы, зачастую отмечается снижение селективности, так как для активации связи $C\equiv C$ необходимо присутствие многоатомного активного центра, а вероятность его образования значительно уменьшается по мере уменьшения размера наночастиц металла (так называемый геометрический эффект [30]). Между тем высокая активность катализаторов с высокой дисперсностью палладия была подтверждена в ряде экспериментальных работ [26, 31].

Изменение формы частиц в свою очередь ведет к изменению соотношения кристаллографических плоскостей: кубы содержат только атомы плоскости (100), октаэдры — (111), в то время как кубоктаэдрам (сферам) свойственно сочетание обоих типов [20]. Получение частиц заданной формы стало возможным лишь недавно благодаря развитию методов коллоидной химии, из-за чего количество работ, посвященных экспериментальному изучению влияния формы частиц на их каталитическую активность, ограничено, особенно по теме гидрирования непредельных соединений. При этом результаты исследований могут противоречить друг другу: так, авторы работы [32] наблюдали зависимость активности катализатора от формы частиц (кубической или сферической) в гидрировании 2-бутиндиола-1,4, в то время как в работе [33] подобную закономерность в гидрировании 2-метилбутин-3-ола-2 не отмечали.

По данным теоретического анализа адсорбции ацетилена и этилена [34], а также фенилацетилена и стирола [35] на гранях Pd (111) и (100) и ребрах Pd (211), полученным с использованием теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT), активность различных центров на поверхности палладия изменяется в ряду Pd (211) > Pd (111) >> Pd (100) и определяется таким образом не только координационной насыщенностью атомов. Так, низкую активность поверхности Pd (100) связыва-

ли с сильной адсорбцией ацетиленов на поверхности. Наиболее селективной поверхностью является Pd (111), однако в присутствии приповерхностных атомов углерода/водорода или отличных от Pd переходных металлов активность и селективность различных поверхностей может варьироваться. Таким образом, важной задачей представляется контроль морфологии наночастиц с целью получения наиболее оптимальных каталитических параметров.

Взаимодействие наночастиц металлов с их ближайшим окружением также определяет особенности протекания реакции. Так, контроль каталитических параметров активной фазы может быть осуществлен путем ввода в реакционную смесь различных добавок (например, хинолина или пиридина) [18, 36], модификации наночастиц палладия стабилизирующими агентами (поверхностно-активными веществами, полимерами и макромолекулярными лигандами, ионными жидкостями) [37–40] или другими металлами-промоторами (Pt, Sn, Au, Ag и др.) [41–43]. Отличие промоторов от модификаторов состоит в их принадлежности к каталитической системе или к реакционной массе соответственно. Их действие на каталитические параметры активной фазы сводится в основном к двум эффектам:

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

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

Синтез промышленного катализатора селективного гидрирования алкинов — промотированного свинцом палладия на CaCO_3 с добавлением хинолина (катализатора Линдлара) — сочетает обе эти стратегии [44, 45]. К минусам данной системы можно отнести обусловленную присутствием свинца токсичность, отсутствие возможности контроля морфологии активной фазы и значительный расход хинолина.

Избавиться от перечисленных выше недостатков, но при этом добиться получения активной фазы с заданными характеристиками можно подбором носителя оптимального состава и строения. Текстуальные характеристики носителя определяют морфологию наночастиц и их распределение, в то время как взаимодействия носителя и активной фазы — электронные и геометрические параметры активных центров [46]. Именно поэтому в последние годы помимо катализатора Линдлара и традиционных систем на основе оксидных материалов, алюмосиликатов и ак-

тивированного угля интерес ученых также привлекают носители различных классов, содержащие в структуре азот, серу или фосфор. Введение данных гетероатомов в структуру носителя также позволяет отказаться от использования модификаторов и исключить стадию их выделения из реакционной смеси. Оно может осуществляться как на стадии синтеза носителя при использовании содержащих гетероатомы исходных соединений (премодификация), так и при обработке синтезированного ранее материала соответствующими реагентами (постмодификация).

Стратегия премодификации представляет собой мощный инструмент получения функционализированных материалов различных классов [47–50]. Используемые мономеры изначально синтезируют с гетероатомами в заданных положениях, в результате чего и их расположение в структуре носителя также оказывается определено. Данный подход позволяет с высокой точностью регулировать текстурные характеристики носителя, а следовательно, морфологию и плотность распределения формирующихся в его структуре наночастиц. Между тем синтез носителя зачастую становится более трудоемким, кроме того, функциональные группы в структуре мономеров могут претерпевать деструкцию.

Стратегия постфункционализации также находит применение в синтезе широкого спектра материалов [51, 52]. Данный метод зачастую оказывается менее сложен с точки зрения синтеза, однако расположение содержащих гетероатомы функциональных групп в материале оказывается случайным [53, 54]. Возможна также комбинация двух подходов, что позволяет варьировать содержание и положение гетероатомов в носителе и, следовательно, влиять на доступность наночастиц, их стабильность и каталитические свойства [55].

Pd-Катализаторы на основе силикатных материалов

Первоначально исследования в области селективного гидрирования были сосредоточены на очистке потоков этилена и пропилена, получаемых в результате пиролиза жидких нефтяных дистиллятов или низкомолекулярных углеводородов и используемых в дальнейшем для получения полиэтилена и полипропилена соответственно. Наиболее широко в данных процессах применялись в качестве носителей оксиды, например Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 и др., отличающиеся высокими температурами разложения и плавления [56, 57]. Однако для данных материалов характерна также высокая скорость коксования,

приводящего к дезактивации катализатора, в связи с чем внимание исследователей привлекли носители с относительно инертной поверхностью, в частности SiO_2 [58–60].

Оксид кремния является одним из наиболее часто используемых в промышленности материалов для иммобилизации наночастиц палладия ввиду его коммерческой доступности. Между тем каталитическим системам на его основе присущи быстрая потеря активности при повторном использовании и снижение селективности по олефинам. Хотя SiO_2 более инертен по сравнению с TiO_2 или CeO_2 , известно, что в определенных условиях, в частности, при высокотемпературной обработке материала в присутствии водорода могут возникать специфические взаимодействия Pd-SiO_2 . В работе [61] исследовали влияние фазы силицида палладия, образующейся в результате высокотемпературной обработки Pd/SiO_2 , на каталитические свойства данной системы в жидкофазном гидрировании фенилацетилена до стирола. Наиболее активно формирование силицида палладия происходило в случае оксида кремния, синтезированного золь-гель методом, и при нанесении палладия путем ионного обмена. Данную закономерность объясняли высоким содержанием дефектов в структуре полученного материала, поскольку кислородные вакансии способствуют взаимной диффузии атомов палладия и кремния. Было показано, что формирование данной фазы способствует значительному повышению селективности: синтезированный в работе катализатор при полной конверсии фенилацетилена характеризовался селективностью по стирулу на уровне 60% (1 атм H_2 , 30°C, субстрат/ Pd = 1 моль/моль), в то время как аналогичный коммерческий катализатор в тех же условиях обеспечивал полное превращение субстрата в этилбензол.

Однако следует отметить, что добиться воспроизводимого получения фазы силицида палладия довольно затруднительно. Более надежным способом контроля свойств каталитических систем представляется получение носителей с заданными структурными параметрами с целью обеспечения оптимальных режимов диффузии реагентов к активным центрам. В качестве носителей для палладия при получении ценных химических продуктов были успешно применены цеолиты и столбчатые глины [62, 63]. Замечено, что они ограниченно пригодны для превращений больших молекул в жидкофазных процессах из-за диффузионных ограничений, связанных с малыми размерами пор. В связи с этим особый интерес исследователей привлекают мезоструктурные силикаты с размером пор в диапазоне 2–5 нм [64–66].

В работе [64] исследовали гидрирование фенилацетилена и его производных с использованием палладиевых катализаторов на основе мезоструктурных материалов: 1% Pd/MCM-41 , характеризующегося гексагональной одномерной структурой пор, а также 1% Pd/MSU-X и 1% Pd/HMS , содержащих в своей структуре каналы взаимосвязанных мезопор. Наивысшую активность демонстрировал катализатор 1% Pd/HMS (25°C, 1 атм H_2 , субстрат/ Pd = 2500 моль/моль), в случае которого данные мезоструктурированные каналы способствовали равномерному распределению малых частиц палладия и не ограничивали массоперенос субстрата. Таким образом, было показано, что активность катализаторов напрямую зависит от диффузионных ограничений, определяемых размером и взаимным расположением каналов в материале. К подобному заключению пришли и авторы статьи [65], которые сравнивали каталитические системы на основе материалов SBA-15, MCM-48 и $\text{MSU-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие 1% Pd , в гидрировании гексина-3 (25°C, 3 атм H_2 , субстрат/ Pd = 1000 моль/моль). По сравнению с коммерческим 1% $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ и среди других синтезированных в работе систем наиболее активным катализатором оказался 1% Pd/SBA-15 , что объясняли меньшей дисперсностью металла и влиянием мезопористой структуры, обеспечивающей как свободный доступ субстрата к частицам палладия, так и диффузию образовавшегося олефина от активных центров катализатора.

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

Так, существует возможность модификации уже готовых материалов. При реализации данного подхода следует учитывать создаваемые привитыми фрагментами диффузионные ограничения. Например, авторы исследования [66] иммобилизовали в структуру модифицированных (3-хлоропропил)-триметоксисиланом материалов SBA-15 и MCF полиэтиленмин известного строения и массы ($M_w \sim 25\,000$) (рис. 1). Аминосодержащий полимер должен был отвечать

ряду условий: во-первых, его размер должен был соответствовать размеру пор силикатных материалов; во-вторых, он должен был обеспечивать стабилизацию наночастиц Pd, не создавая при этом ограничений массопереноса. Было показано, что катализатор Pd/MCF-gt-PEI, синтезированный на основе материала MCF, характеризующегося трехмерными взаимосвязанными цилиндрическими окнами, обеспечивал высокую селективность по стилибену (92%) в гидрировании дифенилацетилена даже при достижении практически полной конверсии (атм. давление H_2 , комнатная температура, 0.1 мол% Pd); носитель при этом способствовал эффективной стабилизации наночастиц палладия. Следует отметить, что результаты, полученные для Pd/MCF-gt-PEI, превосходили таковые для катализатора 5% Pd(0)-PEI в тех же условиях [67, 68]. В случае катализатора на основе ненанесенного полимера полная конверсия субстрата при 95% селективности по целевому олефину при комнатной температуре и атмосферном давлении H_2 (0.01 мол% Pd) была достигнута за 24 ч, также данная система не была испытана на возможность повторного использования.

Чтобы избежать ограничений массопереноса субстратов и продуктов, но сохранить обеспечиваемый дендронами контроль морфологии наночастиц и повышенную селективность, макромолекулы и полимеры можно прививать на внешнюю поверхность материалов. Например, в работе [69] синтез модифицированного аминогруппами сферического мезопористого SiO_2 осуществляли путем обработки материала (3-аминопропил)-триметоксисиланом. Изготовленный на основе данного материала катализатор 5%Pd/ SiO_2 - C_3H_6 -(30%) NH_2 характеризовался более равномерным распределением частиц по размерам по сравнению с коммерческими катализаторами 5%Pd/ γ - Al_2O_3 , 5%Pd/ SiO_2 и 5%Pd/C, средний размер частиц изменялся в ряду 5%Pd/ γ - Al_2O_3 \approx 5%Pd/C $>$ 5%Pd/ SiO_2 $>$ 5%Pd/ SiO_2 - C_3H_6 -(30%) NH_2 . В случае

синтезированного в работе катализатора отмечали повышение активности почти в 2 раза относительно коммерческих образцов, что объясняли сильным электронным взаимодействием аминогрупп и активной фазы (25°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 30 моль/моль). Другим способом закрепления разветвленных аминов на поверхности оксида кремния является использование азиридина [66]. С одной стороны, использование данного реагента позволяет сократить количество стадий в синтезе носителя, с другой — следует отметить высокую канцерогенность данного реагента, затрудняющую его применение.

В работах [70, 71] покрытые оксидом кремния магнитные наночастицы (FFSi) функционализировали (3-аминопропил)-триэтоксисиланом, [3-(2-аминоэтил)аминопропил]-триметоксисиланом и 2-[2-(3-триметоксисилилпропиламино)этиламино]-этиламино с получением модифицированных аминогруппами (FFSi- NH_2), этилендиамином (FFSi-en) и диэтилен-триамином (FFSi-den) материалов соответственно (рис. 2, а). В случае [70] для нанесения наночастиц Pd проводили пропитку материалов FFSi- NH_2 и FFSi-en раствором соли металла с дальнейшим восстановлением в водороде. Было показано, что средний размер образующихся частиц зависел от размера модификатора: в случае FFSi- NH_2 Pd он составил 6.4 ± 1.4 нм, а для FFSi-enPd — 1.3 ± 0.3 нм. Катализатор FFSi- NH_2 Pd проявил активность в гидрировании циклогексена в ~ 5 раз выше, чем FFSi-enPd (75°C, 6 атм H_2 , субстрат/Pd = 2500 моль/моль); была также продемонстрирована возможность его повторного использования на протяжении 20 циклов, в то время как FFSi-enPd терял активность после 4-го цикла. Таким образом, хотя модификация FFSi этилендиамином способствовала контролю размера и равномерного распределения наночастиц по поверхности материала, активность полученного катализатора была ограничена ввиду более сильного взаимодействия малых частиц с лигандом, приводящего к отравлению Pd.

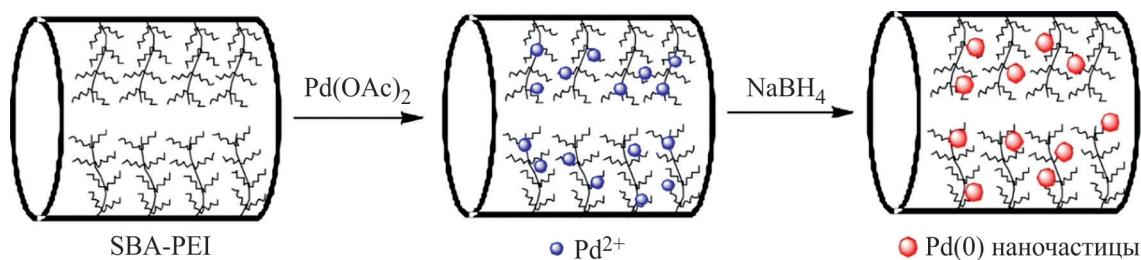


Рис. 1. Синтез Pd-катализатора на основе материала SBA-PEI [66].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2013 American Chemical Society.

В случае [71] использовали другой подход к синтезу подобных катализаторов — на материалы наносили заранее приготовленный коллоидный раствор палладия. Таким образом, размер частиц во всех катализаторах был приблизительно одинаков и составлял 3.0 ± 1.1 нм (рис. 2, б, в). Наличие лигандов в структуре материала способствовало более высоким нагрузкам палладия и повышению стабильности при повторном использовании по сравнению с немодифицированным FFSiPd. Все полученные катализаторы были испытаны в селективном гидрировании дифенилацетилена (75°C , 6 атм H_2 , субстрат/Pd = 1000 моль/моль). Их активность изменялась в ряду $\text{FFSi-NH}_2\text{Pd} \gg \text{FFSi-enPd} > \text{FFSi-denPd}$, наиболее высокую селективность отмечали в случае катализатора FFSi-denPd. Таким образом, была показана возможность настройки каталитической активности и селективности путем регулирования размера лиганда и содержания азота.

Модификация SiO_2 аминокислотными фрагментами открывает путь к дальнейшей функционализации материала более сложными лигандами, например полиамидаминными или полиэтилениминными раз-

ветвленными дендронами. Так, авторы [72] синтезировали гибридный материал на основе модифицированного полиаллиламином аморфного силикагеля, на поверхность которого прививали полипропилениминные дендримеры 3-го поколения, в структуру которых далее инкапсулировали наночастицы палладия. Распределение частиц в полученном катализаторе было близко к нормальному с максимумом при 2 нм. Полученный в работе гибридный катализатор демонстрировал высокую активность в селективном гидрировании фенилацетилена, изопрена и 2,5-диметилгексadiens-2,4 (70°C , 10–30 атм H_2). Удельная активность системы в гидрировании изопрена составляла около $100\,000\text{ ч}^{-1}$ даже при соотношениях субстрат/металл $> 20\,000$, в условиях которых может происходить ингибирование активной фазы реагентом. Селективность по целевым алкенам достигала 95–99%; также была продемонстрирована возможность повторного использования на протяжении как минимум четырех циклов.

В работе [73] вместо довольно дорогостоящих дендримеров на поверхность волокнистого нано-

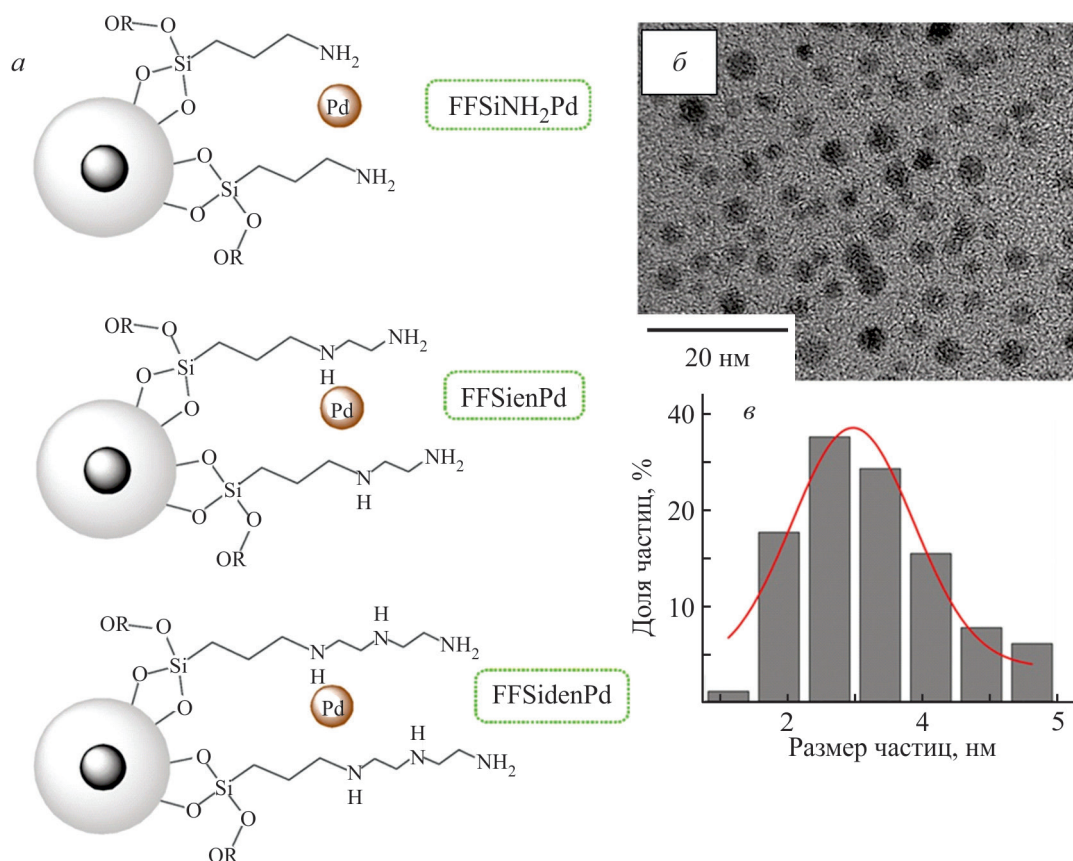
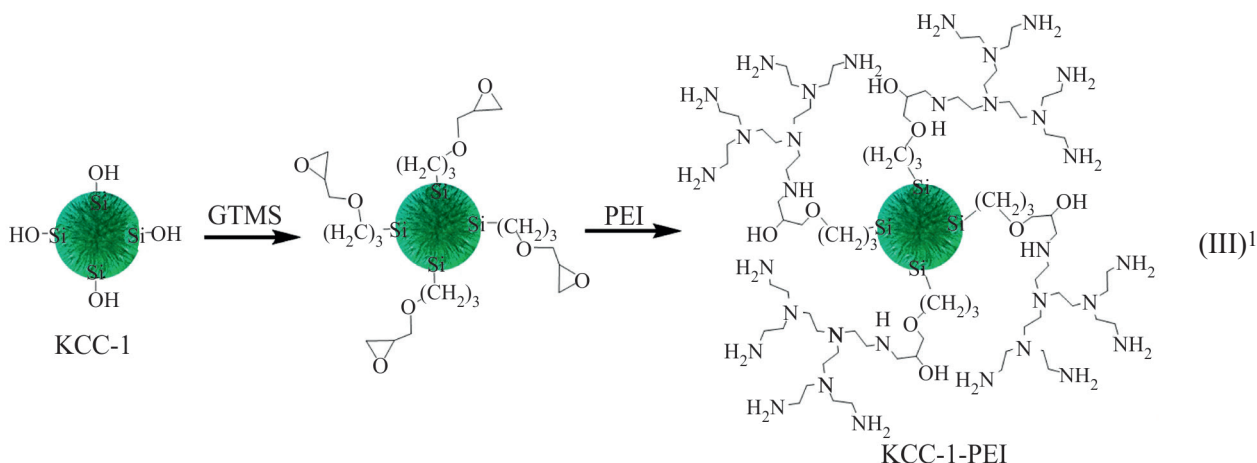


Рис. 2. Схематичное изображение катализаторов FFSiLPd ($L = -\text{NH}_2, -\text{en}, -\text{den}$) (а), микрофотография коллоидного палладия (б), распределение наночастиц палладия по размерам (в) [70].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2009 American Chemical Society.

силиката KCC-1 через промежуточную функционализацию (3-глицидилоксипропил)-триметоксисиланом наносили полиэтиленмин ($M_w \sim 800$) (III). Синтезированный таким образом материал пропитывали раствором Na_2PdCl_4 с последующим восстановлением NaBH_4 и получением катализатора KCC-1-PEI/Pd, который был испытан в жидкофазном гидрировании фенилацетилена. Данная система



Существует также возможность модификации мезопористых силикатных носителей атомами азота путем создания на поверхности материалов слоев упорядоченного азотсодержащего углерода. Было показано, что создание углеродной пленки на поверхности силикатного носителя способствует значительному росту его стабильности [74]. Между тем палладиевые катализаторы на основе подобных материалов, углеродный слой которых не был допирован какими-либо гетероатомами, быстро теряли активность вследствие агрегации наночастиц, обусловленной слабым взаимодействием между ними и углеродной пленкой носителя [75]. Создание на поверхности силиката N-допированного углеродного покрытия способствовало более эффективной инкапсуляции наночастиц палладия, их дополнительной стабилизации и контролю характеристик поверхности.

Подобные материалы также представляют собой перспективную платформу для создания катализаторов с моноатомными центрами (Single-Atom Catalysts, SAC) [76]. Катализатор $\text{Pd}_1/\text{SBA-15@N-C}$ был синтезирован путем пропитки SBA-15 водным раствором Na_2PdCl_4 с дальнейшим прокаливанием, после чего полученный материал обрабатывали раствором гидрохлорида дофамина и нагревали в печи до 900°C в атмосфере аргона. Полученный катализатор был

характеризовалась равномерным распределением частиц палладия со средним размером ~ 2.5 нм, содержание металла в системе составило 11%. Вероятно, этим была обусловлена низкая селективность катализатора: полное превращение стирола в этилбензол наблюдали уже спустя 60 мин (25°C , 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 65 моль/моль).

испытан в селективном гидрировании фенилацетилена в среде этанола; практически полная конверсия субстрата (96%) была достигнута за 10 мин с селективностью по стирулу 93% (50°C , 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 1000 моль/моль). Кроме того, катализатор $\text{Pd}_1/\text{SBA-15@N-C}$ сохранял стабильность на протяжении 6 циклов повторного использования с небольшими потерями селективности ($<5\%$).

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

Для исключения диффузионных ограничений при модификации мезоструктурных силикатов полиэтиленмином необходимо подбирать фрагменты полимера определенной массы. Данная проблема была решена в работе [77] путем использования систем типа ядро-оболочка, где в роли «оболочки» выступал мезопористый оксид кремния, а «ядром» являлись наночастицы палладия, координированные линейным или разветвленным полиэтиленмином для Pd + PEI(L)@HSS и Pd + PEI(B)@HSS соответственно. Синтез катализатора проводили последовательно в одной колбе без выделения промежуточных продуктов (рис. 3). Содержание металла в обоих катализаторах было одинаковым (1.1% Pd), в то время как средний размер

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2015 American Chemical Society.

частиц и толщина силикатной оболочки составляли 9.0 и 49 нм для Pd + PEI(L)@HSS и 6.0 и 36 нм для Pd + PEI(B)@HSS, что связывали с меньшей средне-массовой молекулярной массой полиэтиленimina в случае последнего. Полученные в работе катализаторы были испытаны в селективном гидрировании дифенилацетилена и фенилацетилена (50°C, 1 атм H₂, субстрат/Pd = 200 моль/моль). В случае обоих субстратов большей активностью характеризовался Pd + PEI(B)@HSS, что связано с меньшей толщиной силикатной оболочки. Между тем Pd + PEI(L)@HSS отличался большей селективностью в гидрировании фенилацетилена, что связывали с более эффективной координацией наночастиц палладия линейным полиэтиленимином, характеризующимся наличием в структуре почти исключительно вторичных атомов азота и, как следствие, меньшими стерическими затруднениями. Также была доказана возможность повторного использования катализатора Pd + PEI(L)@HSS на протяжении как минимум пяти циклов без потери активности и селективности.

Подобный подход к синтезу катализаторов был реализован в работе [78], однако в качестве «ядра» были совместно использованы полиэтиленимин и полиакриловая кислота. Катализатор PAA/PEI-Pd@HSNs (0.53 мас% Pd) характеризовался наличием в структуре тонких силикатных оболочек (~11.5 нм) и больших полостей (~90 нм), а также демонстрировал высокую активность в гидрировании ряда непредельных субстратов: 3-метил-1-пентин-3-ола, 3-метил-3-бутин-2-ола, дифенилацетилена и др. При 30°C, атмосферном давлении H₂ и соотношении субстрат/

Pd = 1000 (моль/моль) в среде этанола была достигнута практически исчерпывающая конверсия указанных выше субстратов с сохранением селективности по соответствующим алкенам на уровне ~90%.

Существует также возможность синтеза гибридных органо-силикатных материалов с использованием на стадии формирования кремниевых структур фрагментов не полиэтиленimina, а дендримеров. Она заключается в совместном гидролизе Si(OEt)₄ с полипропилениминными (PPI) или полиамидоаминными (PAMAM) дендримерами, модифицированными по периферии (3-глицидокси)пропилтриметоксисиланом [79]. Формирование оболочки из оксида кремния вокруг дендримерных темплатов осуществляли золь-гель методом, в результате чего получали микропористый материал со средним размером пор 1–2 нм (G3-dendr-SiO₂) (рис. 4, а). Совместный гидролиз в присутствии дополнительных полимерных темплатов, например Pluronic P123, способствовал получению мезопористых материалов типа SBA-15 с заданным размером пор 5.5–7.5 нм (G2-dendr-meso-SiO₂) [80] (рис. 4, б).

Синтезированные органо-силикатные матрицы были использованы в качестве носителей для наночастиц палладия, чья морфология значительно зависела от структуры материала и поколения дендримера [80]. Полученные катализаторы характеризовались равномерным распределением частиц со средним размером 2.81 ± 0.71 и 3.29 ± 0.34 нм для катализаторов G3-dendr-SiO₂-Pd и G2-dendr-meso-SiO₂-Pd соответственно. Более того, форма кривой распределения частиц по размеру для микропористого катализатора

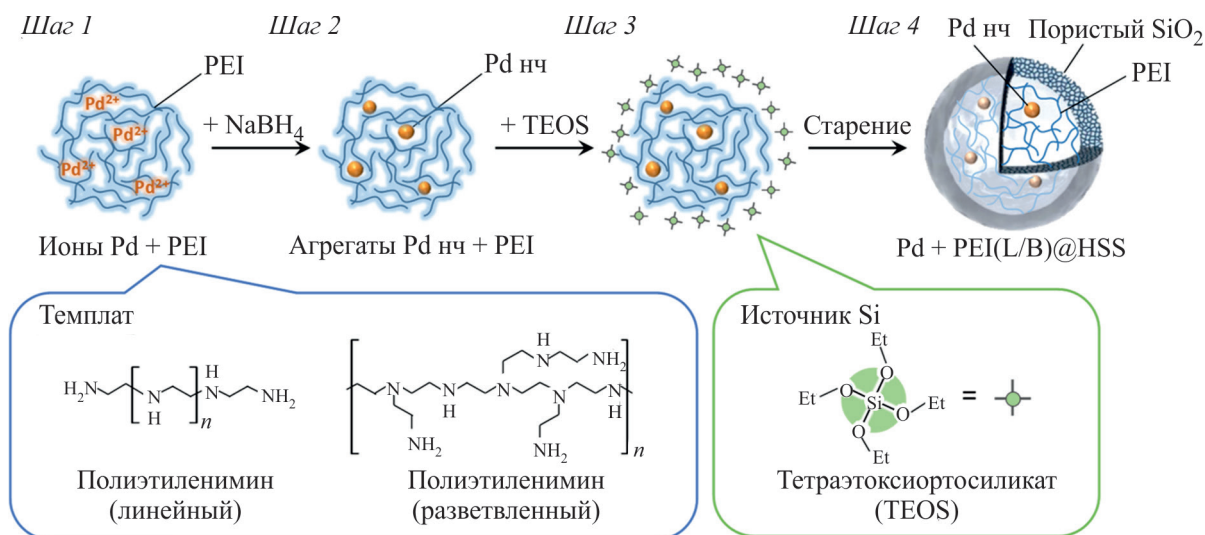


Рис. 3. Синтез Pd-катализаторов в системе ядро–оболочка [77].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2019 American Chemical Society.

G3-dendr-SiO₂-Pd соответствовала распределению пор по размеру в носителе.

Полученные Pd-содержащие катализаторы были испытаны в гидрировании различных алкинов и диенов (80°C, 10–30 атм H₂, 15–60 мин, субстрат/Pd = 7000–30 000 моль/моль) [80]. Тщательный подбор условий реакции (времени, давления водорода,

отношения субстрат/Pd) позволил достичь высокой селективности по моноенам (83–98%) в случае всех исследованных в работе катализаторов. Катализатор G3-dendr-SiO₂-Pd демонстрировал наибольшую активность в гидрировании терминальных алкинов и сопряженных диенов с селективностью по моноенам вплоть до 99%. Данный факт объясняли наличием

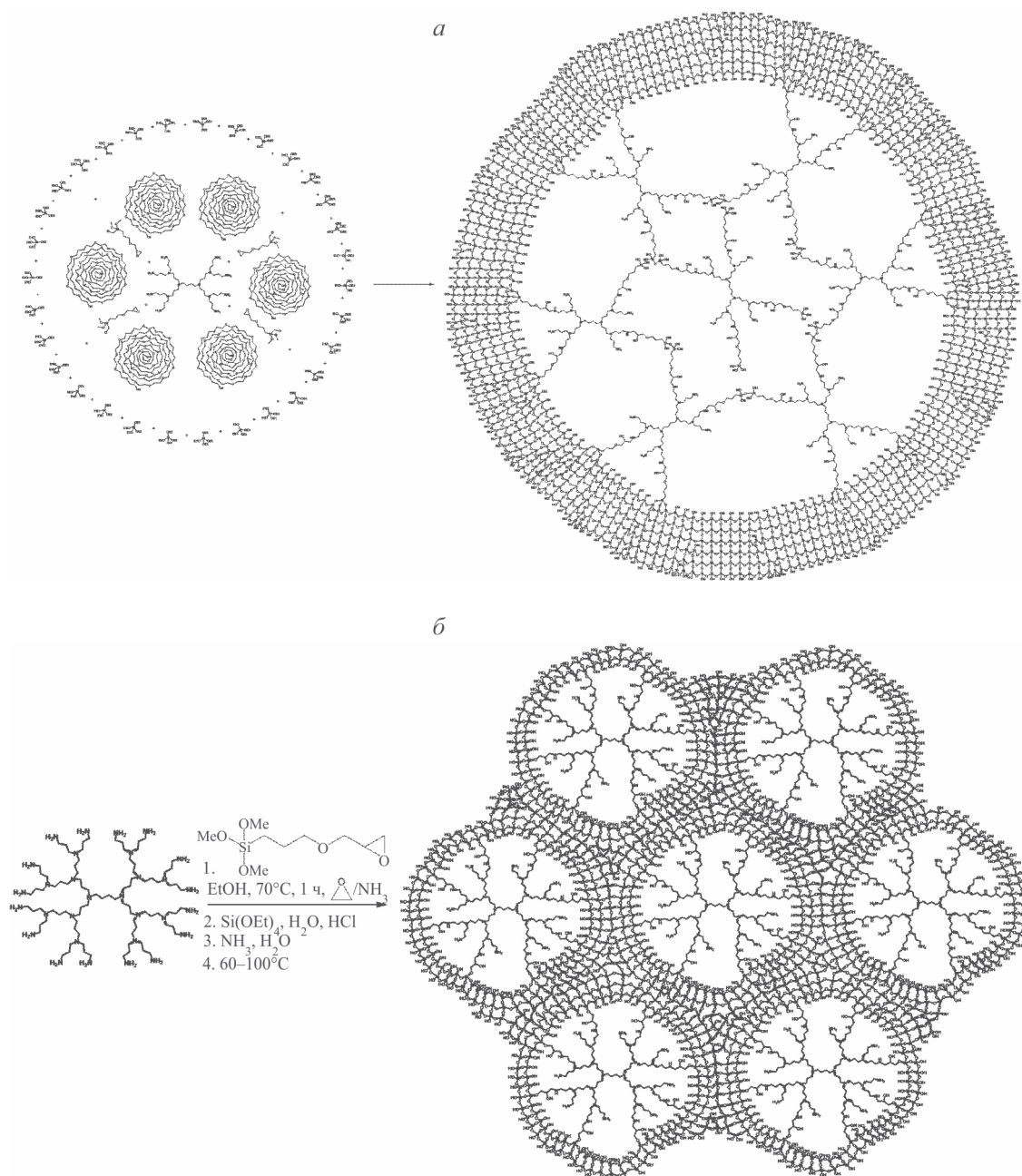


Рис. 4. Схема синтеза дендримерсодержащих гибридных органо-силикатных материалов: G3-dendr-SiO₂ (а), G2-dendr-*meso*-SiO₂ (б) [80].¹

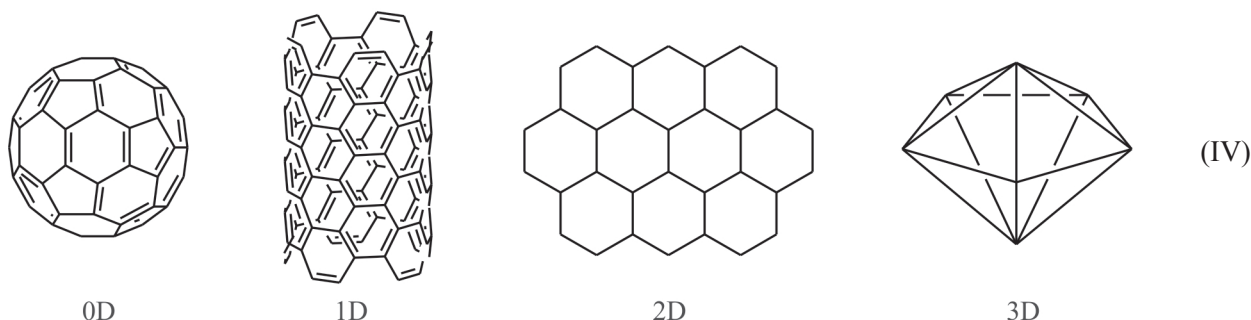
¹ Информация находится в открытом доступе. *Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A.* Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // *Catalysts*. 2017. V. 7. N 3. P. 86. <https://doi.org/10.3390/catal7030086>

в структуре PPI дендримеров третьего поколения большего числа аминогрупп и, как следствие, усилением их электронодонорного действия на палладий, способствующего упрощенной десорбции образующегося алкена [72, 80–82]. Несмотря на наличие в структуре мезопор, способствующих свободному массопереносу субстратов и продуктов реакции, катализатор G2-dendr-meso-SiO₂-Pd уступал по активности G3-dendr-SiO₂-Pd, что подтверждает определяющую роль поколения дендримерного лиганда.

Pd-Катализаторы на основе углеродных материалов

Углеродные материалы рассматриваются как перспективные носители для наночастиц палладия благодаря ряду отличительных свойств: химической инерт-

ности и высокой стабильности, высоким значениям удельной площади поверхности, развитой пористости, высокой тепло- и электропроводности [83]. Они также характеризуются низкой стоимостью производства. Углеродные материалы могут быть представлены в различных аллотропных модификациях (алмаз, графен, фуллерены, активированный уголь, углеродные нанотрубки и волокна), разнообразных формах (от порошков до волокон), а также во всех пространственных размерностях (от нульмерных фуллеренов и одномерных нанотрубок до двумерного графена и трехмерного алмаза) (IV). Их синтез может быть осуществлен различными методами, причем некоторые методики масштабированы до уровня производств, что способствует промышленному использованию углеродных материалов, в том числе в качестве носителей для катализаторов [84].



Графен — это тонкая слоистая структура из атомов углерода, расположенных наподобие «пчелиных сот», составляющая такие углеродные материалы, как фуллерены (0D), нанотрубки (1D) и графит (3D) [84, 85]. Несмотря на то что данные материалы относительно инертны, закрепление на их поверхности наночастиц может осуществляться за счет электронных взаимодействий. Так, в работе [86] синтезировали каталитическую систему на основе наночастиц палладия, нанесенных на фуллерен C₆₀, которую затем изучали в гидрировании ряда непредельных соединений — дифенилацетилена, фенилацетилена, циклогексена и гексена-1. Авторы статьи связывали равномерное распределение частиц палладия по поверхности носителя с переносом электронной плотности с палладия на электронодефицитный фуллерен. Ею же объясняли высокую активность Pd–C₆₀ в гидрировании непредельных субстратов, полная конверсия которых была достигнута за 20 мин (1 атм H₂, комн. темп., 0.01 мол% Pd). Между тем следует отметить низкую селективность по целевым олефинам в гидрировании дифенилацетилена и фенилацетилена, что может быть связано с недостатком электронной плотности на поверхности наночастиц металла. Таким образом,

хотя π-электронная система углеродных материалов способствовала равномерному распределению частиц палладия, селективность катализатора снижалась ввиду переноса электронной плотности с металла на носитель [86].

Подобные результаты были получены при использовании в качестве носителей для наночастиц палладия детонационных наноалмазов (DND), синтезированных путем детонации смеси тринитротолуол/гексоген (60/40) с дальнейшей обработкой 50% HNO₃ в автоклаве при температуре 200°C и давлении 100 атм. Катализатор Pd(2%)/DND был получен путем пропитки материала раствором комплекса Pd₂(dba)₃, средний размер частиц палладия составил 6 нм. Синтезированный катализатор был испытан в гидрировании дифенилацетилена при 20 атм H₂ и 50°C. Хотя полная конверсия субстрата была достигнута уже за 2 ч, основным продуктом реакции был 1,2-дифенилэтан, добиться значительного выхода дифенилэтилена удалось лишь при увеличении соотношения субстрат/Pd с 5000 до 50 000. Эффективную стабилизацию наночастиц авторы связывали с сохранением на поверхности ядер детонационных наноалмазов оболочки, образованной фуллерено- и

графитоподобными конгломератами, между тем ее электронного действия не было достаточно для обеспечения селективности по целевому олефину, как и было показано ранее.

Немодифицированные углеродные носители находят также применение в исследовании другого класса активных фаз — одноатомных катализаторов. Они представляют собой диспергированные по поверхности носителя атомы металлов, благодаря чему достигается исчерпывающее использование активной фазы, что особенно важно в случае довольно дорогих благородных металлов [87]. Изолированные атомы металлов демонстрируют высокую селективность во многих реакциях, включая гидрирование, однако ввиду их высокой (даже по сравнению с наночастицами) склонности к агрегации важен выбор носителя, эффективно препятствующего данному процессу.

В работе [88] в гидрировании пропина были изучены одноатомные и кластерные палладиевые катализаторы на основе ND@G — наноалмазов с графеновой оболочкой, образующейся в результате прокаливании материалов при температурах $>800^{\circ}\text{C}$. Дисперсность металла контролировали путем варьирования его загрузки. Одноатомный катализатор Pd₁/ND@G характеризовался сохранением селективности по пропену вплоть до 100% даже при высоких конверсиях субстрата (74–88% при $260\text{--}280^{\circ}\text{C}$). Хотя катализатор на основе кластерного палладия Pd_n/ND@G демонстрировал высокие значения конверсии (95–98%) уже при 70°C , его селективность была значительно ниже по сравнению с Pd₁/ND@G (85%). Высокую селективность одноатомного катализатора авторы связывали с усилением взаимодействий Pd–C и отсутствием возможности формирования β-гидридной фазы палладия.

Подобные каталитические системы были исследованы в жидкофазном гидрировании фенилацетилена [89]. Было показано, что более высокая температура прокаливания (1300 вместо 900°C) способствует возникновению большего числа дефектов, которые в свою очередь обеспечивают равномерное распределение и надежное закрепление атомов Pd. 1% Pd/ND@G демонстрировал довольно высокую активность (полная конверсия фенилацетилена была достигнута за 70 мин в мягких условиях — 1 атм H₂, 30°C , субстрат/Pd = 4000 моль/моль) и наивысшую селективность в ряду 1% Pd/ND@G (1300°C) > 1% Pd/OLC (900°C) > 1% Pd/CNT. Данную закономерность авторы связывали с усилением взаимодействий металл–носитель, обусловленным диффузией углерода в решетку Pd, которые препятствовали образованию активных во-

дородных частиц и, таким образом, способствовали повышению селективности.

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

Наиболее коммерчески доступным модифицированным углеродным материалом можно считать активированный уголь — твердый микропористый материал с высокой площадью поверхности, которая зачастую достигает $600\text{--}1000\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ [84]. Метод синтеза материала значительно влияет на его пористость, размер и форму частиц. В зависимости от условий получения размер пор активированного угля может варьироваться от 1 до 10 нм, однако в структуре могут присутствовать поры диаметром и более 10 нм, которые служат каналами для диффундирующих реагентов. Обычно активированный уголь синтезируют пиролизом органических веществ — нефтяного кокса, каменного угля, биомассы, отходов переработки — при высоких температурах (около 1000°C), отделяя затем летучие вещества. Твердый остаток подвергают активации в газовой (воздух, водяной пар или CO₂) или жидкой (HNO₃, HCl, H₂O₂) фазе, что позволяет получать на поверхности угля некоторое количество содержащих кислород функциональных групп [—COOH, —C(O)H, —OH и пр.], способствующих равномерному распределению и контролю размера наночастиц [84, 90].

Несмотря на все вышеперечисленные достоинства, синтез Pd-катализаторов на основе активированных углей сопряжен с рядом сложностей. Во-первых, поскольку данные материалы в основном микропористые, значительную роль как при синтезе катализаторов, так и при осуществлении реакции гидрирования приобретает диффузионный контроль. Ограничение доступа пропиточного раствора соли палладия вглубь структуры носителя становится причиной того, что значительная доля металла остается на поверхности материала. Как следствие, структура пор не контролирует рост наночастиц в процессе восстановления, что приводит к их широкому распределению по размерам и быстрой потере стабильности катализатора ввиду вымывания частиц с поверхности. Высокое содержание микропор также может способствовать снижению активности катализатора из-за замедления массопереноса субстратов и продуктов.

Во-вторых, дисперсность и распределение наночастиц в структуре материалов зависят от количества

функциональных групп и их природы, которые в свою очередь определяются типом и концентрацией окислительного агента, а также условиями проведения процесса. Окисление в HNO_3 и $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ обычно приводит к появлению на поверхности хинонов, карбонильных и карбоксильных групп, а в воздухе — к образованию гидроксильных групп. Распределение функциональных групп при этом оказывается случайным, потому что распределение частиц на поверхности угля может также быть неравномерным. Природа кислородсодержащих групп также определяет кислотно-основные свойства материала и соответственно электронные параметры наночастиц палладия и их стабильность. В ряде работ было показано, что хотя палладиевым катализаторам на основе активированного угля свойственна высокая активность в гидрировании ацетиленов и диенов, они склонны к ее потере за счет вымывания/спекания наночастиц, а также не проявляют высокую селективность по отношению к целевым олефинам [91, 92].

Структурированные углеродные носители — нанотрубки и нановолокна — могут быть использованы для устранения недостатков, присущих активированному углю [83]. Их поверхность также подвергают активации кислородсодержащими группами, однако важное значение в этом случае приобретают форма слоев графена и их положение относительно друг друга. Нанотрубки представляют собой цилиндрически расположенные углеродные гексагоны, при этом орбитальная структура углерода изменяется в результате изгиба графеновой плоскости и соответственно изменения длины связи и углов между атомами углерода [93]. Из-за этого угол между σ - и π -орбиталями перестает быть перпендикулярным, причем вклад их перераспределения на внешней стороне трубок оказывается выше, чем на внутренней. Образуется смесь sp^2 и sp^3 -состояний, при этом одна гибридная орбиталь остается свободной, что играет ключевую роль в дополнительной стабилизации наночастиц. Углеродные нановолокна — это цилиндрические наноструктуры из сложенных стопкой слоев графена, представленных в виде пластин, конусов или «чашек» [94]. От углеродных нанотрубок нановолокна отличает отсутствие полости, а разные виды нановолокон друг от друга — угол между графеновой плоскостью и осью волокна, а также соотношение атомов на плоскости и на краях.

В работе [95] было проведено сравнение катализаторов на основе углеродных нанотрубок (Pd/NT) и активированного угля (Pd/AC), синтезированных путем нанесения коллоидного палладия на их поверхность. Было показано, что частицы, нанесенные на активи-

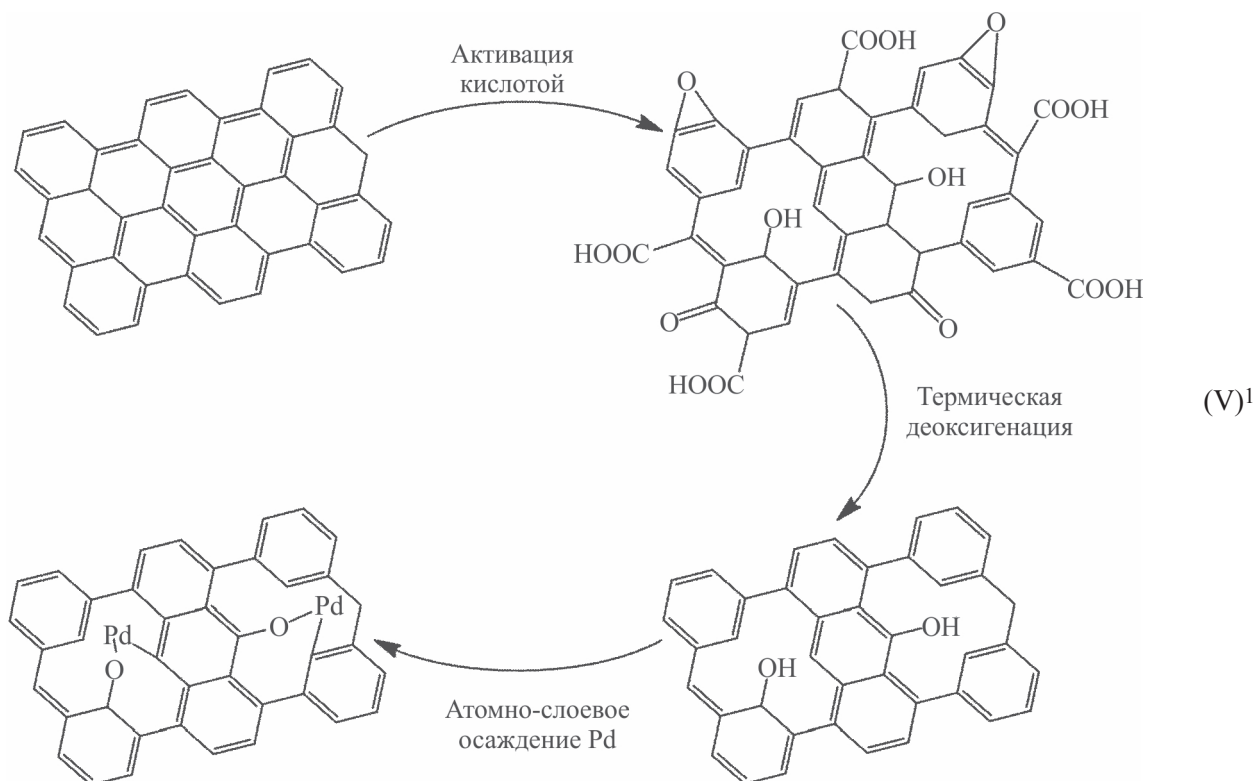
рованный уголь, агрегируют в процессе синтеза катализатора, поскольку металл ограниченно проникает в микропористую структуру носителя и по большей части концентрируется на его поверхности. Средний размер частиц составил 2.5 ± 0.6 и 5.6 ± 1.6 нм для Pd/NT и Pd/AC соответственно. Катализатор Pd/NT демонстрировал более высокую активность в гидрировании фенилацетилена по сравнению с Pd/AC (1 атм H_2 , 50°C, субстрат/Pd = 10 моль/моль), что авторы исследования связывали с меньшим размером частиц и отсутствием диффузионных ограничений. Также была показана возможность повторного использования катализатора Pd/NT на протяжении 5 циклов с сохранением активности и селективности на уровне 97%, при этом не происходило вымывания палладия в раствор, что подтверждало взаимодействие наночастиц металла с носителем.

Авторами работы [96] в гидрировании октина-1 были использованы палладиевые катализаторы на основе карбоната кальция (катализатор Линдлара) и нановолокон, состоящих из пластин (Pd/PL-CNF) и конусов (Pd/HB-CNF). Катализаторы на основе различных типов нановолокон демонстрировали приблизительно одинаковые активности, однако катализатор Pd/PL-CNF был более селективен по октену-1 (82% против 69% у Pd/HB-CNF) и по этому показателю приблизился к катализатору Линдлара (89%) (1 атм H_2 , 20°C, субстрат/Pd = 500 моль/моль). Однако исходя из результатов физико-химических исследований катализаторов, полученных в работе, нельзя однозначно установить, в чем заключается причина различий в их каталитической активности. Следует также отметить, что дезактивация Pd/PL-CNF была значительно медленнее, чем для катализатора Линдлара, что связывали с отравлением последнего солями свинца, используемыми для повышения селективности.

Контроль содержания и природы полученных на поверхности углеродных материалов в результате активации кислородсодержащих функциональных групп может осуществляться путем термической деоксигенации в инертной атмосфере. Так, в работах [97, 98] было показано, что при 1050°C уже спустя 2 мин на поверхности графенового слоя остается преимущественно фенольный кислород. На основе полученного материала методом атомно-слоевого осаждения был синтезирован катализатор $\text{Pd}_1\text{-O/graphene}$ с моноатомными центрами палладия (V). Содержание металла составило 0.25 мас%; он был равномерно распределен на поверхности носителя в форме изолированных атомов, при этом авторы отмечали наличие незначительного количе-

ства кластеров Pd. Pd существовал на поверхности носителя преимущественно в форме Pd(+2) и был координирован с фенольным кислородом и одним атомом углерода графена. Катализатор Pd1-O/graphene был испытан в селективном гидрировании 1,3-бутадиена, где демонстрировал 100%-ную селективность

по бутенам вплоть до 95% конверсии субстрата, при этом селективность по бутену-1, целевому продукту гидрирования, сохранялась почти постоянной на уровне 71%. Кроме того, катализатор Pd1-O/graphene демонстрировал устойчивость к дезактивации на протяжении 100 ч реакции.



Следует отметить, что углеродные нанотрубки могут быть модифицированы не только кислородсодержащими, но также сульфо- и аминогруппами [99]. Однако использование подобных систем в качестве носителей для палладиевых катализаторов в селективном гидрировании ацетиленов и диенов в литературе не описано.

Метод постмодификации нашел широкое применение и для упорядоченных мезопористых углеродных материалов, в частности фенол-формальдегидных полимеров. Данные материалы обладают преимуществами органических полимеров (высокой гидрофобностью, термической и химической стабильностью) и текстурными характеристиками, схожими с таковыми для неорганических мезопористых материалов (упорядоченной и регулируемой пористой структурой, высокими значениями удельной площади поверхности) [100]. Структурирование полимера осуществляется за счет использования в синтезе темплатов (чаще

всего Pluronic F127), которые затем удаляют отжигом [101]. Хотя фенол-формальдегидные носители содержат в своей структуре кислородсодержащие группы, следует отметить, что их действия оказывается недостаточно для получения равномерного распределения частиц по размерам и в структуре материалов при нанесении палладия [102]. Варианты премодификации для данных материалов ограничены доступны из-за высокотемпературной стадии отжига темплата, при которой многие заместители могут претерпевать деструкцию.

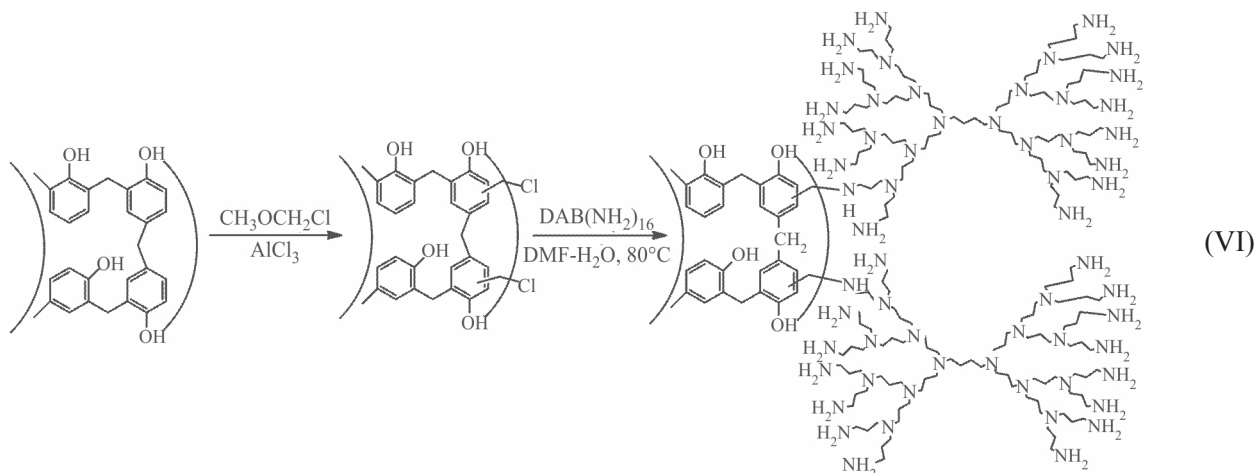
Между тем, данные материалы за счет наличия в их структуре ароматических фрагментов могут быть довольно легко модифицированы различными функциональными группами, например амино- [102] и сульфогруппами [103], а также дифенилфосфинами и дендримерами [104]. Постмодификация фенол-формальдегидных смол не только способствует равномерному закреплению наночастиц палладия, но и позволяет регулировать их каталитическую производительность.

В ряде работ [105, 106] в селективном гидрировании непредельных соединений были исследованы

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, © 2015 American Chemical Society.

палладиевые катализаторы на основе мезопористых фенол-формальдегидных смол, модифицированных сульфогруппами (MPF-SO₃H) и дендримерами (MPF-PPI-G3). Внедрение в структуру сульфогрупп осуществляли напрямую путем обработки материала хлорсульфоновой кислотой; для иммобилизации дендримеров предварительно проводили модифи-

кацию материала хлорметильными группами (VI). Постмодификация носителей сопровождалась значительным снижением значений удельной площади поверхности, что связывали как с введением объемных функциональных групп в поры материалов, так и с частичным разрушением структуры каркаса под действием хлорсульфоновой кислоты в случае MPF-SO₃H.



При инкапсулировании наночастиц палладия в случае обоих материалов удавалось добиться равномерного распределения частиц по размерам в структуре материалов, их средний размер составил 3.7 ± 0.4 и 3.3 ± 0.8 нм для катализаторов MPF-PPI-G3-Pd и MPF-SO₃H-Pd соответственно. Катализатор на основе сульфированного носителя был значительно активнее: конверсия в 98% для него была достигнута за 15 мин, в то время как для дендримерсодержащего — за 2 ч (80°C, 10 атм H₂, субстрат/Pd = 9000 моль/моль). Однако катализатор MPF-PPI-G3-Pd проявил несколько большую селективность по стиролу — 92% против 88% для MPF-SO₃H-Pd. Данную закономерность связывали с донорным эффектом азотсодержащих полидентатных лигандов, способствующим увеличению электронной плотности на поверхности Pd, что препятствует повторной адсорбции алкена. В случае же сульфогрупп наблюдали обратный эффект — перенос электронов с металла на кислород, в результате чего образующийся стирол легче реадсорбировался на поверхности палладия с дальнейшим превращением в этилбензол.

Помимо модификации различными функциональными группами уже готового носителя существует также возможность допирования — ввода гетероатомов (чаще всего азота) в структуру углеродных материалов на стадии синтеза за счет использования содержащих их исходных веществ. При использовании данного подхода частичная замена атомов углерода гетероатомами приводит к нарушению упорядочен-

ности структуры и изменению электронных свойств поверхности ввиду разницы электроотрицательностей элементов. Допирование углеродных материалов способствует увеличению их сорбционной емкости по отношению к металлу и его дополнительной стабилизации. Изменение электронных свойств поверхности носителя в свою очередь влияет на активность и селективность палладия в реакции селективного гидрирования.

Впервые Pd-катализатор на основе допированного азотом углеродного материала mpg-C₃N₄ был изучен в гидрировании фенилацетилена и его замещенных аналогов в работе [107]. Мезопористый нитрид углерода был получен путем термоиндуцированной самоконденсации цианамиды с использованием Ludox HS40 в качестве темплата. Катализатор Pd@mpg-C₃N₄ синтезировали путем осаждения, средний размер частиц металла составил 3.3 нм. Несмотря на малый размер частиц, преобладающей фазой металла (~70%) был Pd⁰. Малую склонность активной фазы катализатора к окислению авторы связывали с высоким содержанием в материале азота (60 мас%), представленного в виде π-связанных планарных слоев C—N—C и не полностью сконденсированных аминогрупп. Катализатор 6% Pd@mpg-C₃N₄ демонстрировал высокую активность в гидрировании фенилацетилена (полная конверсия была достигнута за 85 мин при 30°C, атмосферном давлении H₂ и отношении субстрат/Pd = 1000 моль/моль с сохранением селективности по стиролу на уровне 94%), что

связывали с передачей электронной плотности от поверхности материала на металл. Следует, однако, отметить, что активность катализатора постепенно снижалась при повторном использовании в связи с вымыванием частиц металла с поверхности носителя.

В работе [108] катализатор 0.3%Pd@N-C синтезировали на основе комплекса палладия и хитозана с последующей карбонизацией; при таком подходе в структуре углеродного материала были получены наночастицы металла с достаточно широким распределением по размеру в диапазоне 2–6 нм. Полученный катализатор демонстрировал высокую активность в гидрировании ряда непредельных соединений с двойными и тройными C—C-связями. Полное превращение фенилацетилена в стирол было достигнуто за 40 мин с сохранением 100% селективности (5 атм H_2 , 30°C, субстрат/Pd = 4000 моль/моль). Катализатор также сохранял активность и селективность на протяжении как минимум 5 циклов повторного использования, в то же время отмечали незначительное вымывание палладия. Подобная стратегия синтеза катализатора была реализована в работе [109], но в качестве исходных веществ для углеродного материала использовали лимонную кислоту и меламина. При использовании нитрата палладия в качестве источника металла образующиеся наночастицы оказывались покрыты ≤ 5 графеновыми слоями, допированными азотом. Полученный катализатор демонстрировал высокую активность в гидрировании фенилацетилена и ряда его производных независимо от природы заместителей (комн. темп., 2 атм H_2 , субстрат/Pd = 125 моль/моль), а также сохранял стабильный режим работы на протяжении как минимум пяти циклов повторного использования.

N-Допированные углеродные материалы также могут быть представлены в структурированной форме наносфер, нанотрубок, нановолокон, наноклеток, упорядоченных мезопористых систем. Варьирование структуры материалов является еще одним способом контроля диффузии субстратов и продуктов, электронных свойств поверхности материалов и каталитических параметров активной фазы [110].

В работе [111] было проведено изучение зависимости дисперсности наночастиц палладия и их каталитической активности в гидрировании 2-метил-6-метилена-1,7-октадиена от допирования углеродных нанотрубок атомами N и S. Было показано, что наличие гетероатомов в структуре нанотрубок способствует увеличению содержания палладия и дисперсности частиц, однако авторам работы не удалось выявить четкой зависимости между концен-

трацией гетероатомов и электронным состоянием металла. По сравнению с катализаторами на основе немодифицированных и окисленных нанотрубок катализаторы Pd/N-CNT и Pd/S-CNT в целом демонстрировали меньшую активность.

Перспективным представляется использование в качестве носителей полых мезопористых углеродных наносфер. В работе [112] синтезировали ряд палладиевых катализаторов, носителями которых выступали полые наносферы, полученные путем полимеризации допамина с использованием сфер SiO_2 в качестве темплата, который затем удаляли обработкой 3 M раствором KOH. Нанесение металла осуществляли пропиткой носителя раствором ацетата палладия с последующим восстановлением $NaBH_4$. Увеличение содержания металла способствует снижению дисперсности частиц, при этом их распределение как на поверхности, так и внутри сфер остается равномерным, что авторы связывали с наличием азота в структуре носителя. Наивысшую активность катализатор 3%Pd-HNS демонстрировал в гидрировании фенилацетилена в этаноле — полная конверсия субстрата была достигнута за 80 мин с сохранением селективности по стиrolу на уровне 96% (25°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 500 моль/моль). Катализатор сохранял активность в течение 4 последовательных циклов повторного использования.

Наносферические углеродные материалы могут быть получены в форме не только полых сфер, но также клубков из углеродных нановолокон. Такой подход был реализован в работе [113], где углеродный носитель синтезировали на основе хитозана в системе NaOH/мочевина/вода-изооктан. Полученные углеродные микросферы характеризовались средним размером 47.6 ± 12.6 нм и иерархической структурой мезо-/макропор. В качестве активной фазы выступали синтезированные заранее нанокубики палладия (Pd NCs, средний размер 8.8 нм), нанесение которых проводили путем смешения с носителем в водном растворе. Под действием электростатических сил наночастицы Pd осаждались на нановолокнах. Катализатор Pd NCs@NCM позволял достигать 99% конверсии фенилацетилена при селективности по стиrolу 95% за 5 ч (20°C, атм H_2 , субстрат/катализатор = 20 моль/моль) и демонстрировал подобные результаты на протяжении 4 циклов повторного использования. Хотя по активности полученный в работе катализатор уступал ненанесенной фазе Pd NCs приблизительно вдвое, он значительно превосходил ее по стабильности (ненанесенные нанокубики палладия агрегировали в процессе реакции) и по селективности. Данную закономерность авторы

связывали с эффектом Мотта–Шотки, т. е. снижением электронной плотности на поверхности нанокубиков палладия, индуцированным атомами азота в структуре углеродного носителя, которое приводило к уменьшению покрытия водорода на гранях Pd (100), в результате чего связывание промежуточного олефина также оказывалось ослаблено (рис. 5).

Структурированные N-допированные углеродные материалы также представляют собой перспективную платформу для создания каталитических систем с моноатомными центрами. Носители для подобных активных фаз в основном представлены микро-скопическими формами нульмерных (углеродные наносферы, MOF) и двумерных (графен, MoS₂) систем, характеризующихся высокими удельными площадями поверхности и большим количеством активных центров. Однако малый размер частиц данных материалов также становится причиной их агрегации, сложности выделения и потерь при повторном использовании. По сравнению с наноразмерными 0D и 2D материалами одномерные нановолокна сочетают достоинства как микроскопических (по диаметру), так и макроскопических (по длине) структур. Однако при стабилизации моноатомных центров в структуре нановолокон большая их часть обычно оказывается на внутренней поверхности волокна, что приводит к снижению активности катализатора.

Для устранения вышеуказанных недостатков авторами [114] был предложен новый метод синтеза палладиевого катализатора с моноатомными центрами 5.6% PdI@NC-PHF на основе полого углеродного нановолокна со структурой «бамбука». Синтез волокна осуществляли методом коаксиального эмульсионного электроформования из двух растворов: 1) микроэмульсии из дицианамид, полиакрилонитрила, поли-

стирола, диметилформамида и растворенного ацетата палладия и 2) системы полистирол/диметилформамид. Готовое волокно подвергали окислению, что способствовало, во-первых, удалению полистирола, в результате чего происходило образование внутренней полости волокна и системы пор в его оболочке, а во-вторых, циклизации и сшивке дицианамид и полиакрилонитрила, что приводило к стабилизации ионов Pd. На финальном этапе волокно карбонизовали в атмосфере CO₂. Атомы Pd²⁺ были равномерно распределены в структуре углеродного материала и скоординированы по четырем атомам азота, что препятствовало их агрегации в процессе карбонизации. Полученный катализатор был испытан в гидрировании фенилацетилена и демонстрировал не только высокую активность — конверсия субстрата 93% при селективности по стирулу 94% была достигнута при 60°C, 5 атм H₂ и отношении субстрат/Pd = 200 моль/моль за 2 ч, но и сохранение стабильности на протяжении 7 циклов повторного использования. Высокую активность и селективность PdI@NC-PHF связывали с особым механизмом протекания селективного гидрирования для одноатомных катализаторов. Молекулы H₂ в этом случае склонны к гетеролитической диссоциации ввиду поляризации связей Pd—N с образованием Pd—H⁺ и N—H[−], которые и участвуют в гидрировании связи C≡C. Образующийся в результате стирол в основном связывается с металлом за счет образования π-связей, более склонных к десорбции, чем к дальнейшему гидрированию.

Еще один метод получения допированных структурированных углеродных носителей заключается в прямой карбонизации синтезированных ранее пористых материалов, например металл-органических каркасов [115, 116]. Благодаря такому подходу



Рис. 5. Схема гидрирования алкинов на поверхности ненанесенных и нанесенных Pd NCs [113].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2019 American Chemical Society.

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

Так, в исследовании [117] был синтезирован ряд палладиевых катализаторов с разным содержанием металла на основе материала MDPC, полученного путем карбонизации металл-органического каркаса ZIF-67 [$\text{Co}(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2$]. Pd-Катализаторы с содержанием металла 0.86, 2.39 и 3.97 мас% были испытаны в селективном гидрировании фенилацетилена в мягких условиях (25°C, 1 атм H_2). Оптимальное соотношение конверсии субстрата и селективности по стирулу (98 и 88% соответственно) было достигнуто для катализатора Pd-MDPC (2.39) за 70 мин (субстрат/Pd = 500 моль/моль), наиболее эффективно реакция протекала в среде метанола. Следует также отметить, что наличие в структуре материала ферромагнитного кобальта позволяет эффективно выделять катализатор из реакционной смеси; Pd-MDPC (2.39) демонстрировал сохранение активности и селективности на протяжении 4 циклов повторного использования.

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

Так, в работе [118] на основе α -целлюлозы, NaHCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ синтезировали допированный азотом иерархический пористый углеродный носитель NHPC, который затем обрабатывали диэтиленetriамином (DETA), в результате чего осуществлялось нуклеофильное замещение эпоксидных и гидроксильных групп носителя на аминогруппы. Синтез палладиевого катализатора Pd/NHPC-DETA на основе полученного материала осуществляли путем его пропитки водным раствором PdCl_2 с дальнейшим восстановлением в токе водорода; содержание металла составило 0.78%. Наночастицы палладия были равномерно распределены по поверхности носителя со средним размером 1.4 нм. Полученный катализатор был испытан в селективном гидрировании ряда алифатических и ароматических алкинов (35°C, 1 атм H_2 , 0.04 мол% Pd), где показал наибольшую активность в гидрировании алкинов с тройной связью внутри углеродной цепи ввиду, вероятно, их относительно слабой адсорбции на поверхности металла, обусловленной стерическими факторами. Для

всех субстратов селективность по целевым моноенам сохранялась на уровне 93–99% даже при практически полной конверсии субстрата. Pd/NHPC-DETA сохранял активность на протяжении 20 циклов повторного использования, отмечали крайне малое вымывание металла с поверхности. Эксперименты по термопрограммируемой десорбции ацетилена и этилена показали, что энергия адсорбции изменяется в ряду алкин < DETA < алкен, благодаря чему лиганд не препятствует доступу ацетиленового субстрата к активным центрам, но в то же время ограничивает реадсорбцию образующегося олефина.

Pd-Катализаторы на основе металл-органических каркасов

Металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOFs), называемые также пористыми координационными полимерами, — это двух- или трехмерные пористые кристаллические материалы, состоящие из металлических катионов либо оксидных кластеров (вторичных строительных блоков) и полидентатных органических лигандов [119, 120]. Они обладают дышащими структурами, т. е. могут претерпевать обратимые структурные переходы. Настройку состава и пористости каркаса можно осуществлять варьированием природы катиона металла, линкера (так называемая премодификация), а также постмодификацией, когда уже готовый материал обрабатывают специальными реагентами с целью введения необходимых функциональных групп. Металл-органические каркасы находятся на границе микро- и мезопористости и характеризуются ультравысокими удельными площадями поверхности вплоть до $10\,000\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ [121].

Использование металл-органических каркасов в гетерогенном катализе весьма перспективно благодаря их упорядоченным пористым структурам и высоким значениям удельной площади поверхности, разнообразию топологий, равномерному распределению пор по размерам, наличию металлических центров и органических линкеров. Настройка размера и формы пор металл-органических каркасов не только открывает путь к субстратно-селективному катализу при минимальных ограничениях массопереноса, но также способствует получению ультрамалых частиц и препятствует их вымыванию.

Хотя узлы металл-органических каркасов зачастую содержат атомы кислорода, в терминологии исследователей данной темы узловые атомы не считаются модификацией, поскольку нет прямых подтверждений их влияния на каталитическую актив-

ность инкапсулированных наночастиц, в частности, в селективном гидрировании ацетиленов и диенов. То же самое касается расположенных в узлах материалов катионов переходных металлов (Cr, Mn, Cu), которые способны проявлять синергическое действие, активируя молекулы субстрата, однако не влияют напрямую на геометрию и электронные свойства поверхности наночастиц. Не модифицированные функциональными группами металл-органические каркасы классов MOF, HKUST, MIL и UiO были использованы в качестве носителей для наночастиц палладия в гидрировании непредельных соединений. Следует отметить, что важную роль в синтезе катализаторов подобного рода играет метод инкапсуляции наночастиц.

Метод химического осаждения из газовой фазы использовали в работе [122] для внедрения ионов Pd^{2+} из прекурсора $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ в структуру каркаса MIL-101(Cr) с последующим восстановлением металла в токе водорода. Содержание металла составило 0.6 мас%, средний размер частиц — 6.5 нм. Следует отметить, что средний размер частиц был значительно больше размера пор MIL-101(Cr) (1.2 нм), что авторы связывали с формированием одной частицы в нескольких соседних порах сразу. Катализатор Pd@MIL-101(Cr) был испытан в гидрировании 2-бутин-1,4-диола при 50°C и 5 атм H_2 в водной среде. Конверсии субстрата в 93% удалось достигнуть за 5 ч (субстрат/Pd = 65 моль/моль), однако селективность по целевому продукту — 2-бутен-1,4-диолу — значительно снижалась после 3 ч реакции ввиду активного образования продукта полного гидрирования. Повышения селективности до 93% при полной конверсии субстрата удалось добиться при повышении температуры реакции до 70°C. Также катализатор демонстрировал стабильность в течение 5 циклов повторного использования.

Авторы [123] сначала синтезировали наночастицы палладия путем восстановления $\text{Pd(NO}_3)_2$ боргидридом натрия, причем для предотвращения агрегации образующихся наночастиц раствор NaBH_4 подавали в виде аэрозоля. Затем в получившийся раствор добавляли металл-органический каркас Zn-MOF-74. Частицы металла были равномерно распределены по поверхности носителя, их средний размер составил 2.5 нм при содержании металла 1.8 мас%. Полученный катализатор Pd@Zn-MOF-74 был испытан в гидрировании фенилацетилена (1 атм H_2 , 40°C, гексан, субстрат/Pd = 1100 моль/моль) и демонстрировал селективность по стиrolу на уровне 92% даже после достижения полной конверсии субстрата (12 ч). Столь высокую селективность по целевому продукту

объясняли эффектом ионов цинка в узлах каркаса, способствующих адсорбции $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи фенилацетилена. Высокой селективности по моноенам также удалось добиться в гидрировании 2-бутин-1,4-диола при использовании палладиевого катализатора на основе цинксодержащего каркаса MOF-5 в работе [124]. Однако авторы объясняли данную закономерность усилением адсорбции на координационных центрах каркаса не ацетиленового субстрата, а образующегося моноена, в результате чего замедлялась его изомеризация и полное гидрирование.

Также в качестве носителей для наночастиц палладия были испытаны металл-органические каркасы класса UiO с Hf и Zr в узлах материалов [125, 126] (рис. 6, а, б). Способ нанесения активной фазы определял ее морфологию и каталитические свойства в селективном гидрировании. Традиционный подход предполагает пропитку металл-органического каркаса раствором прекурсора палладия с его дальнейшим восстановлением. Морфология частиц в таком случае зависит главным образом от природы восстановителя: при использовании PEG-1500, менее активного агента, получали довольно крупные частицы в диапазоне 8–12 нм [125], а при использовании боргидрида натрия — размером 3.5 нм [126]; в обоих случаях частицы располагались на поверхности материала. Крупные частицы способствовали быстрому достижению полного превращения фенилацетилена (17 мин, 40°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 10 моль/моль), однако селективность по стиrolу падала с ростом конверсии субстрата. Кроме того, активность катализатора снижалась с каждым новым циклом повторного использования. Стабилизация наночастиц на поверхности материала может быть обеспечена путем наращивания оболочки из такого же каркаса [126], не ограничивающей массопереноса молекул. Синтезированный таким образом катализатор UiO-67@Pd@UiO-67 демонстрировал высокую активность и селективность (100%-ная конверсия фенилацетилена была достигнута за 28 мин с сохранением селективности по стиrolу на уровне 93% при 10°C, 5 атм H_2 , субстрат/Pd = 6500 моль/моль), которые сохранялись на протяжении 5 циклов повторного использования.

Наночастицы палладия могут быть синтезированы отдельно и затем внедрены в структуру материала. Достоинством данного подхода является получение частиц желаемой морфологии путем использования определенных реагентов и условий реакции. Так, в работе [127] коллоидные наночастицы палладия были получены путем восстановления в водной среде с использованием поливинилпирролидона как ста-

билизатора, их средний размер составлял 7.6 нм. Инкапсуляцию наночастиц осуществляли двумя способами. В случае Pd/UiO-66(Hf) их наносили на поверхность путем пропитки каркаса, таким образом, частицы оказывались закрепленными на поверхности материала (рис. 6, в). В другом случае каркас синтезировали сольвотермальным методом вокруг наночастиц (подход «бутылка вокруг корабля»), в результате получали катализатор Pd@UiO-66(Hf), у которого частицы располагались в структуре материала (рис. 6, з). Оба катализатора были испытаны в гидрировании фенилацетилена (80°C , $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$, диоксан, 1.48 мол% Pd). Pd/UiO-66(Hf) проявил большую активность [274.1 ч^{-1} против 143.2 ч^{-1} для Pd@UiO-66(Hf)], что обусловлено большей доступностью частиц. В то же время Pd@UiO-66(Hf) характеризовался более высокой селективностью по стиролу (93% против 84% при почти количественной конверсии), что может быть связано как с синергическим эффектом каркаса, так и с субстратной селективностью

[размер молекулы фенилацетилена — 6.7 \AA — близок к размеру окна UiO-66(Hf) — 7 \AA].

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

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

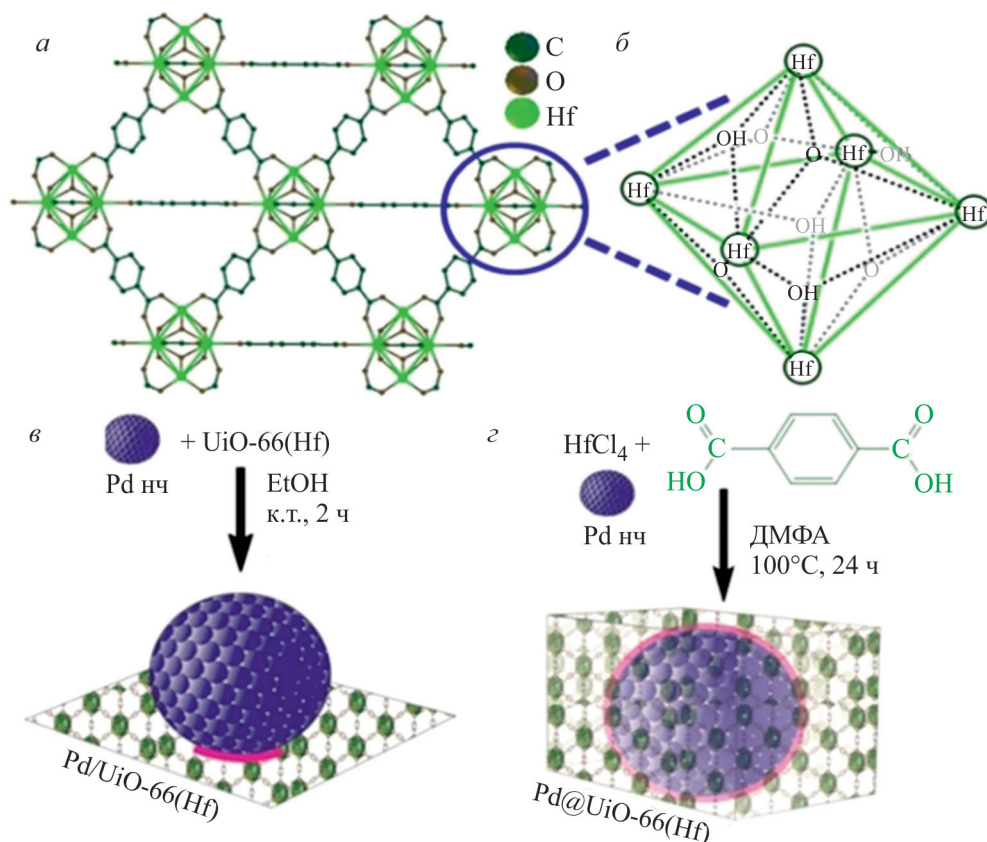


Рис. 6. Схематическое изображение каркаса UiO-66(Hf) (а), его вторичного строительного блока (б); синтеза катализаторов Pd/UiO-66(Hf) (в) и Pd@UiO-66(Hf) (з) [127].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 21.11.2024, © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

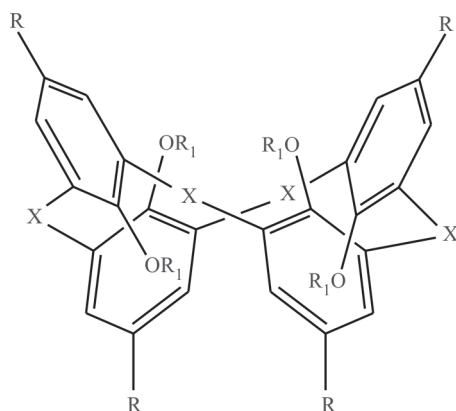
— Наличие азотсодержащих фрагментов в структуре способствует получению наночастиц палладия, равномерно распределенных по размерам и структуре материала, как в случае восстановления ионов металла в порах металл-органического каркаса [125, 128], так и при нанесении на поверхность материала синтезированных ранее частиц [126, 129].

— Функциональные группы в структуре каркасов способствуют снижению скорости гидрирования как ввиду их координации с частицами палладия, в результате чего блокируется часть активных центров на поверхности металла, так и из-за дополнительных ограничений массопереноса [125]. Заметную роль в данном случае играет топология металл-органического каркаса: из двух модифицированных аминогруппами катализаторов — 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) и 1%Pd/IRMOF-3 — более активным оказался последний, характеризующийся кубической топологией, способствующей свободной диффузии в его пористой структуре как прекурсора, так и реагентов [124].

— Повышению селективности по целевому моноену способствуют материалы, в которых атомы азота функциональных групп содержат неподеленную пару электронов и за счет этого способны вступать в координационные взаимодействия с наночастицами палладия [124, 125]. В то же время металл-органические каркасы на основе пиридин-2,5-дикарбоксилатных и 2-метилимидазольных линкеров, гетероатом азота которых координирован с неорганическими строитель-

ными блоками, не отличаются высокой селективностью, поскольку такое взаимодействие препятствует их координации с наночастицами Pd [124, 128, 129].

Еще одной стратегией премодификации металл-органических каркасов является внедрение в их структуру на стадии синтеза «гостевых» молекул — каликс[4]аренов, ионных жидкостей и т. д. Молекулы каликс[4]аренов двух типов (К-I и К-II) были внедрены в структуру металл-органического каркаса MOF-5 (VII) [124]. Было показано, что в структуре композитного носителя К-I/MOF-5 по крайней мере 60% пространства пор оказалось занято «гостевыми» молекулами, что способствовало локализации наночастиц палладия на поверхности или в приповерхностном слое носителя и повышению активности 1%Pd/K-I/MOF-5 в гидрировании 2-бутин-1,4-диола относительно немодифицированного Pd/MOF-5 в мягких условиях (20°C, 1 атм H₂, субстрат/Pd = 3500 моль/моль). Для первого конверсия субстрата в 95% была достигнута за 17 мин с селективностью 95% по целевому олефину, а для второго — за 40 мин с селективностью 92%. В свою очередь 1%Pd/K-II/MOF-5 характеризовался еще более низкой активностью (конверсия 95% была достигнута за 54 мин с селективностью 97% по олефину), поскольку пространственно-затрудненный каликс[4]арен К-II локализовался в основном на поверхности каркаса, снижая доступность нанесенных наночастиц, а серосодержащие и нитрильные заместители в его структуре способствовали «отравлению» активных центров.



К-I: R₁ = CH₂COOH, X = CH₂
 К-II: R = *t*-Bu, R₁ = CH₂CN, X = S

(VII)

В работе [130] синтезировали катализаторы Pd/MOF и Pd/MOF/IL на основе как немодифицированного металл-органического каркаса HKUST-1 [Cu₃(BTC)₂, BTC = бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота], так и его аналога, модифицированного в процессе синтеза трифторацетатом 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (IL). Полученные системы были испытаны в гидрировании фенилацетилена в мягких условиях (атм. давление H₂, 30°C, субстрат/Pd = 1500 моль/

моль). Селективность по стиролу в случае Pd/MOF составила 99%, однако реакция протекала медленно: 83%-ная конверсия субстрата была достигнута за 12 ч. Столь малую активность связывали с агрегацией наночастиц палладия на поверхности материала, что может быть обусловлено как недостаточной стабилизацией металла структурой каркаса, так и крайне низкой скоростью его восстановления аскорбиновой кислотой.

В то же время конверсии фенилацетилена в 99% для Pd/MOF/IL удалось достичь за 40 мин ($\text{TOF} = 2287 \text{ ч}^{-1}$), а селективность по отношению к стиrolу составила 99%, что связывали как с лигандным эффектом азотсодержащей ионной жидкости, так и с высокой дисперсностью частиц палладия. Ионная жидкость взаимодействовала как с наночастицами Pd, так и с ионами Cu^{2+} в структуре MOF, с чем авторы связывали также улучшение стабильности катализатора, который сохранял активность и селективность на протяжении 5 циклов повторного использования.

Следует отметить, что на стадии синтеза металл-органических каркасов в их структуру может быть введен лишь ограниченный ряд функциональных групп, способных выдержать относительно жесткие условия сольвотермального синтеза ($80\text{--}120^\circ\text{C}$), присутствие N,N-диметилформамида и N,N-диэтилформамида [131]. Использование стратегии постмодификации позволяет расширить круг фрагментов, которыми могут быть функционализированы MOF, и, таким образом, получать пористые материалы с богатым набором свойств и характеристик. Между тем примеров их использования в качестве носителей для наночастиц палладия в селективном гидрировании ацетиленов и диенов найдено не было.

Pd-Катализаторы на основе пористых органических полимеров

Еще одним перспективным классом носителей для наночастиц палладия являются пористые органические полимеры — материалы, синтезируемые исключительно из органических мономеров в ходе различных реакций полимеризации/кросс-сочетания и потому преимущественно состоящие из легких элементов: C, H, N, O, S [132, 133]. Их отличают высокие значения удельной площади поверхности, регулируемые геометрия и объем пор и высокая гидротермальная стабильность, обусловленная сильными ковалентными взаимодействиями частиц каркаса [134]. В зависимости от синтетических подходов, состава и строения пористые органические полимеры могут быть разделены на подклассы, включающие сверхсшитые полимеры, фенол-формальдегидные смолы, дендримерные матрицы, сопряженные микропористые полимеры, а также пористые ароматические каркасы, ковалентные органические каркасы и пористые органические клетки.

Сверхсшитые полимеры. Одними из первых среди пористых органических полимерных носителей были получены сверхсшитые полистиролы [135]. Для синтеза данного типа полимеров прекурсоры (линейные

или с низкой степенью сшивки) смешивают в термодинамически совместимом («хорошем») растворителе (чаще всего 1,2-дихлорэтано) до набухания, благодаря чему между полимерными цепями образуется свободный объем. Затем для образования сшивок к смеси добавляют катализаторы (кислоты Льюиса — SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3) и (или) дополнительные сшивающие агенты, причем полимерные цепи должны оставаться в набухшем состоянии. После вакуумирования материала из пространства, которое было занято растворителем, формируются микропоры. В результате образуются крайне жесткие полимерные системы, характеризующиеся высокими удельными площадями поверхности ($600\text{--}2000 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$).

Наиболее быстрым способом получения сверхсшитого полистирола остается реакция Фриделя–Крафтса, при использовании которой расположение сшивок оказывается случайным [136]. Широкое разнообразие доступных для синтеза мономеров ароматического ряда дает возможность контроля размера пор и площади поверхности материалов. В качестве сшивающих агентов могут быть использованы дихлорэтан, диметоксиметан, тетрахлорметан, дихлорсилолы. В ходе синтеза может быть достигнута крайне высокая плотность сшивки (даже превышающая 100%), в связи с чем выбор исходных веществ и условий проведения реакции играет решающую роль, поскольку при осуществлении синтеза в неверно оптимизированной системе возможно образование плотного непористого материала. Сверхсшитые полистиролы привлекают внимание исследователей в качестве носителей для наночастиц переходных металлов ввиду их высокой химической, термической и механической стабильности, развитой пористости и коммерческой доступности. Поскольку сверхсшитые полистиролы содержат в структуре одновременно микро, мезо- и макропоры, существует возможность контроля размера наночастиц, формирующихся в порах, массопереноса реагентов и субстратной селективности.

В литературе описаны системы на основе наночастиц палладия [137], иммобилизованных в поры коммерчески доступного сверхсшитого полистирола MN270, которые были испытаны в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов — дегидролиналоола, дегидроизофитола и диметилэтинилкарбинола. Был синтезирован ряд катализаторов с содержанием металла 5, 3, 1, 0.3 и 0.1 мас%. Показано, что распределение наночастиц палладия по размеру зависит от содержания металла. Катализатор MN270/Pd-5% содержал как малые частицы со средним размером $8.4 \pm 0.8 \text{ нм}$, так и более

крупные диаметром до 25 нм. Размер наночастиц в образцах MN270/Pd-3% и MN270/Pd-1% составил 34.9 ± 3.7 и 31.9 ± 3.4 нм соответственно. Снижение содержания палладия до 0.3 и 0.1 мас% способствовало уменьшению среднего размера наночастиц до 22.2 ± 1.5 и 6.9 ± 1.0 нм соответственно. Наличие во всех образцах наночастиц большого размера авторы связывали с высокой гидрофильностью прекурсора Na_2PdCl_4 , равномерное распределение которого в структуре гидрофобного MN270 было затруднено. Из всех изученных в работе катализаторов наивысшую активность проявил MN270/Pd-0.1%, что авторы объясняли наличием в его структуре малых частиц, характеризующихся высоким содержанием активных центров. Кроме того, наблюдали зависимость активности катализатора от размера субстрата: с уменьшением размера молекулы активность возрастала. При этом для всех катализаторов и субстратов селективность по целевым олефинам сохранялась на уровне 95–98%, а активность была в 2–4 раза выше, чем для промышленных катализаторов на основе Al_2O_3 и CaCO_3 .

В дальнейших исследованиях авторы также установили зависимость активности Pd-содержащих катализаторов на основе свёрхсшитого полистирола от природы растворителя [138] и пористости носителя [139]. Активность катализаторов зависела от размера наночастиц, который в свою очередь определялся распределением пор по размерам. Наличие в структуре носителя открытых макропор способствовало интенсивной миграции наночастиц к поверхности носителя и их агрегации. Растворитель в свою очередь оказывал значительное влияние на производительность катализатора. Так, в случае полярных растворителей активность катализатора 0.2%Pd/MN270 (60°C, 3 атм H_2) в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола изменялась в ряду $i\text{-PrOH} > \text{EtOH} > \text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$, а для неполярных — циклогексан $>$ октан \geq гексан $>$ гептан, при этом последовательность по селективности относительно 2-метил-3-бутен-2-ола была практически противоположной: гексан $>$ гептан $>$ октан $>$ циклогексан. Был сделан вывод, что активность катализатора зависела преимущественно от взаимодействий растворитель–палладий: с уменьшением силы адсорбции растворителя на металле активность возрастала. Наивысшей селективности по 2-метил-3-бутен-2-олу (99.6%) удалось достичь при использовании толуола.

В ряде работ [140–143] палладиевые катализаторы на основе модифицированных сульфо- и аминогруппами свёрхсшитых полистиролов MN500 и MN100 использовали в селективном гидрировании различ-

ных непредельных соединений, включая фенилацетилен и 2-метил-3-бутин-2-ол. Функционализация исходного немодифицированного материала MN270 ведет к снижению значения его удельной площади с 1373 до 539 и 724 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для MN500 и MN100 соответственно. Между тем, поскольку свёрхсшитые полистиролы характеризуются широким распределением пор по размерам, авторы работ не отмечали значительного вклада в протекание реакций диффузионных ограничений, создаваемых группами $-\text{NH}_2$ и $-\text{SO}_3\text{H}$. Также было показано, что введение функциональных групп в отличие от природы восстановителя не оказывало влияния на размер частиц (для подобных материалов составляющий обычно 1.5–5 нм), что связано с формированием частиц преимущественно в мезопорах.

Сравнение активности катализаторов 0.5%Pd/MN270, 0.5%Pd/MN100 и 0.5%Pd/MN500 осуществляли в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. Активность катализаторов изменялась в ряду 0.5%Pd/MN270 $>$ 0.5%Pd/MN100 $>$ 0.5%Pd/MN500. Системы 0.5%Pd/MN100 и 0.5%Pd/MN500 характеризовались индукционным периодом на начальных временах реакции, который авторы связывали с постепенным восстановлением в ходе реакции палладия, образовавшего комплексы с функциональными группами носителя. В случае 0.5%Pd/MN500 авторы в качестве причины также указывали частичное отравление палладия образующейся *in situ* в ходе восстановления сульфогрупп серой. Катализатор 0.5%Pd/MN100 проявил наиболее высокую селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу (99%) и сохранял ее на уровне 96–98% даже при высоких значениях конверсии исходного субстрата на протяжении 3 циклов повторного использования (1 атм H_2 , 90°C). Катализатор 1%Pd/HPS-NR₂ на основе материала, аналогичного MN100, также проявил высокую активность в гидрировании фенилацетилена: полная конверсия субстрата в толуоле была достигнута за 20 мин, селективность по стирулу составила 88% (1 атм H_2 , 90°C, субстрат/Pd = 5000 моль/моль). Было показано, что повышение температуры соответствует более высокому выходу целевого олефина.

Создание трехмерной структуры в случае свёрхсшитых полимеров возможно также за счет использования в реакции Фриделя–Крафтса мономеров с тетраэдрической структурой, например производных тетрафенилметана. Так, в работе [144] на основе 4-третиланилина и диметоксиметана в присутствии FeCl_3 был синтезирован микро-мезопористый сшитый полимер PP-3, структурно напоминающий полые трубки.

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

В качестве префункционализированных мономеров для синтеза сверхсшитых полимеров также могут быть использованы ионные жидкости, в частности содержащие имидазол [145, 146]. Данные молекулы известны своей способностью к сильному комплексообразованию с атомами переходных металлов, что делает полимерные ионные жидкости на их основе эффективными носителями и стабилизаторами наночастиц. Между тем данные материалы характеризуются низкими удельными площадями поверхности, неупорядоченными структурами и ограниченной термической стабильностью, в связи с чем сшивка полимерных цепей представляется перспективным способом решения данных проблем. Так, в работе [145] был синтезирован материал на основе имидазолий тетрахлорпалладата, диметоксиметана и толуола, который помещали в реакционную смесь без предварительного восстановления. Полученный катализатор использовали в жидкофазном гидрировании фенилацетилена до стирола (35°C, атм. давление H_2 , 10 мл этанола, субстрат/Pd = 420 моль/моль), где он демонстрировал селективность на уровне 95% даже при практически полном превращении субстрата, а также сохранение активности на протяжении 5 циклов повторного использования. Подобный подход был также использован в работе [146], однако в качестве мономера авторами был выбран дивинилимидазолий бромид, а полимеризацию осуществляли не по реакции Фриделя–Крафтса, а путем свободно-радикальной полимеризации, индуцированной азобисизобутиронитрилом. Нанесение палладия осуществляли комбинацией методов ионного обмена и испарения аммиака с последующим восстановлени-

ем $NaBH_4$. Наивысшую активность в жидкофазном гидрировании фенилацетилена (комн. температура, атм. давление H_2 , 1 ммоль суб., 0.5 мол% Pd, 4 мл CH_3CN) демонстрировал катализатор Pd/IPP-AE-3, содержащий 3 мас% Pd: конверсия субстрата 98% была достигнута за 5 ч с сохранением селективности по стирулу на уровне 99%. Данный катализатор также сохранял активность на протяжении 5 циклов повторного использования.

Дендримерные матрицы. В отдельный класс полимерных носителей можно выделить материалы на основе дендримеров — симметричных макромолекул, обладающих регулярной разветвленной структурой, содержащей ядро, повторяющиеся фрагменты-ветви и периферийные группы [147–149]. Дендримеры нулевого поколения (G0) имеют одну точку ветвления в каждом фрагменте, первого поколения (G1) — две точки ветвления и так далее; внешний слой дендримера образован поверхностными функциональными группами. Наиболее известными системами являются полипропилениминные (PPI) [150, 151] и полиамидоаминные (РАМАМ) дендримеры [152].

Катализаторы на основе наночастиц палладия и дендримеров получают путем обработки последних солями металла с последующим восстановлением избытком боргидрида натрия в воде или спирте [148, 153]. Главными достоинствами использования дендримеров в качестве носителей для наночастиц являются [147]:

- возможность сорбции определенного количества металла за счет его координации гетероатомами в узловых и терминальных положениях;

- контроль размера наночастиц и их стабилизация за счет координации по внутренним функциональным группам дендримера;

- контроль субстратной селективности путем выбора поколения дендримера и (или) модификации концевых групп, определяющих растворимость дендримера и родство к субстрату.

Известно, что природа дендримера оказывает существенное влияние на селективность Pd-содержащих катализаторов в селективном гидрировании алкинов и диенов. Например, при использовании в качестве носителей для наночастиц палладия полиарилэфирных или полиарилсложноэфирных дендримеров тройные и сопряженные двойные связи претерпевают исчерпывающее гидрирование [154, 155]. Между тем алкины и диены можно селективно гидрировать в соответствующие моноены в присутствии Pd-катализаторов на основе триазолсодержащих, РАМАМ и PPI дендримеров. При этом селективность реакции возрастает с ростом поколения дендримера,

что связано с усилением влияния донорных третичных аминогрупп в узлах, определяющих электронные и геометрические параметры активных центров и, как следствие, адсорбцию субстратов и промежуточных продуктов реакции [81, 156, 157]. Но следует отметить, что распределение продуктов селективного гидрирования алкинов и в большей степени диенов зависит также от структуры субстрата (включая доступность непредельных связей) и его электронных свойств (присутствие донорных или акцепторных групп). В случае стерически затрудненных субстратов с ростом поколения дендримера может наблюдаться снижение конверсии (отрицательный дендритный эффект) [72, 158].

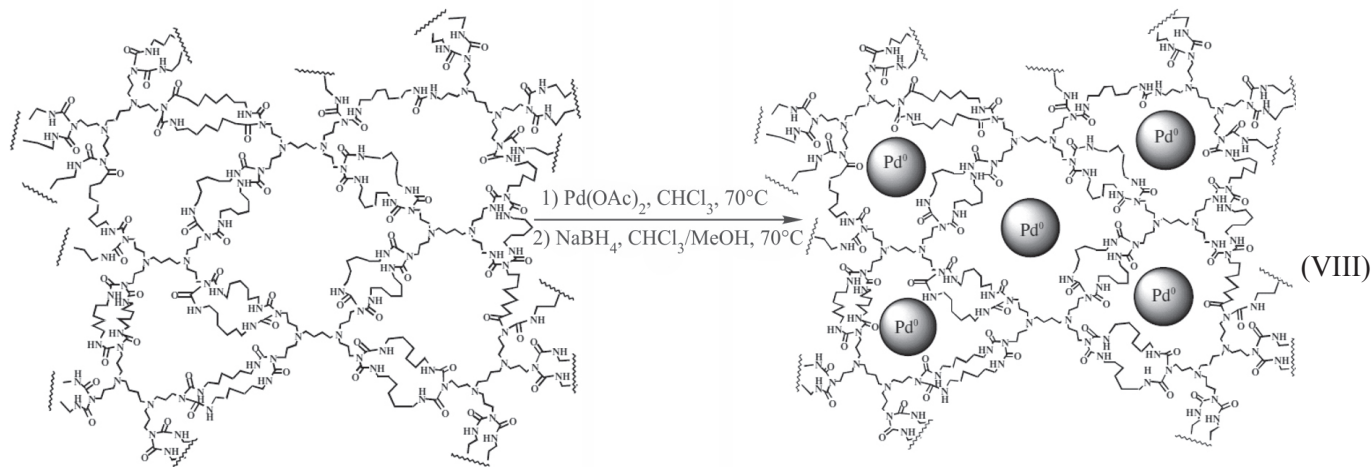
Хотя гомогенные катализаторы на основе дендримеров проявляют необыкновенно высокую активность и селективность, следует отметить, что их хранят и используют преимущественно в качестве коллоидных растворов, которые претерпевают постепенную дезактивацию в результате вымывания либо высаживания металла из матрицы дендримера [159, 160]. Следует также принять во внимание

трудоемкость процесса выделения гомогенных катализаторов на основе дендримеров из реакционной смеси, потому для решения данных проблем прибегают к гетерогенизации дендримеров. Существует два подхода к реализации данной стратегии:

— иммобилизация дендритных катализаторов на поверхности гетерогенных носителей — силикатов, полимеров, углеродных материалов;

— сшивка дендримеров с использованием ионов металлов, би- и трифункциональных агентов, полимеров и т. д. (VIII).

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



Впервые данный подход был реализован в работах [31, 81, 162, 163], где был предложен синтез сшитых дендримерных материалов на основе РРІ и РАМАН дендримеров и диизоцианатов различного размера и жесткости. В подобных системах амино-, амидо- и (или) гидроксильные группы способствуют эффективному связыванию ионов металлов и, как следствие, иммобилизации наночастиц металлов в трехмерную полимерную матрицу, состоящую из фрагментов дендримеров в узлах, связанных ребрами диуретана или аминоэтанола. Свойства полученных катализаторов: средний размер частиц, каталитическая активность и селективность — сильно зависели не только от природы и поколения дендримера, но

и от размера, жесткости и полярности сшивающих агентов, а также от условий нанесения металла.

Полученные гибридные материалы были испытаны в гидрировании непредельных соединений (50–90°C, 10–30 атм H₂) и обеспечивали селективное превращение алкинов и диенов в соответствующие моноены. Активность катализатора зависела от природы дендримера: так, катализатор на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в структуру РРІ дендримеров, сшитых посредством 4,4'-(3,3'-диметокси)дифенилдиизоцианата (DMDPDI), проявил более высокую активность и селективность в гидрировании фенилацетилена и сопряженных диенов по сравнению с подобной системой на основе

РАМАМ дендримеров (80°C, 30 атм H₂, субстрат/Pd = = 6000 моль/моль) [81, 162].

Для катализаторов на основе сшитых дендримеров следует отметить заметную конкуренцию между стерическими и электронными факторами. Чаще всего каталитическая активность снижается с ростом размера субстрата и поколения дендримера или при использовании линкера меньшего размера для сшивки, например, толуол-2,4-диизоцианата (TDI) вместо метилен-бис(*n*-фенилендиизоцианата) (MPDI). В то же время наличие сильных *+I*- или *+M*-заместителей в структуре субстрата или его соответствие размеру пор полимерной матрицы усиливает каталитическую активность. Положительный дендритный эффект, проявляющийся в повышении скорости реакции и селективности с увеличением поколения дендримера, наблюдался в гидрировании фенилацетилена в присутствии Pd-катализаторов, инкапсулированных в матрице на основе PPI дендримеров, сшитых относительно длинными и гибкими линкерами, например гексаметилендиизоцианатом или триглицидиловым эфиром глицерина, что скорее всего связано с усилением стабилизации и более эффективным электронным насыщением наночастиц палладия большим количеством аминогрупп в случае PPI дендримеров третьего поколения [31, 162].

Использование полимерных темплатов на стадии синтеза сшитой дендримерной матрицы наряду с использованием объемного диметоксибифенилдиизоцианата (DMDPDI) с жесткой структурой способствует получению материалов с большим объемом пор. Это в свою очередь ведет к формированию наночастиц палладия с диаметром около 5 нм, обладающих иными электронными характеристиками [31, 81]. Таким образом, на основе PPI дендримеров был получен катализатор гидрирования фенилацетилена meso-G3-DMDPDI-Pd, для которого выход стирола оставался на уровне 95–96% даже при полной конверсии субстрата (субстрат/Pd = 13 000 моль/моль, 30 атм H₂, 1 ч). Кроме того, данная система демонстрировала сохранение активности на протяжении 8 циклов повторного использования [31].

Ковалентные органические каркасы и пористые органические клетки. Ковалентные органические каркасы (Covalent Organic Frameworks, COFs) представляют собой класс пористых органических полимеров, синтез которых осуществляется за счет реакций конденсации [164]. Основное их отличие заключается в кристаллических структурах, получаемых в ходе обратимой конденсации молекул-мономеров и связывающих их линкеров, при которой в отличие от необратимых реакций происходит устранение дефек-

тов и образование высокоупорядоченной структуры. Если неорганические цеолиты можно считать первым поколением пористых кристаллических материалов, а металл-органические каркасы с их контролируемой в соответствии с принципом ретикулярной химии пористостью — вторым, то представленные в 2005 г. группой проф. Яги ковалентные органические каркасы, состоящие из органических мономеров определенного строения, организованных в 2D или 3D структуры, — это третье поколение кристаллических носителей [165, 166].

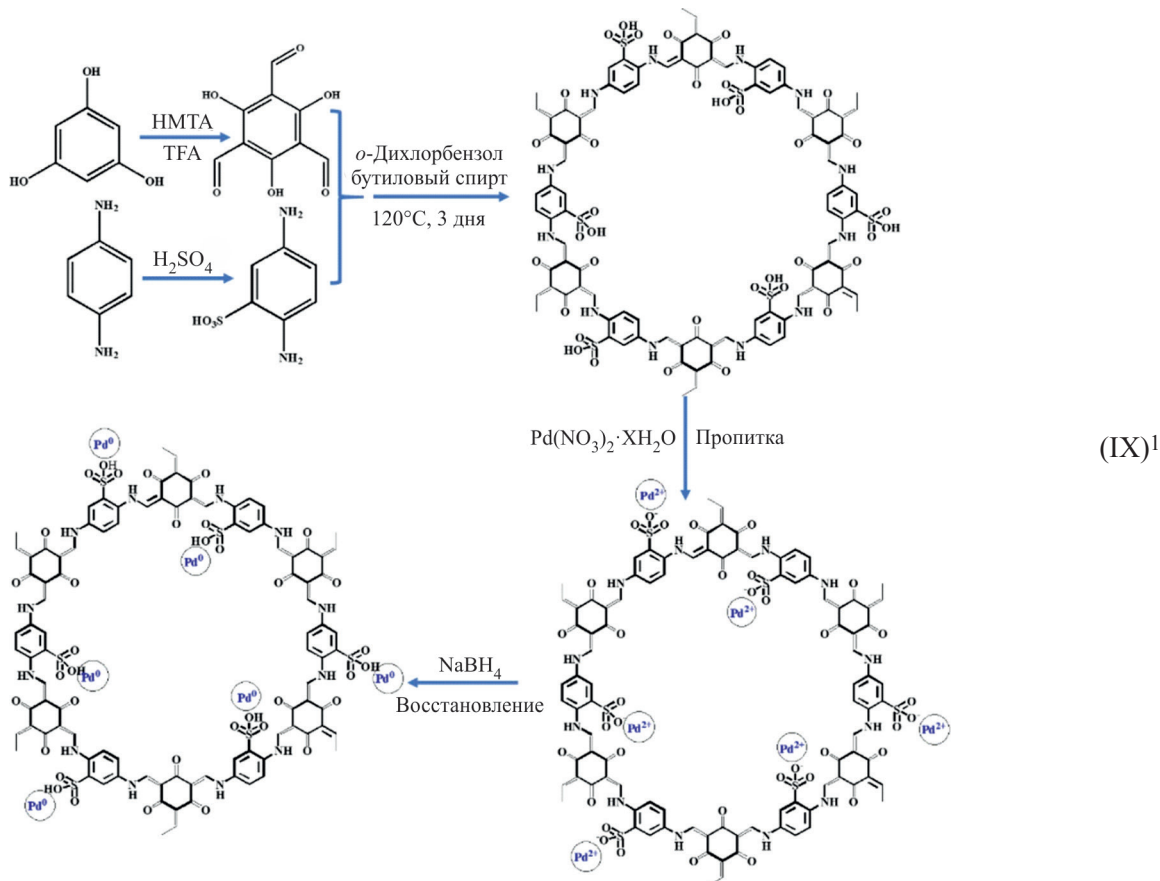
Ковалентные органические каркасы характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности и степени кристалличности, развитой контролируемой пористостью, а также химической и термической стабильностью [167]. Широкий выбор доступных мономеров различного размера и строения позволяет получать каркасы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

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

Так, были разработаны [168, 169] палладиевые катализаторы на основе ковалентного органического каркаса COF-SO₃H (IX). Исследуемый материал был синтезирован из префункционализированных мономеров 2,4,6-тригидроксibenзол-1,3,5-трикарбальдегида и 2,5-диаминобензолсульфокислоты и характеризовался кристаллической структурой с упаковкой слоев типа AB и расстоянием между ними 3.4 Å. Нанесение металла осуществляли путем пропитки носителя нитратом палладия с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия, в результате чего получали равномерно распределенные по поверхности

носителя наночастицы со средним размером 2.6 нм при ультрамалом содержании металла 0.4 мас%. Полученный катализатор Pd/COF-SO₃H был испытан в селективном гидрировании ряда непредельных соединений — фенилацетилена, октина-1 и октина-4, гексина-1, пентина-2 — в мягких условиях (1 атм H₂, 25°C). Для всех субстратов практически полная конверсия была достигнута за довольно короткое время (15–90 мин) с сохранением селективности на уровне

92–98% (субстрат/Pd = 1800 моль/моль). Интересно отметить, что гидрирование внутренних алкинов и фенилацетилена проходило быстрее, несмотря на большие стерические ограничения, обусловленные их структурой. Катализатор Pd/COF-SO₃H также демонстрировал стабильность в гидрировании фенилацетилена на протяжении 5 циклов повторного использования с сохранением селективности на уровне 93%.



Важное значение имеет также природа ковалентных связей — имино, амидо-, тиоэфирных и других, образуемых между мономерами в процессе синтеза ковалентного органического каркаса, поскольку они также способствуют контролю морфологии и каталитических параметров активной фазы катализатора [164]. Так, в работе [170] одновременное введение в структуру материала COP гетероатомов N и S достигалось за счет использования цианурхлорида — производного 1,3,5-триазина — и 4,4'-тиобисфенилмеркаптана с образованием сульфидных связей между ними. Pd-Катализатор Pd/COP был получен путем пропитки полимера раствором Pd(acac)₂ в те-

трагидрофуране с дальнейшим восстановлением в токе водорода, средний размер частиц составил 2.0 нм. Атомы Pd были преимущественно координированы атомами серы, а не азотом триазиновых колец. Также интересно отметить, что Pd/COP не сорбировал водород на поверхности частиц Pd (H/Pd << 0.01), что подтверждает отравление поверхности палладия атомами серы. Несмотря на это, Pd/COP демонстрировал высокую конверсию и селективность (95 и 91% соответственно) в жидкофазном гидрировании фенилацетилена (30°C, 10 атм H₂, субстрат/Pd = 3500 моль/моль), а также сохранял данные показатели на протяжении 5 циклов повторного использования. Авторы отмечали, что адсорбция алкина на поверхности палладия способствовала «кооперативной» адсорбции водорода, что и обеспечивало протекание реакции. В то же

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, © 2015 American Chemical Society.

время селективность катализатора была обусловлена разницей между силой адсорбции серосодержащих фрагментов, алкинов и алкенов, которая изменялась в ряду алкин > сульфид > алкен.

Несмотря на преимущества метода премодификации, включающие в себя сохранение удельной площади поверхности материала и меньший вклад функциональных групп в диффузионные ограничения структуры каркаса ввиду их более упорядоченного расположения, у него есть и ряд ограничений [54]. Так, префункционализированные мономеры сложнее синтезировать, введение крупных заместителей может нарушить кристаллическую структуру, а многие функциональные группы требуют защиты на время синтеза. Исходя из этого, постсинтетическая обработка COF представляет собой платформу для введения в структуру носителей более широкого круга функциональных групп. Хотя в настоящее время изучается возможность использования постмодифицированных COF в сорбции и разделении газов [171], различных областях катализа [52] и сорбции ионов тяжелых металлов [172, 173], примеров их применения в качестве носителей для наночастиц Pd в реакции гидрирования ацетиленов и диенов найдено не было.

Среди кристаллических носителей внимание исследователей в последние годы привлекли также пористые органические клетки — материалы с высокими значениями удельной площади поверхности (вплоть до $5000 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$) и регулируемыми полостями (обычно до 2 нм). Данные характеристики делают их перспективными для стабилизации ультрамалых наночастиц (размером до 1 нм). Как и для других пористых органических материалов, для них существует возможность пре-, постмодификации и совмещения двух данных подходов.

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

влажной пропитки с последующим восстановлением были получены палладиевые катализаторы селективного гидрирования соединений ацетиленового ряда.

Структурные характеристики материалов определяли средний размер формирующихся при синтезе катализатора частиц: в случае Pd@RCC3 он составил 0.73 нм, для Pd@AT-RCC3 — 0.68 нм, а для Pd@FT-RCC3 — 0.43 нм. Для всех катализаторов содержание Pd составило $\sim 1.75 \text{ мас}\%$. Полученные системы были испытаны в селективном гидрировании фенилацетилена (1 атм H_2 , 25°C , этанол, субстрат/Pd ~ 3000 моль/моль). Хотя для всех систем полная конверсия субстрата была достигнута за 20 мин, авторы работы отмечали влияние размерного эффекта на их селективность по стиrolу. Для катализатора на основе исходного материала Pd@RCC3 она составила 93%, для модифицированного ацетоном Pd@AT-RCC3 — 96%, а для содержащего формальдегид Pd@FT-RCC3 — 98%. Данную закономерность авторы связывали с более слабой адсорбцией фенилацетилена на поверхности частиц меньшего размера.

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

Одним из примеров подобных материалов являются сопряженные микропористые поли(ариленилэтиновые) сетчатые полимеры, иначе известные как сопряженные микропористые полимеры (Conjugated Microporous Polymers, CMPs) [175, 176]. Их синтез чаще всего осуществляют по реакции кросс-сочетания Соногаширы–Хагихары с использованием в качестве узловых мономеров молекул с тремя и более заместителями, например 1,3,5-замещенных бензолов, которые связывают между собой жесткими линкерами вроде 1,4-замещенных бензолов [177]. В отличие от пористых материалов, образованных упакованными полимерными цепями, пористость CMP обусловлена наличием пустот между молекулами мономеров, которые расходятся в двух или трех измерениях. Хотя использование узловых мономеров с тремя заместителями теоретически дает возможность получать 2D структуры типа «пчелиных сот», довольно распространенные для ковалентных органических и металл-органических каркасов, методы атомистического моделирования демонстрируют,

что для CMP наиболее энергетически стабильной структурой является неупорядоченный 3D каркас. Пористость материалов данного типа можно регулировать путем использования исходных молекул-мономеров определенного размера и геометрии, для 3D каркасов удельная площадь поверхности варьируется в диапазоне $500\text{--}850\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

В работе [178] исследовали Pd-катализаторы на основе материалов CMP-1 и CMP-2, синтезированных кросс-сочетанием Соногаширы-Хагихары из 1,3,5-триэтилбензола и 1,4-диодбензола либо 4,4'-диодобифенила соответственно. Использование линкеров различного размера не оказывало значительного влияния на средний размер формирующихся в порах материалов частиц. Однако он зависел от способа восстановления металла и после прокаливании в инертной атмосфере составил $1.6 \pm 0.4\text{ нм}$, а после восстановления в токе H_2 — $3.5 \pm 0.8\text{ нм}$. Методом EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure — протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) также установили наличие большого количества кластеров Pd_{13} . Полученные катализаторы исследовали в селективном гидрировании 4-нитростирола и N-бензилиденанилина (5 атм H_2 , 100°C , толуол, 1 мол% Pd). Pd/CMP-1- H_2 проявлял более высокую активность и селективность в гидрировании ненасыщенных углеродных связей по сравнению с Pd/CMP-1- N_2 , что связывали с большим размером частиц Pd для первого. Катализаторы Pd/CMP-1- H_2 и Pd/CMP-2- H_2 проявили примерно одинаковую активность в указанных реакциях, что объясняли схожей для обоих образцов морфологией частиц.

Материал с трехмерной структурой на основе тетраэдрического мономера 1,3,5,7-тетракис-(4-иодофенил)адамантана и 4,4'-диэтилбифенила был синтезирован авторами [179] и использован в каче-

стве носителя для наночастиц палладия в реакции восстановления нитростирола. Материал содержал в своей структуре как микропоры размером 0.8 нм, так и мезопоры размером 4.2 нм, в связи с чем наблюдали формирование частиц размером как менее 1 нм, так и около 4 нм. Катализатор 0.5%Pd/COF проявил высокую активность и селективность в гидрировании 4-нитростирола до 4-этилнитробензола: полная конверсия субстрата при 90°C , 30 атм H_2 и отношении субстрат/Pd = 143 моль/моль была достигнута за 1 ч, а 100%-ная селективность сохранялась на протяжении 24 ч. Также была показана возможность повторного использования катализатора на протяжении 10 циклов.

В 2009 г. группой проф. G. Zhu был получен новый класс пористых органических материалов — пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAF) — полимеры, состоящие из ковалентно связанных бензольных колец [180]. От предшественников их отличают высокие значения площади поверхности, обусловленные использованием тетраэдрических мономеров и сравнимые с таковыми для кристаллических структур COF и MOF. Полученный исследователями по реакции кросс-сочетания Ямамото на основе тетракис-(4-бромфенил)-метана материал PAF-1 характеризовался трехмерной структурой и значением $S_{\text{ВЕТ}}$, равным $5600\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 7, а). Хотя молекулярный дизайн PAF-1 был основан на модели алмаза (рис. 7, б), использование необратимой реакции кросс-сочетания ведет к формированию аморфного материала. Возможность тонкой настройки структурных характеристик PAF за счет подбора мономеров с определенной геометрией и гибких протоколов синтеза делает их перспективными материалами для использования в качестве носителей для гетерогенного катализа [181].

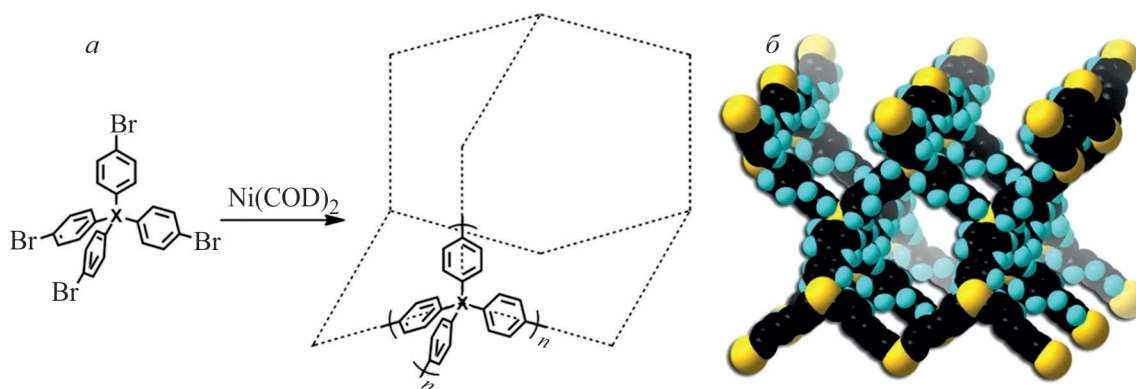
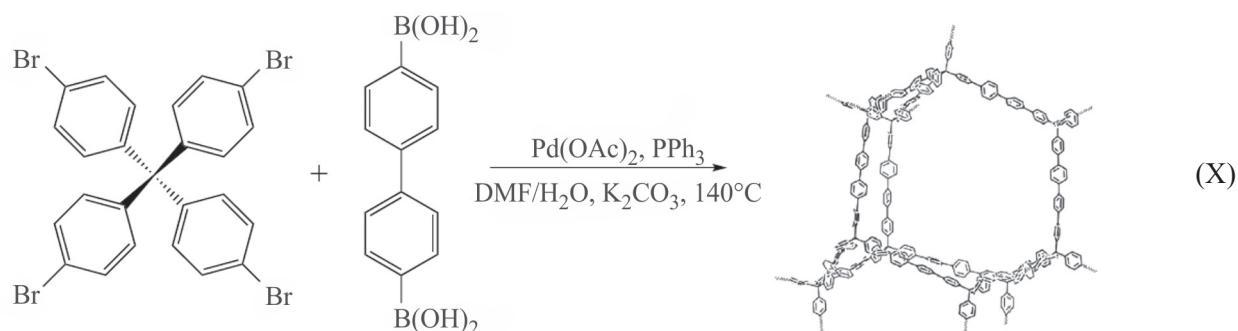


Рис. 7. Схема синтеза материала PAF-1 (а) и его теоретическая структура (б) [182].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 21.11.2024, © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

В работе [183] пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали по реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры между *тетракис*-(4-бромфенил)метаном и 1,4-фенилдиборной кислотой (X). Синтезированный на его основе палладиевый катализатор отличало равномерное распределение частиц металла на поверхности материала, их средний размер составил 3.2 ± 0.6 нм, что соотносится со средним размером пор в материале (3.5 нм) и свидетельствует об их внедрении в структуру каркаса.



В дальнейшем цикле работ [22, 55, 184] теми же авторами был получен ряд аминоксодержащих пористых ароматических каркасов с использованием различных подходов модификаций (рис. 8). Настройку характе-

ристик пористой структуры осуществляли прежде всего варьированием длины линкера между узловыми атомами углерода тетрафенилметановых фрагментов: PAF-20 характеризовался наличием трех колец в ребре,

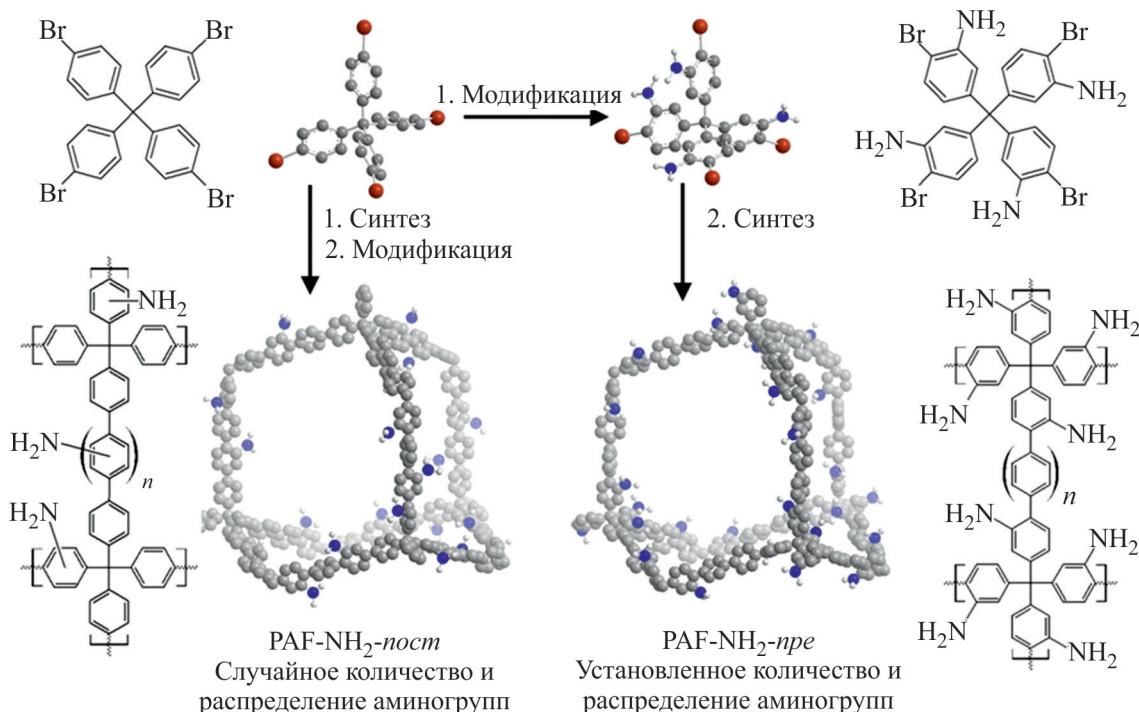


Рис. 8. Схема синтеза пористых ароматических каркасов, модифицированных аминогруппами.

n — количество бензольных колец в использованной диборной кислоте. Для материалов серии PAF-20 $n = 1$, а для PAF-30 — $n = 2$ [22].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 21.11.2024, © 2021 Elsevier B.T.

а PAF-30 — четырех. По стратегии постмодификации, подразумевающей функционализацию исходных материалов PAF-20 или PAF-30, были получены каркасы PAF-20-NH₂-*пост* и PAF-30-NH₂-*пост*. Для синтеза материалов PAF-20-NH₂-*пре* и PAF-30-NH₂-*пре* применяли подход премодификации, при котором использовали функционализированные ранее аминогруппами тетраэдрические мономеры. Путем комбинации двух методов были получены материалы PAF-20-NH₂-*пре/пост* и PAF-30-NH₂-*пре/пост*. Первоначально с использованием функционализированных нитрогруппами мономеров были синтезированы материалы PAF-20-NO₂-*пре* и PAF-30-NO₂-*пре*, в структуру которых далее вводили дополнительные нитрогруппы, после чего осуществляли их восстановление. Подход премодификации позволил сохранять значения удельной площади поверхности на уровне исходных материалов: так, значения $S_{\text{ВЕТ}}$ серии материалов PAF-20 снижались в ряду PAF-20-NO₂-*пре* (890 м²·г⁻¹) > PAF-20-NO₂-*пре/пост* (625 м²·г⁻¹) > PAF-20-NH₂-*пре/пост* (600 м²·г⁻¹) > PAF-20 (579 м²·г⁻¹) > PAF-20-NH₂-*пре* (480 м²·г⁻¹) > PAF-20-NH₂-*пост* (382 м²·г⁻¹) > PAF-20-NO₂-*пост* (125 м²·г⁻¹).

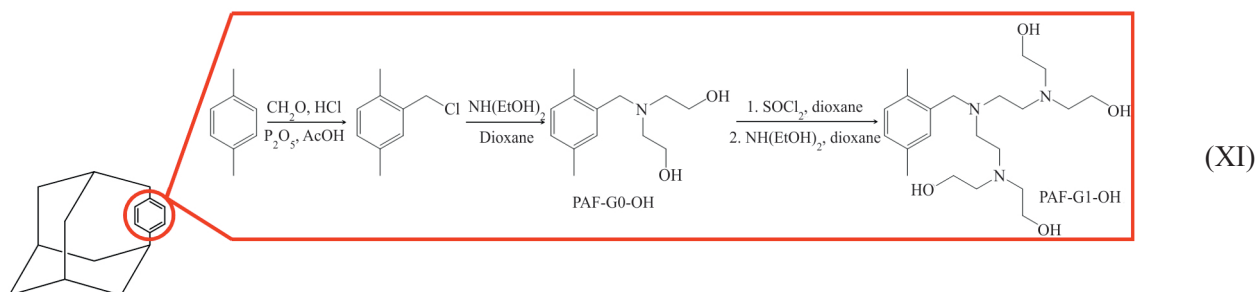
Полученные пористые ароматические каркасы далее использовали для иммобилизации наночастиц палладия. Характер распределения и средний размер образующихся частиц зависели от стратегии модификации каркаса. Так, для катализаторов Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* оно было близко к нормальному с максимумами при 2.9 и 3.5 нм, в то время как для Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* представляло собой γ -распределение с максимумами при 2.6 и 4 нм соответственно [22]. Для палладиевых катализаторов на основе материалов серии *пре-/пост*- было характерно наибольшее соотношение N/Pd (19–25 мольн.) и наибольшая доля частиц менее 2 нм [55]. На примере данных систем было установлено, что пропитка материалов более концентрированным раствором ацетата палладия ведет к росту доли как ультрамалых (менее 2 нм) частиц в порах, так и крупных (4–6 нм) частиц на поверхности носителя.

В селективном гидрировании ряда ацетиленов и диенов катализаторы Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* демонстрировали более высокую активность (TOF более 50 тыс. ч⁻¹ в случае ацетиленов и более 100 тыс. ч⁻¹ для диенов) по сравнению с Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* (не более 50 тыс. ч⁻¹ в обоих случаях). В то же время катализаторы на основе материалов *пре*-серии были более селективны: в случае всех исследованных субстратов — октина-1, фенилацетилена, изопрена и

2,5-диметилгексадиена-2,4 — селективность по моноенам превышала 95% (60°C, 1 атм H₂, субстрат/Pd = 20 000 моль/моль). Высокая доля частиц размером менее 2 нм и структурные ограничения каркасов в случае серии *пре-/пост*- определяли высокую активность и низкую селективность данных катализаторов в гидрировании диенов и октина-4 в тех же условиях. Для терминальных алкинов (гексин-1, октин-1, фенилацетилен) была характерна обратная закономерность — активность катализаторов была значительно ниже, но селективность по моноенам превышала 90%.

Помимо внедрения аминогрупп сотрудниками той же научной группы была проведена прививка на поверхность пористых ароматических каркасов фрагментов диэтанолamina по стратегии постмодификации [185] (XI). На первой стадии материалы PAF-20 и PAF-30 модифицировали хлорметильными группами, после чего осуществляли их замену на диэтаноламин с получением материалов PAF-20-CH₂N(EtOH)₂ и PAF-30-CH₂N(EtOH)₂ (серия G0-OH, диэтаноламинные заместители первого поколения). Для синтеза материалов серии G1-OH, содержащих диэтаноламинные заместители второго поколения, PAF-20-G0-OH и PAF-30-G0-OH последовательно обрабатывали тионилхлоридом и диэтанолamiном. На основе всех полученных каркасов были синтезированы палладиевые катализаторы, причем средний размер частиц и их активность в селективном гидрировании ацетиленов и диенов определяло поколение заместителя: для Pd-PAF-20-G0-OH и Pd-PAF-30-G0-OH он составил 3 нм, для Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH — 6 и 9 нм соответственно. Катализатор Pd-PAF-20-G0-OH был наиболее активен в гидрировании гексина-1 (TOF \approx 100 тыс. ч⁻¹, селективность 96%), в то время как Pd-PAF-30-G0-OH был также активен в гидрировании C₈-субстратов с селективностью по моноенам более 95% (TOF более 100 тыс. ч⁻¹). Катализаторы Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH демонстрировали активность только в гидрировании гексина-1.

Следует отметить, что в результате использования тетраэдрических мономеров в реакциях конденсации, в ходе которых обычно получают COF, зачастую образуются аморфные, а не кристаллические структуры. Воспроизводимое получение ковалентных органических каркасов с трехмерными структурами и дальним порядком кристалличности остается пока сложной экспериментальной задачей [167]. Между тем синтезируемые таким образом аморфные полимерные материалы характеризуются текстурными параметрами, схожими с пористыми ароматическими каркасами, и находят применение в качестве но-

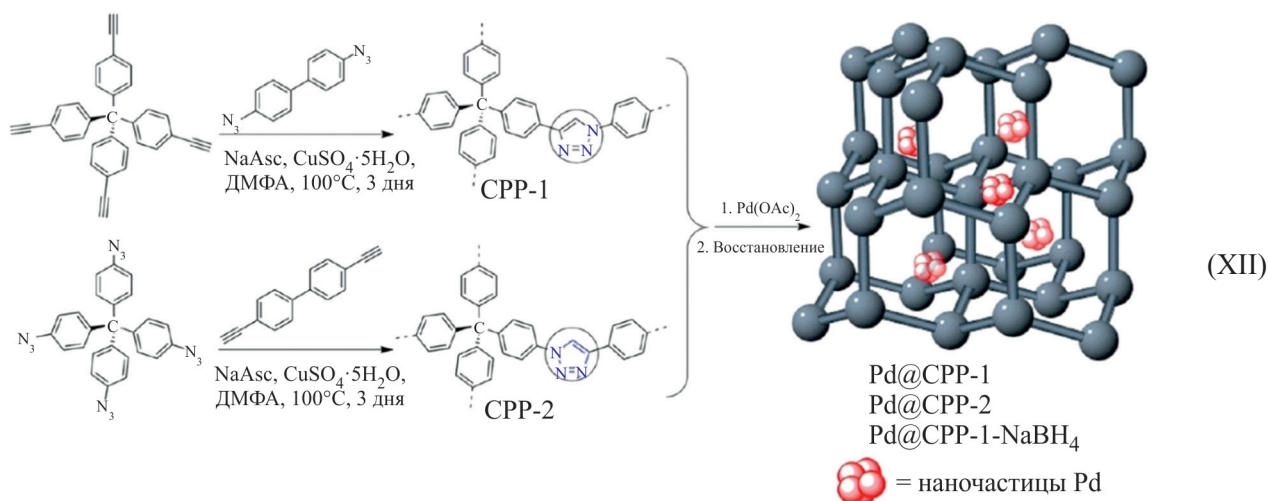


сителей для наночастиц палладия в гетерогенном катализе, в том числе в селективном гидрировании ацетиленов и диенов.

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

В работе [186] была изучена зависимость структурных характеристик полимера от выбора исходных реагентов: материал CPP-1 был синтезирован на основе 4,4'-диазидабифенила и *тетраakis*-(4-эти-

нилфенил)метана, в то время как CPP-2 — на основе 4,4'-диэтинилбифенила и *тетраakis*-(4-азидофенил)метана (XII). На основе данных материалов были синтезированы палладиевые катализаторы Pd@CPP-1 и Pd@CPP-2 путем пропитки полимеров раствором Pd(OAc)₂ в CH₂Cl₂ с дальнейшим восстановлением в токе водорода. Хотя средний размер частиц в обоих случаях был примерно одинаков и составил 1.5 ± 0.4 и 1.4 ± 0.3 нм для Pd@CPP-1 и Pd@CPP-2 соответственно, методом анализа естественных связывающих орбиталей (Natural Bond Orbital analysis, NBO) было доказано, что в случае Pd@CPP-2 отрицательный заряд на триазольном кольце выше, что способствует более сильной координации с палладием. Данная закономерность была подтверждена методом РФЭС. Согласно полученным данным, для катализатора Pd@CPP-2 энергия связывания сигналов N1s была смещена в сторону больших значений по сравнению с Pd@CPP-1, в то время как для Pd3d — в сторону более низких, что указывает на усиление взаимодействий наночастиц палладия с атомами азота.



Эффективность координации наночастиц палладия зависит также от наличия других заместителей в структуре материалов. Так, авторами [187] были синтезированы пористые органические полимеры на основе *тетраakis*-(4-азидофенил)метана и замещен-

ного в 9 положение 2,7-диэтинилфлюорена [R = H (POF-1), пропил (POF-2) либо бензил (POF-3)]. От размера заместителя зависело распределение частиц палладия по размерам: в случае Pd/POF-1 удалось добиться равномерного распределения малых ча-

стиц со средним размером 1.6 ± 0.4 нм, для Pd/POF-2 распределение было бимодальным с максимумами 2.2 ± 0.5 (частицы в порах) и 3.7 ± 0.5 нм (частицы на внешней поверхности полимера), в то время как Pd/POF-3 характеризовался равномерным распределением частиц размера 3.6 ± 0.7 нм. Активность катализаторов в гидрировании стирола (25°C , 1 атм H_2 , 0.02 мол.% Pd) изменялась в ряду Pd/POF-3 > Pd/POF-2 > Pd/POF-1, что авторы связывали с большей доступностью частиц, расположенных на внешней поверхности катализаторов Pd/POF-3 и Pd/POF-2. Стабильность катализаторов при этом изменялась в обратном порядке — Pd/POF-1 > Pd/POF-2 > Pd/POF-3, что обусловлено более сильной координацией частиц триазиольными фрагментами и ограничениями пористого каркаса.

Использование плоских молекул в качестве мономеров для синтеза предполагает итоговую 2D конфигурацию полимера [188], однако для дополнительного контроля структуры в реакционную смесь могут быть введены темплатирующие агенты. Образующиеся в результате структуры также имеют аморфную природу, поскольку объемный темплат препятствует формированию дальнего порядка кристалличности. В работе [189] синтез мезопористого полимера ННТРА проводили путем полимеризации 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталового альдегида в присутствии темплата Pluronic F127. На основе полученного материала методом влажной пропитки с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия синтезировали Pd-катализатор ННТРА-Pd, характеризовавшийся равномерным рас-

пределением частиц по размерам с $d_{\text{ср}} = 4.4 \pm 0.4$ нм. Авторы работы отмечали преимущественное расположение наночастиц палладия между слоями полимера и небольшое содержание крупных агломератов наночастиц на внешней поверхности носителя (не более 5%). Полученный материал был испытан в гидрировании фенилацетилена при температурах 40, 60 и 80°C и давлениях водорода 1 и 10 атм (субстрат/Pd = 9000 моль/моль). Было показано, что с ростом температуры скорость гидрирования возрастала, но контроль селективности по стирулу оказывался затруднен. В то же время при атмосферном давлении водорода и 40°C селективность по стирулу на протяжении всей реакции сохранялась на уровне 99% и незначительно снизилась лишь при достижении полной конверсии субстрата. Также катализатор сохранял активность на протяжении шести циклов повторного использования без потери селективности.

Помимо материалов, содержащих атомы N, S и O, интерес для исследователей также представляют фосфорсодержащие пористые органические полимеры, поскольку фосфиновые лиганды широко известны своей способностью к сильным координационным взаимодействиям с ионами металлов [190]. В работе [191] по реакции Хека между *трис*-(4-винилфенил)-фосфином и 1,3,5-трибромбензолом был синтезирован материал POL-1 (рис. 9). Нанесение металла осуществляли пропиткой материала раствором PdCl_2 с дальнейшим восстановлением в водороде. Следует отметить, что при этом был восстановлен не только металл, но и двойные связи в мостиках между мономерами (POL-2). Таким образом были получены ката-

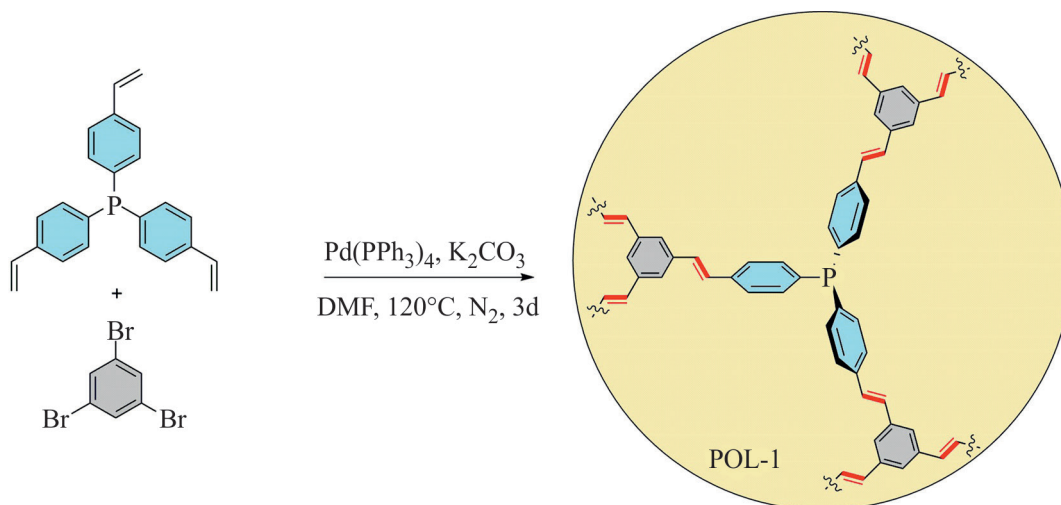


Рис. 9. Схема синтеза пористого органического полимера POL-1 [191].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 22.11.2024, © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

лизаторы, содержащие 1, 4 и 7% палладия, из которых наиболее активным и селективным в гидрировании ряда α,β -непредельных соединений по двойной связи оказался 4% Pd-POL-2. Так, полное превращение халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она) в продукт гидрирования по двойной связи было достигнуто в мягких условиях за 1 ч (1 атм H_2 , 25°C, 0.5 мол% Pd).

Заключение

Анализ литературных данных в области создания модифицированных гетероатомами N, S и P носителей для катализаторов селективного гидрирования алкинов позволил выявить взаимосвязь между различными подходами к модификации носителей и каталитическими параметрами Pd-систем на их основе. Вне зависимости от того, на какой стадии синтеза происходит внедрение гетероатомов или содержащих их функциональных групп, оно способствует эффективной стабилизации активной фазы как в форме наночастиц, так и в виде отдельных атомов. В то же время текстурные характеристики материалов и, как следствие, морфология и каталитические параметры частиц активной фазы в значительной мере зависят от того, была ли произведена модификация на стадии синтеза или постобработки носителя. Стратегия постмодификации в основном находит свое применение в случае неорганических носителей, например силикатных материалов, для которых существует ряд широко используемых и хорошо изученных методов закрепления азотсодержащих фрагментов (от аминок групп до дендримеров и полимеров). Аналогичную закономерность можно отметить и для углеродных носителей, поскольку внедрение функциональных групп в ходе синтеза для ряда из них затруднено из-за высокотемпературной стадии отжига, при которой многие заместители могут претерпевать деструкцию. Между тем именно премодификация углеродных материалов с дальнейшим отжигом позволяет получать N- и S-допированные углеродные носители, являющиеся перспективной платформой как для катализаторов на основе наночастиц, так и для монокаталитических систем. Подход премодификации развивается преимущественно в работах, посвященных синтезу катализаторов на основе металл-органических каркасов и пористых органических полимеров, условия синтеза которых позволяют использовать мономеры с достаточно сложными структурами. Следует отметить, что при синтезе катализаторов на основе носителей, модифицированных любым из подходов, важно учитывать соотношение размеров пор носителей и внедряемых заместителей, поскольку значительное

ограничение пространства пор не только затрудняет контроль морфологии частиц Pd, но и препятствует массопереносу реагентов и продуктов реакции.

В качестве перспективных направлений исследований в данной области можно отметить развитие методов синтеза каталитических систем на основе гибридных органо-силикатных материалов, дальнейшее изучение одноатомных каталитических систем на основе различных типов допированного графена, а также совмещение подходов пре- и постмодификации в синтезе катализаторов на основе металл-органических каркасов и пористых органических полимеров с заданными текстурными характеристиками.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данном обзоре.

Информация об авторах

Макеева Дарья Андреевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

Ненашева Мария Владимировна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Баженова Мария Владимировна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0227>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Список литературы

- [1] Николаев С. А., Занавескин Л. Н., Смирнова В. В., Аверьянов В. А., Занавескин К. Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248–265. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n03ABEH003893>
- [2] McCue A. J., Anderson J. A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. N 2. P. 142–153. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1516-4>
- [3] Yang Z., Han J., Fan Q., Jia H., Zhang F. Catalytic hydrogenation of a pyrolysis gasoline model feed over supported NiRu bimetallic catalysts with Ru content

- from 0.01 wt% to 0.1 wt% // *Appl. Catal. A: General*. 2018. V. 568. P. 183–190.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.021>
- [4] Cheng Y. M., Chang J. R., Wu J. C. Kinetic study of pyrolysis gasoline hydrogenation over supported palladium catalyst // *Appl. Catal.* 1986. V. 24. N 1–2. P. 273–285.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81275-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81275-0)
- [5] Wilhite B. A., McCreedy M. J., Varma A. Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. N 14. P. 3345–3350. <https://doi.org/10.1021/ie0201112>
- [6] Golubina E. V., Lokteva E. S., Erokhin A. V., Veligzhanin A. A., Zubavichus Y. V., Likholobov V. A., Lunin V. V. The role of metal–support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 90–99.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.017>
- [7] Zaitseva N. A., Molchanov V. V., Chesnokov V. V., Buyanov R. A., Zaikovskii V. I. Effect of the nature of coke-forming species on the crystallographic characteristics and catalytic properties of metal-filamentous carbon catalysts in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene // *Kinet. Catal.* 2003. V. 44. N 1. P. 129–134.
<https://doi.org/10.1023/A:1022537121514>
- [8] Shi X., Lin Y., Huang L., Sun Z., Yang Y., Zhou X., Vovk E., Liu X., Huang X., Sun M., Wei S., Lu J. Copper catalysts in semihydrogenation of acetylene: From single atoms to nanoparticles // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 5. P. 3495–3504.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05321>
- [9] Chanerika R., Shoji M. L., Friedrich H. B. Synthesis and characterization of Ag/Al₂O₃ catalysts for the hydrogenation of 1-octyne and the preferential hydrogenation of 1-octyne vs 1-octene // *ACS Omega*. 2022. V. 7. N 5. P. 4026–4040.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05231>
- [10] Zhao X., Chang Y., Chen W. J., Wu Q., Pan X., Chen K., Weng B. Recent progress in Pd-based nanocatalysts for selective hydrogenation // *ACS Omega*. 2022. V. 7. N 1. P. 17–31.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06244>
- [11] Carturan G., Cocco G., Facchin G., Navazio G. Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd-Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity // *J. Mol. Catal.* 1984. V. 26. N 3. P. 375–384. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85111-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85111-1)
- [12] Anderson J. A., Mellor J., Wells R. P. K. Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb // *J. Catal.* 2009. V. 261. N 2. P. 208–216.
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2008.11.023>
- [13] Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. Selective hydrogenation over supported metal catalysts: From nanoparticles to single atoms // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 2. P. 683–733.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00230>
- [14] Kruppe C. M., Krooswyk J. D., Trenary M. Selective hydrogenation of acetylene to ethylene in the presence of a carbonaceous surface layer on a Pd/Cu(III) single-atom alloy // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 12. P. 8042–8049. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02862>
- [15] Riyapan S., Zhang Y., Wongkaew A., Pongthawornsakun B., Monnier J. R., Panpranot J. Preparation of improved Ag-Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. N 14. P. 5608–5617.
<https://doi.org/10.1039/c6cy00121a>
- [16] Yang L., Guo Y., Long J., Xia L., Li D., Xiao J., Liu H. PdZn alloy nanoparticles encapsulated within a few layers of graphene for efficient semi-hydrogenation of acetylene // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 97. P. 14693–14696. <https://doi.org/10.1039/c9cc06442g>
- [17] Insorn P., Kitiyanan B. Selective hydrogenation of mixed C₄ containing high vinyl acetylene by Mn-Pd, Ni-Pd and Ag-Pd on Al₂O₃ catalysts // *Catal. Today*. 2015. V. 256. P. 223–230.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.042>
- [18] Huang L., Subramanian R., Wang J., Kwon Oh J., Ye Z. Ligand screening for palladium nanocatalysts towards selective hydrogenation of alkynes // *Mol. Catal.* 2020. V. 488. P. 110923.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110923>
- [19] Boitiaux J. P., Cosyns J., Martino G. Additives effects in the selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1982. V. 11. P. 355–368. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)61408-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)61408-7)
- [20] Crespo-Quesada M., Cárdenas-Lizana F., Dessimoz A.-L., Kiwi-Minsker L. Modern trends in catalyst and process design for alkyne hydrogenations // *ACS Catal.* 2012. V. 2. N 8. P. 1773–1786. <https://doi.org/10.1021/cs300284r>
- [21] Su J., Chen J.-S. Synthetic porous materials applied in hydrogenation reactions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 237. P. 246–259.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.039>
- [22] Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Mol. Catal.* 2022. V. 517. P. 112012.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112012>
- [23] Molnár Á., Sárkány A., Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: Chemo-, regio- and stereo-selectivity // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2001. V. 173. N 1–2. P. 185–221.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00150-9)

- [24] Mei D., Sheth P. A., Neurock M., Smith C. M. First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene over Pd(III) // *J. Catal.* 2006. V. 242. N 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2006.05.009>
- [25] Guo X. C., Madix R. J. Selective hydrogenation and H-D exchange of unsaturated hydrocarbons on Pd(100)-P(1×1)-H(D) // *J. Catal.* 1995. V. 155. N 2. P. 336–344. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1995.1215>
- [26] Mastalir Á., Király Z., Berger F. Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 269. N 1–2. P. 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.012>
- [27] Ryndin Y. A., Nosova L. V., Boronin A. I., Chuvilin A. L. Effect of dispersion of supported palladium on its electronic and catalytic properties in the hydrogenation of vinylacetylene // *Appl. Catal.* 1988. V. 42. N 1. P. 131–141. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80081-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80081-0)
- [28] Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. N 37. P. 13933–13937. <https://doi.org/10.1021/JP073944K>
- [29] Stakheev A. Y., Markov P. V., Taranenko A. S., Bragina G. O., Baeva G. N., Tkachenko O. P., Mashkovskii I. S., Kashin A. S. Size effect of Pd nanoparticles in the selective liquid-phase hydrogenation of diphenylacetylene // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. N 6. P. 733–740. <https://doi.org/10.1134/S0023158415060130>
- [30] Mao S., Wang Z., Luo Q., Lu B., Wang Y. Geometric and electronic effects in hydrogenation reactions // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 2. P. 974–1019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05141>
- [31] Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zolotukhina A. V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // *Mol. Catal.* 2019. V. 469. P. 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.005>
- [32] Telkar M. M., Rode C. V., Chaudhari R. V., Joshi S. S., Nalawade A. M. Shape-controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and styrene oxide // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 273. N 1–2. P. 11–19. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2004.05.056>
- [33] Semagina N., Kiwi-Minsker L. Palladium nanohexagons and nanospheres in selective alkyne hydrogenation // *Catal. Lett.* 2009. V. 127. N 3–4. P. 334–338. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9684-1>
- [34] Yang B., Burch R., Hardacre C., Headdock G., Hu P. Influence of surface structures, subsurface carbon and hydrogen, and surface alloying on the activity and selectivity of acetylene hydrogenation on Pd surfaces: A density functional theory study // *J. Catal.* 2013. V. 305. P. 264–276. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.027>
- [35] Shamsiev R. S., Finkelshtein E. I. Adsorption of phenylacetylene and styrene on palladium surface: A DFT study // *J. Mol. Model.* 2018. V. 24. N 7. P. 143. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3685-9>
- [36] Huang L., Hu K., Ye G., Ye Z. Highly selective semi-hydrogenation of alkynes with a Pd nanocatalyst modified with sulfide-based solid-phase ligands // *Mol. Catal.* 2021. V. 506. P. 111535. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111535>
- [37] Crespo-Quesada M., Dykeman R. R., Laurenczy G., Dyson P. J., Kiwi-Minsker L. Supported nitrogen-modified Pd nanoparticles for the selective hydrogenation of 1-hexyne // *J. Catal.* 2011. V. 279. N 1. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.003>
- [38] Klasovsky F., Claus P., Wolf D. Influence of preparation parameters on the performance of colloid-derived oxidic palladium catalysts for selective hydrogenation of C-C triple bonds // *Top. Catal.* 2009. V. 52. N 4. P. 412–423. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9173-1>
- [39] Karousis N., Tsotsou G.-E., Evangelista F., Rudolf P., Ragoussis N., Tagmatarchis N. Carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 35. P. 13463–13469. <https://doi.org/10.1021/jp802920k>
- [40] Schwab F., Weidler N., Lucas M., Claus P. Highly cis-selective and lead-free hydrogenation of 2-hexyne by a supported Pd catalyst with an ionic-liquid layer // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. N 72. P. 10406–10408. <https://doi.org/10.1039/C4CC04183F>
- [41] Li R., Yue Y., Chen Z., Chen X., Wang S., Jiang Z., Wang B., Xu Q., Han D., Zhao J. Selective hydrogenation of acetylene over Pd-Sn catalyst: Identification of Pd₂Sn intermetallic alloy and crystal plane-dependent performance // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2020. V. 279. P. 119348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119348>
- [42] Chung Y. M., Rhee H. K. Pt-Pd bimetallic nanoparticles encapsulated in dendrimer nanoreactor // *Catal. Lett.* 2003. V. 85. N 3–4. P. 159–164. <https://doi.org/10.1023/A:1022181327349>
- [43] Liu J., Uhlman M. B., Montemore M. M., Trimpalis A., Giannakakis G., Shan J., Cao S., Hannagan R. T., Sykes E. C. H., Flytzani-Stephanopoulos M. Integrated catalysis-surface science-theory approach to understand selectivity in the hydrogenation of 1-hexyne to 1-hexene on PdAu single-atom alloy catalysts // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 9. P. 8757–8765. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00491>
- [44] Lindlar H. Ein neuer katalysator für selektive hydrierungen // *Helv. Chim. Acta.* 1952. V. 35. N 2. P. 446–450. <https://doi.org/10.1002/hlca.19520350205>

- [45] *García-Mota M., Gómez-Díaz J., Novell-Leruth G., Vargas-Fuentes C., Bellarosa L., Bridier B., Pérez-Ramírez J., López N.* A density functional theory study of the «mythic» Lindlar hydrogenation catalyst // *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 128. N 4. P. 663–673. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0800-0>
- [46] *Stakheev A. Y., Kustov L.* Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: Modern concepts and progress in 1990s // *Appl. Catal. A: General.* 1999. V. 188. N 1–2. P. 3–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00232-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00232-X)
- [47] *Verde-Sesto E., Pintado-Sierra M., Corma A., Maya E. M., de la Campa J. G., Iglesias M., Sánchez F.* First pre-functionalised polymeric aromatic framework from mononitrotetrakis(iodophenyl)methane and its applications // *Chem. — A Eur. J.* 2014. V. 20. N 17. P. 5111–5120. <https://doi.org/10.1002/chem.201304163>
- [48] *Barin G., Peterson G. W., Crocellà V., Xu J., Colwell K. A., Nandy A., Reimer J. A., Bordiga S., Long J. R.* Highly effective ammonia removal in a series of Brønsted acidic porous polymers: Investigation of chemical and structural variations // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. N 6. P. 4399–4409. <https://doi.org/10.1039/c6sc05079d>
- [49] *Xu H.-S., Ding S.-Y., An W.-K., Wu H., Wang W.* Constructing crystalline covalent organic frameworks from chiral building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 36. P. 11489–11492. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07516>
- [50] *Zhang Y., Riduan S. N.* Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 6. P. 2083–2094. <https://doi.org/10.1039/c1cs15227k>
- [51] *Kim J. H., Kang D. W., Yun H., Kang M., Singh N., Kim J. S., Hong C. S.* Post-synthetic modifications in porous organic polymers for biomedical and related applications // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. N 1. P. 43–56. <https://doi.org/10.1039/d1cs00804h>
- [52] *Segura J. L., Royuela S., Mar Ramos M.* Post-synthetic modification of covalent organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 14. P. 3903–3945. <https://doi.org/10.1039/c8cs00978c>
- [53] *Kalaj M., Cohen S. M.* Postsynthetic modification: An enabling technology for the advancement of metal–organic frameworks // *ACS Cent. Sci.* 2020. V. 6. N 7. P. 1046–1057. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00690>
- [54] *Yusran Y., Guan X., Li H., Fang Q., Qiu S.* Postsynthetic functionalization of covalent organic frameworks // *Natl. Sci. Rev.* 2020. V. 7. N 1. P. 170–190. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz122>
- [55] *Макеева Д. А., Куликов Л. А., Оськина Е. Д., Уваров О. В., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Палладиевые катализаторы на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов для гидрирования непредельных соединений // *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 6. С. 907–920. <https://doi.org/10.31857/S0028242122060132>
- [56] *Николаев С. А., Кротова И. Н.* Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладий-содержащих катализаторах // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 6. С. 442–448. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050079>
- [57] *Weerachawanasak P., Mekasuwandumrong O., Arai M., Fujita S. I., Praserthdam P., Panpranot J.* Effect of strong metal-support interaction on the catalytic performance of Pd/TiO₂ in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene // *J. Catal.* 2009. V. 262. N 2. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.011>
- [58] *Jackson S. D., Hamilton C. A., Kelly G. J., De Bruin D.* The hydrogenation of C-5 alkynes over palladium catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2001. V. 73. N 1. P. 77–82. <https://doi.org/10.1023/A:1013924921651>
- [59] *Jackson S. D., Casey N. J.* Hydrogenation of propyne over palladium catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91. N 18. P. 3269–3274. <https://doi.org/10.1039/ft9959103269>
- [60] *Duca D., Frusteri F., Parmaliana A., Deganello G.* Selective hydrogenation of acetylene in ethylene feedstocks on Pd catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 146. N 2. P. 269–284. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00145-7)
- [61] *Panpranot J., Phandinthong K., Sirikajorn T., Arai M., Praserthdam P.* Impact of palladium silicide formation on the catalytic properties of Pd/SiO₂ catalysts in liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2007. V. 261. N 1. P. 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.07.053>
- [62] *Mastalir Á., Király Z., Szöllosi G., Bartók M.* Preparation of organophilic Pd-montmorillonite, an efficient catalyst in alkyne semihydrogenation // *J. Catal.* 2000. V. 194. N 1. P. 146–152. <https://doi.org/10.1006/JCAT.2000.2929>
- [63] *Melnikov D., Reshetina M., Novikov A., Cherednichenko K., Stavitskaya A., Stytsenko V., Vinokurov V., Huang W., Glotov A.* Strategies for palladium nanoparticles formation on halloysite nanotubes and their performance in acetylene semi-hydrogenation // *Appl. Clay Sci.* 2023. V. 232. P. 106763. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106763>
- [64] *Marín-Astorga N., Pecchi G., Pinnavaia T. J., Alvez-Manoli G., Reyes P.* Mesosstructured silicas as supports for palladium-catalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1-hexyne to alkenes // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2006. V. 247. N 1–2. P. 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.031>
- [65] *Alvez-Manoli G., Pinnavaia T. J., Zhang Z., Lee D. K., Marín-Astorga K., Rodriguez P., Imbert F., Reyes P., Marín-Astorga N.* Stereo-selective hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium catalysts

- supported on mesostructured materials // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 387. N 1–2. P. 26–34.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2010.07.062>
- [66] Long W., Brunelli N. A., Didas S. A., Ping E. W., Jones C. W. Aminopolymer-silica composite-supported Pd catalysts for selective hydrogenation of alkynes // *ACS Catal.* 2013. V. 3. N 8. P. 1700–1708.
<https://doi.org/10.1021/cs3007395>
- [67] Sajiki H., Mori S., Ohkubo T., Ikawa T., Kume A., Maegawa T., Monguchi Y. Partial hydrogenation of alkynes to cis-olefins by using a novel Pd₀-polyethyleneimine catalyst // *Chem. — A Eur. J.* 2008. V. 14. N 17. P. 5109–5111.
<https://doi.org/10.1002/chem.200800535>
- [68] Mori S., Ohkubo T., Ikawa T., Kume A., Maegawa T., Monguchi Y., Sajiki H. Pd(0)-polyethyleneimine complex as a partial hydrogenation catalyst of alkynes to alkenes // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2009. V. 307. N 1–2. P. 77–87.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.03.013>
- [69] Latypova A. R., Lebedev M. D., Rumyantsev E. V., Filippov D. V., Lefedova O. V., Bykov A. V., Doluda V. Y. Amino-modified silica as effective support of the palladium catalyst for 4-nitroaniline hydrogenation // *Catalysts*. 2020. V. 10. N 4. P. 22–25.
<https://doi.org/10.3390/catal10040375>
- [70] Rossi L. M., Nangoi I. M., Costa N. J. S. Ligand-assisted preparation of palladium supported nanoparticles: A step toward size control // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. N 11. P. 4640–4642.
<https://doi.org/10.1021/ic900440p>
- [71] Da Silva F. P., Fiorio J. L., Rossi L. M. Tuning the catalytic activity and selectivity of Pd nanoparticles using ligand-modified supports and surfaces // *ACS Omega*. 2017. V. 2. N 9. P. 6014–6022.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00836>
- [72] Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Semernina V., Zolotukhina A., Ivanov A., Abbott G., Rosenberg E., Vinokurov V. Pd nanoparticles in dendrimers immobilized on silica-polyamine composites as catalysts for selective hydrogenation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. N 11. P. 8807–8816. <https://doi.org/10.1021/am501528a>
- [73] Dhiman M., Chalke B., Polshettiwar V. Efficient synthesis of monodisperse metal (Rh, Ru, Pd) nanoparticles supported on fibrous nanosilica (KCC-1) for catalysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. N 12. P. 3224–3230.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00812>
- [74] Huo J., Johnson R. L., Duan P., Pham H. N., Mendivelso-Perez D., Smith E. A., Datye A. K., Schmidt-Rohr K., Shanks B. H. Stability of Pd nanoparticles on carbon-coated supports under hydrothermal conditions // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. N 4. P. 1151–1160.
<https://doi.org/10.1039/C7CY02098H>
- [75] Oliveira R. L., Kerstien J., Schomäcker R., Thomas A. Pd nanoparticles confined in mesoporous N-doped carbon silica supports: A synergistic effect between catalyst and support // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. N 5. P. 1385–1394.
<https://doi.org/10.1039/c9cy01920k>
- [76] Li Z., Ren Q., Wang X., Chen W., Leng L., Zhang M., Horton J. H., Liu B., Xu Q., Wu W., Wang J. Highly active and stable palladium single-atom catalyst achieved by a thermal atomization strategy on an SBA-15 molecular sieve for semi-hydrogenation reactions // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. N 2. P. 2530–2537.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c17570>
- [77] Kuwahara Y., Kango H., Yamashita H. Pd nanoparticles and aminopolymers confined in hollow silica spheres as efficient and reusable heterogeneous catalysts for semihydrogenation of alkynes // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 3. P. 1993–2006.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04653>
- [78] Hu R., Wang L., Xu S., Lu Y., Zhou S. Silica nanospheres-encapsulated polymer ligands-bound Pd nanoparticles as highly efficient and selective catalysts for semi-hydrogenations of alkynes // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2024. V. 377. June. P. 113213.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113213>
- [79] Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A. Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // *Catalysts*. 2017. V. 7. N 3. P. 86.
<https://doi.org/10.3390/catal7030086>
- [80] Karakanov E. A., Zolotukhina A. V., Ivanov A. O., Maximov A. L. Dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles, immobilized in silica pores, as catalysts for selective hydrogenation of unsaturated compounds // *ChemistryOpen*. 2019. V. 8. N 3. P. 358–381. <https://doi.org/10.1002/open.201800280>
- [81] Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zakharyan E. M., Zolotukhina A. V., Ivanov A. O. Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Mol. Catal.* 2017. V. 440. N 5. P. 107–119.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.011>
- [82] Boitiaux J. P., Cosyns J., Vasudevan S. Hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons over highly dispersed Pd catalyst // *Appl. Catal.* 1985. V. 15. N 2. P. 317–326.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81845-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81845-X)
- [83] Zhu J., Holmen A., Chen D. Carbon nanomaterials in catalysis: Proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. N 2. P. 378–401.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200471>
- [84] Sharma P., Krishnapriya R., Sharma P. R., Sharma R. K. Recent advances in synthesis of metal-

- carbon nanocomposites and their application in catalytic hydrogenation reactions // ACS Symp. Ser. 2020. V. 1359. P. 403–458.
<https://doi.org/10.1021/bk-2020-1359.ch014>
- [85] Georgakilas V., Tiwari J. N., Kemp K. C., Perman J. A., Bourlinos A. B., Kim K. S., Zboril R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications // Chem. Rev. 2016. V. 116. N 9. P. 5464–5519.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>
- [86] Yu R., Liu Q., Tan K. L., Xu G. Q., Ng S. C., Chan H. S. O., Hor T. S. A. Preparation, characterisation and catalytic hydrogenation properties of palladium supported on C60 // J. Chem. Soc. — Faraday Trans. 1997. V. 93. N 12. P. 2207–2210.
<https://doi.org/10.1039/a700804j>
- [87] Wang A., Li J., Zhang T. Heterogeneous single-atom catalysis // Nat. Rev. Chem. 2018. V. 2. N 6. P. 65–81.
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0010-1>
- [88] Burueva D. B., Sviyazov S. V., Huang F., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov A. V., Bukhtiyarov V. I., Liu H., Koptug I. V. Pd on nanodiamond/graphene in hydrogenation of propyne with parahydrogen // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. N 49. P. 27221–27229.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08424>
- [89] Huang F., Jia Z., Diao J., Yuan H., Su D., Liu H. Palladium nanoclusters immobilized on defective nanodiamond-graphene core-shell supports for semihydrogenation of phenylacetylene // J. Energy Chem. 2019. V. 33. P. 31–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.08.006>
- [90] Guldi D. M., Martín N. Carbon nanotubes and related structures: Synthesis, characterization, functionalization, and applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. P. 135–198.
<https://doi.org/10.1002/9783527629930>
- [91] Dobrovolná Z., Kačer P., Červený L. Competitive hydrogenation in alkene–alkyne–diene systems with palladium and platinum catalysts // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1998. V. 130. N 3. P. 279–284.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00219-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00219-7)
- [92] Chan C. W. A., Xie Y., Cailuo N., Yu K. M. K., Cookson J., Bishop P., Tsang S. C. New environmentally friendly catalysts containing Pd-interstitial carbon made from Pd-glucose precursors for ultraselective hydrogenations in the liquid phase // Chem. Commun. 2011. V. 47. N 28. P. 7971–7973.
<https://doi.org/10.1039/c1cc12681d>
- [93] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. N 6348. P. 56–58.
<https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [94] Rodriguez N. M., Kim M. S., Baker R. T. K. Carbon nanofibers: A unique catalyst support medium // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 50. P. 13108–13111.
<https://doi.org/10.1021/j100101a003>
- [95] Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia Á., Pradhan B. K., Linares-Solano Á., Cazorla-Amorós D. Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by palladium nanoparticles supported on carbon materials // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. N 10. P. 3827–3834.
<https://doi.org/10.1021/jp710693u>
- [96] Jung A., Jess A., Schubert T., Schütz W. Performance of carbon nanomaterial (nanotubes and nanofibres) supported platinum and palladium catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde and of 1-octyne // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 362. N 1–2. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.026>
- [97] Yan H., Cheng H., Yi H., Lin Y., Yao T., Wang C., Li J., Wei S., Lu J. Single-atom Pd 1 /graphene catalyst achieved by atomic layer deposition: remarkable performance in selective hydrogenation of 1,3-butadiene // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. N 33. P. 10484–10487.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b06485>
- [98] Yan H., Lv H., Yi H., Liu W., Xia Y., Huang X., Huang W., Wei S., Wu X., Lu J. Understanding the underlying mechanism of improved selectivity in pd1 single-atom catalyzed hydrogenation reaction // J. Catal. 2018. V. 366. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.033>
- [99] Li F., Zhang G., Song Y. Fabrication and evaluation of multi-walled carbon nanotubes supported novel catalyst for select conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural // Energy Technol. 2018. V. 6. N 9. P. 1633–1641.
<https://doi.org/10.1002/ente.201700800>
- [100] Wan Y., Yang H., Zhao D. «Host-guest» chemistry in the synthesis of ordered nonsiliceous mesoporous materials // Acc. Chem. Res. 2006. V. 39. N 7. P. 423–432. <https://doi.org/10.1021/ar050091a>
- [101] Xing R., Liu N., Liu Y., Wu H., Jiang Y., Chen L., He M., Wu P. Novel solid acid catalysts: Sulfonic acid group-functionalized mesostructured polymers // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. N 14. P. 2455–2461.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600784>
- [102] Xing R., Liu Y., Wu H., Li X., He M., Wu P. Preparation of active and robust palladium nanoparticle catalysts stabilized by diamine-functionalized mesoporous polymers // Chem. Commun. 2008. V. 47. P. 6297–6299. <https://doi.org/10.1039/b815186e>
- [103] Muylaert I., Verberckmoes A., Spileers J., Demuyneck A., Peng L., De Clippel F., Sels B., Van Der Voort P. Synthesis of sulphonated mesoporous phenolic resins and their application in esterification and asymmetric aldol reactions // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 138. N 1. P. 131–139.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.032>
- [104] Yao C., Li H., Wu H., Liu Y., Wu P. Mesostructured polymer-supported diphenylphosphine–palladium complex: An efficient and recyclable catalyst for

- Heck reactions // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. N 7. P. 1099–1102. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2009.01.005>
- [105] *Бороноев М. П., Субботина Е. С., Курмаева А. А., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Наночастицы платины и палладия в модифицированных мезопористых фенолформальдегидных полимерах как катализаторы гидрирования // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 2. С. 128–139. <https://doi.org/10.7868/S0028242116020052>
- [106] *Ding J., Tang Q., Fu Y., Zhang Y., Hu J., Li T., Zhong Q., Fan M., Kung H. H.* Core-shell covalently linked graphitic carbon nitride-melamine-resorcinol-formaldehyde microsphere polymers for efficient photocatalytic CO₂ reduction to methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. N 22. P. 9576–9585. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13301>
- [107] *Deng D., Yang Y., Gong Y., Li Y., Xu X., Wang Y.* Palladium nanoparticles supported on mpg-C₃N₄ as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions // *Green Chem.* 2013. V. 15. N 9. P. 2525–2531. <https://doi.org/10.1039/c3gc40779a>
- [108] *Advani J. H., Khan N. H., Bajaj H. C., Biradar A. V.* Stabilization of palladium nanoparticles on chitosan derived N-doped carbon for hydrogenation of various functional groups // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 487. P. 1307–1315. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.057>
- [109] *Liu J., Lin S., Sun J., Ma L.* In-situ facile synthesis novel N-doped thin graphene layer encapsulated Pd@N/C catalyst for semi-hydrogenation of alkynes // *J. Catal.* 2022. V. 405. P. 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.012>
- [110] *Ge Q., Yu H., Zhang L., Ni S., Wu W., Yang H., Liu J., Huang K.* Honeycomb-like nitrogen-doped porous carbon nanosphere encapsulated ultrafine Pd nanoparticles for selectively catalyzing hydrogenation of cinnamaldehyde in water // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 336. P. 111865. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111865>
- [111] *Contreras R. C., Guicheret B., Machado B. F., Rivera-Cárcamo C., Curiel Alvarez M. A., Valdez Salas B., Ruttert M., Placke T., Favre Régouillon A., Vanoye L., de Bellefon C., Philippe R., Serp P.* Effect of mesoporous carbon support nature and pretreatments on palladium loading, dispersion and apparent catalytic activity in hydrogenation of myrcene // *J. Catal.* 2019. V. 372. P. 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.034>
- [112] *Zhang W., Wang F., Li X., Liu Y., Liu Y., Ma J.* Fabrication of hollow carbon nanospheres introduced with Fe and N species immobilized palladium nanoparticles as catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under mild reaction conditions // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 404. P. 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.298>
- [113] *Li X., Pan Y., Yi H., Hu J., Yang D., Lv F., Li W., Zhou J., Wu X., Lei A., Zhang L.* Mott-Schottky effect leads to alkyne semihydrogenation over Pd-Nanocube@N-Doped carbon // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 5. P. 4632–4641. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01001>
- [114] *Li S., Yue G., Li H., Liu J., Hou L., Wang N., Cao C., Cui Z., Zhao Y.* Pd single atom stabilized on multiscale porous hollow carbon fibers for phenylacetylene semi-hydrogenation reaction // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 454. P. 140031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140031>
- [115] *Chaikittisilp W., Ariga K., Yamauchi Y.* A new family of carbon materials: Synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. N 1. P. 14–19. <https://doi.org/10.1039/c2ta00278g>
- [116] *Shi J., Dou K., Xie D., Zhang F.* Semi-hydrogenation of acetylenic alcohol to olefinic alcohol catalyzed by Pd nanoparticles embedded in nitrogen-enriched porous carbon derived from ZIF-8 // *Appl. Catal. O: Open*. 2024. V. 191. January. P. 206917. <https://doi.org/10.1016/j.apcato.2024.206917>
- [117] *Li X., Zhang W., Liu Y., Li R.* Palladium nanoparticles immobilized on magnetic porous carbon derived from ZIF-67 as efficient catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under extremely mild conditions // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. N 6. P. 1111–1118. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501283>
- [118] *Luo Q., Wang Z., Chen Y., Mao S., Wu K., Zhang K., Li Q., Lv G., Huang G., Li H., Wang Y.* Dynamic modification of palladium catalysts with chain alkylamines for the selective hydrogenation of alkynes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. N 27. P. 31775–31784. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09682>
- [119] *Bavykina A., Kolobov N., Khan I. S., Bau J. A., Ramirez A., Gascon J.* Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: Recent progress, new trends, and future perspectives // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8468–8535. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00685>
- [120] *Konnerth H., Prechtel M. H. G.* Selective partial hydrogenation of alkynes to (Z)-alkenes with ionic liquid-doped nickel nanocatalysts at near ambient conditions // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. N 58. P. 9129–9132. <https://doi.org/10.1039/C6CC00499G>
- [121] *Furukawa H., Ko N., Go Y. B., Aratani N., Choi S. B., Choi E., Yazaydin A. Ö., Snurr R. Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O. M.* Ultrahigh porosity in metal-

- organic frameworks // *Science*. 2010. V. 329. N 5990. P. 424–428.
<https://doi.org/10.1126/science.1192160>
- [122] Yin D., Li C., Ren H., Shekhah O., Liu J., Liang C. Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity // *RSC Adv*. 2017. V. 7. N 3. P. 1626–1633. <https://doi.org/10.1039/c6ra25722d>
- [123] Wu H. Q., Huang L., Li J. Q., Zheng A. M., Tao Y., Yang L. X., Yin W. H., Luo F. Pd@Zn-MOF-74: Restricting a guest molecule by the open-metal site in a metal-organic framework for selective semihydrogenation // *Inorg. Chem*. 2018. V. 57. N 20. P. 12444–12447.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01652>
- [124] Isaeva V. I., Tkachenko O. P., Afonina E. V., Kozlova L. M., Kapustin G. I., Grünert W., Solov'eva S. E., Antipin I. S., Kustov L. M. 2-Butyne-1,4-diol hydrogenation over palladium supported on Zn²⁺-based — MOF and host-guest MOF/calix[4]-arene materials // *Micropor. Mesopor. Mater*. 2013. V. 166. P. 167–175.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.030>
- [125] Baimuratova R. K., Andreeva A. V., Uflyand I. E., Shilov G. V., Bukharbayeva F. U., Zharmagambetova A. K., Dzhardimalieva G. I. Synthesis and catalytic activity in the hydrogenation reaction of palladium-doped metal-organic frameworks based on oxo-centered zirconium complexes // *J. Compos. Sci*. 2022. V. 6. N 10. P. 299. <https://doi.org/10.3390/jcs6100299>
- [126] Choe K., Zheng F., Wang H., Yuan Y., Zhao W., Xue G., Qiu X., Ri M., Shi X., Wang Y., Li G., Tang Z. Fast and selective semihydrogenation of alkynes by palladium nanoparticles sandwiched in metal-organic frameworks // *Angew. Chemie*. 2020. V. 132. N 9. P. 3679–3686.
<https://doi.org/10.1002/ange.201913453>
- [127] Bakuru V. R., Velaga B., Peela N. R., Kalidindi S. B. Hybridization of Pd nanoparticles with UiO-66(Hf) metal-organic framework and the effect of nanostructure on the catalytic properties // *Chem. — A Eur. J*. 2018. V. 24. N 60. P. 15978–15982.
<https://doi.org/10.1002/CHEM.201803200>
- [128] Li Z., Hu M., Liu J., Wang W., Li Y., Fan W., Gong Y., Yao J., Wang P., He M., Li Y. Mesoporous silica stabilized MOF nanoreactor for highly selective semi-hydrogenation of phenylacetylene via synergistic effect of Pd and Ru single site // *Nano Res*. 2022. V. 15. N 3. P. 1983–1992.
<https://doi.org/10.1007/s12274-021-3849-2>
- [129] Li L., Yang W., Yang Q., Guan Q., Lu J., Yu S. H., Jiang H. L. Accelerating chemo- and regioselective hydrogenation of alkynes over bimetallic nanoparticles in a metal-organic framework // *ACS Catal*. 2020. V. 10. N 14. P. 7753–7762.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00177>
- [130] Peng L., Zhang J., Yang S., Han B., Sang X., Liu C., Yang G. The ionic liquid microphase enhances the catalytic activity of Pd nanoparticles supported by a metal-organic framework // *Green Chem*. 2015. V. 17. N 8. P. 4178–4182.
<https://doi.org/10.1039/c5gc01333j>
- [131] Kandiah M., Nilsen M. H., Usseglio S., Jakobsen S., Olsbye U., Tilset M., Larabi C., Quadrelli E. A., Bonino F., Lillerud K. P. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs // *Chem. Mater*. 2010. V. 22. N 24. P. 6632–6640.
<https://doi.org/10.1021/cm102601v>
- [132] Das S., Heasman P., Ben T., Qiu S. Porous organic materials: Strategic design and structure-function correlation // *Chem. Rev*. 2017. V. 117. N 3. P. 1515–1563.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00439>
- [133] Giri A., Patra A. Porous organic polymers: Promising testbed for heterogeneous reactive oxygen species mediated photocatalysis and nonredox CO₂ fixation // *Chem. Rec*. 2022. V. 22. N 9. P. e202200071.
<https://doi.org/10.1002/tcr.202200071>
- [134] Sarkar C., Shit S. C., Das N., Mondal J. Presenting porous-organic-polymers as next-generation invigorating materials for nanoreactors // *Chem. Commun*. 2021. V. 57. N 69. P. 8550–8567.
<https://doi.org/10.1039/d1cc02616j>
- [135] Huang J., Turner S. R. Hypercrosslinked polymers: A review // *Polym. Rev*. 2018. V. 58. N 1. P. 1–41.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1344703>
- [136] Tan L., Tan B. Hypercrosslinked porous polymer materials: Design, synthesis, and applications // *Chem. Soc. Rev*. 2017. V. 46. N 11. P. 3322–3356.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00851h>
- [137] Sulman E. M., Nikoshvili L. Z., Matveeva V. G., Tyamina I. Y., Sidorov A. I., Bykov A. V., Demidenko G. N., Stein B. D., Bronstein L. M. Palladium containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene for selective hydrogenation of acetylene alcohols // *Top. Catal*. 2012. V. 55. N 7–10. P. 492–497.
<https://doi.org/10.1007/s11244-012-9810-6>
- [138] Nikoshvili L., Shimanskaya E., Bykov A., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Sulman E. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2-ol over Pd-nanoparticles stabilized in hypercrosslinked polystyrene: Solvent effect // *Catal. Today*. 2015. V. 241. P. 179–188.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.045>
- [139] Nikoshvili L. Z., Popov A. Y., Bykov A. V., Sidorov A. I., Kiwi-Minsker L. Hybrid Pd-nanoparticles within polymeric network in selective hydrogenation of alkynols: Influence of support porosity // *Molecules*. 2022. V. 27. N 12. P. 3842.
<https://doi.org/10.3390/molecules27123842>
- [140] Nikoshvili L. Z., Makarova A. S., Lyubimova N. A., Bykov A. V., Sidorov A. I., Tyamina I. Y., Matveeva V. G., Sulman E. M. Kinetic study of

- selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd-containing hypercrosslinked polystyrene // *Catal. Today*. 2015. V. 256. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.033>
- [141] Nemygina N. A., Nikoshvili L. Z., Matveeva V. G., Sulman M. G., Sulman E. M., Kiwi-Minsker L. Pd-Nanoparticles confined within hollow polymeric framework as effective catalysts for the synthesis of fine chemicals // *Top. Catal.* 2016. V. 59. N 13–14. P. 1185–1195. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0639-2>
- [142] Nikoshvili L. Z., Bykov A. V., Khudyakova T. E., Lagrange T., Héroguel F., Luterbacher J. S., Matveeva V. G., Sulman E. M., Dyson P. J., Kiwi-Minsker L. Promotion effect of alkali metal hydroxides on polymer-stabilized Pd nanoparticles for selective hydrogenation of C-C triple bonds in alkynols // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 45. P. 13219–13227. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01612>
- [143] Bakhvalova E. S., Pinyukova A. O., Mikheev A. V., Demidenko G. N., Sulman M. G., Bykov A. V., Nikoshvili L. Z., Kiwi-Minsker L. Noble metal nanoparticles stabilized by hyper-cross-linked polystyrene as effective catalysts in hydrogenation of arenes // *Molecules*. 2021. V. 26. N 15. P. 4687. <https://doi.org/10.3390/molecules26154687>
- [144] Bhanja P., Liu X., Modak A. Pt and Pd nanoparticles immobilized on amine-functionalized hypercrosslinked porous polymer nanotubes as selective hydrogenation catalyst for α,β -unsaturated aldehydes // *ChemistrySelect*. 2017. V. 2. N 25. P. 7535–7543. <https://doi.org/10.1002/slct.201701761>
- [145] Song H., Liu Y., Wang Y., Feng B., Jin X., Huang T., Xiao M., Gai H. Design of hypercrosslinked poly(ionic liquid)s for efficiently catalyzing high-selective hydrogenation of phenylacetylene under ambient conditions // *Mol. Catal.* 2020. V. 493. June. P. 111081. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111081>
- [146] Liu K., Wang A., Mao Y., Jia Z., Su Y., Wen X. Synthesis of ultrafine Pd nanoparticles encapsulated in imidazolium-based porous polymers for semi-hydrogenation of alkynes // *Mol. Catal.* 2023. V. 543. January. P. 113130. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113130>
- [147] Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A. Heterogeneous dendrimer-based catalysts // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14. N 5. P. 981. <https://doi.org/10.3390/polym14050981>
- [148] Yamamoto K., Imaoka T., Tanabe M., Kambe T. New horizon of nanoparticle and cluster catalysis with dendrimers // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 2. P. 1397–1437. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00188>
- [149] Kobayashi S. *Nanoparticles in Catalysis*. Springer International Publishing, 2020. P. 131–170. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56630-2>
- [150] Fischer M., Vögtle F. Dendrimers: From design to application — A progress report // *Angew. Chemie Int. Ed.* 1999. V. 38. N 7. P. 884–905. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990401\)38:7<884::AID-ANIE884>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<884::AID-ANIE884>3.0.CO;2-K)
- [151] Vögtle F. Functional dendrimers // *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. N 7. P. 987–1041. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00017-4)
- [152] Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A new class of polymers: Starburst-dendritic // *Polym. J.* 1985. V. 17. N 1. P. 117–132.
- [153] Maeno Z., Kibata T., Mitsudome T., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Subnanoscale size effect of dendrimer-encapsulated Pd clusters on catalytic hydrogenation of olefin // *Chem. Lett.* 2011. V. 40. N 2. P. 180–181. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.180>
- [154] Wu L., Li B. L., Huang Y. Y., Zhou H. F., He Y. M., Fan Q. H. Phosphine dendrimer-stabilized palladium nanoparticles, a highly active and recyclable catalyst for the Suzuki–Miyaura reaction and hydrogenation // *Org. Lett.* 2006. V. 8. N 16. P. 3605–3608. <https://doi.org/10.1021/ol0614424>
- [155] Ratheesh Kumar V. K., Gopidas K. R. Palladium nanoparticle-cored G1-dendrimer stabilized by carbon–Pd bonds: Synthesis, characterization and use as chemoselective, room temperature hydrogenation catalyst // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. N 24. P. 3102–3105. <https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2011.04.011>
- [156] Ornelas C., Aranzaes J. R., Salmon L., Astruc D. «Click» dendrimers: Synthesis, redox sensing of Pd(OAc)₂, and remarkable catalytic hydrogenation activity of precise Pd nanoparticles stabilized by 1,2,3-triazole-containing dendrimers // *Chem. — A Eur. J.* 2008. V. 14. N 1. P. 50–64. <https://doi.org/10.1002/chem.200701410>
- [157] Murata M., Tanaka Y., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. Palladium-platinum bimetallic nanoparticle catalysts using dendron assembly for selective hydrogenation of dienes and their application to thermomorphic system // *Chem. Lett.* 2005. V. 34. N 2. P. 272–273. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.272>
- [158] Mizugaki T., Murata M., Fukubayashi S., Mitsudome T., Jitsukawa K., Kaneda K. PAMAM dendron-stabilised palladium nanoparticles: Effect of generation and peripheral groups on particle size and hydrogenation activity // *Chem. Commun.* 2008. V. 2. N 2. P. 241–243. <https://doi.org/10.1039/B710860E>
- [159] Borkowski T., Subik P., Trzeciak A. M., Wołowicz S. Palladium(0) deposited on PAMAM dendrimers

- as a catalyst for C-C cross coupling reactions // *Molecules*. 2011. V. 16. N 1. P. 427–441. <https://doi.org/10.3390/molecules16010427>
- [160] Wang Y., Peng X. RuRh bimetallic nanoparticles stabilized by 15-membered macrocycles-terminated poly(propylene imine) dendrimer: Preparation and catalytic hydrogenation of nitrile-butadiene rubber // *Nano-Micro Lett.* 2014. V. 6. N 1. P. 55–62. <https://doi.org/10.5101/nml.v6i1.p55-62>
- [161] Karakhanov E. A., Maximov A. L., Skorkin V. A., Zolotukhina A. V., Smerdov A. S., Tereshchenko A. Y. Nanocatalysts based on dendrimers // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 11. P. 2013–2023. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-15>
- [162] Караханов Э. А., Максимов А. Л., Золотухина А. В., Кардашев С. В., Филиппова Т. Ю. Наночастицы палладия на дендримерсодержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 5. С. 323–332. <https://doi.org/10.1134/S0965544112050052>
- [163] Parenago O. P., Timashev P. S., Karakhanov E. A., Maximov A. L., Lazhko A. E., Zolotukhina A. V., Bagratashvili V. N. Obtaining of highly-active catalysts of unsaturated compounds hydrogenation by using supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 140. P. 387–393. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.010>
- [164] Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K. T., Li Z., Tao S., Gong Y., Jiang Q., Jiang D. Covalent organic frameworks: Design, synthesis, and functions // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8814–8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
- [165] Côté A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'Keeffe M., Matzger A. J., Yaghi O. M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks // *Science*. 2005. V. 310. N 5751. P. 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- [166] Diercks C. S., Yaghi O. M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework // *Science*. 2017. V. 355. N 6328. P. eaal1585. <https://doi.org/10.1126/science.aal1585>
- [167] Guan X., Chen F., Qiu S., Fang Q. Three-dimensional covalent organic frameworks: From synthesis to applications // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2023. V. 62. N 3. P. e202213203. <https://doi.org/10.1002/anie.202213203>
- [168] Li J. H., Yu Z. W., Gao Z., Li J. Q., Tao Y., Xiao Y. X., Yin W. H., Fan Y. L., Jiang C., Sun L. J., Luo F. Ultralow-content palladium dispersed in covalent organic framework for highly efficient and selective semihydrogenation of alkynes // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. N 16. P. 10829–10836. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01117>
- [169] Li J. H., Yu Z. W., Li J. Q., Fan Y. L., Gao Z., Xiong J. B., Wang L., Tao Y., Yang L. X., Xiao Y. X., Luo F. Constructing PtI@COF for semi-hydrogenation reactions of phenylacetylene // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 285. P. 121176. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121176>
- [170] Yun S., Lee S., Yook S., Patel H. A., Yavuz C. T., Choi M. Cross-linked «poisonous» polymer: Thermochemically stable catalyst support for tuning chemoselectivity // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 4. P. 2435–2442. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02613>
- [171] Huang N., Chen X., Krishna R., Jiang D. Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through channel-wall functionalization // *Angew. Chemie — Int. Ed.* 2015. V. 54. N 10. P. 2986–2990. <https://doi.org/10.1002/anie.201411262>
- [172] Lu Q., Ma Y., Li H., Guan X., Yusran Y., Xue M., Fang Q., Yan Y., Qiu S., Valtchev V. Postsynthetic functionalization of three-dimensional covalent organic frameworks for selective extraction of lanthanide ions // *Angew. Chemie — Int. Ed.* 2018. V. 57. N 21. P. 6042–6048. <https://doi.org/10.1002/anie.201712246>
- [173] Sun Q., Aguila B., Perman J., Earl L. D., Abney C. W., Cheng Y., Wei H., Nguyen N., Wojtas L., Ma S. Postsynthetically modified covalent organic frameworks for efficient and effective mercury removal // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 7. P. 2786–2793. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12885>
- [174] Kou J., Wang W. D., Fang J., Li F., Zhao H., Li J., Zhu H., Li B., Dong Z. Precisely controlled Pd nanoclusters confined in porous organic cages for size-dependent catalytic hydrogenation // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2022. V. 315. P. 121487. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121487>
- [175] Xu Y., Jin S., Xu H., Nagai A., Jiang D. Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. N 20. P. 8012–8031. <https://doi.org/10.1039/c3cs60160a>
- [176] Lee J. S. M., Cooper A. I. Advances in conjugated microporous polymers // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 4. P. 2171–2214. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00399>
- [177] Ji D., Liang Y., Zhang C., Wang B., Zhang Z., Gao X. Preparation of palladium nanoparticles supported on conjugated microporous polymers with excellent catalytic performance // *Mater. Res. Innov.* 2017. V. 21. N 1. P. 10–14. <https://doi.org/10.1179/1433075X15Y.0000000075>
- [178] Ishida T., Onuma Y., Kinjo K., Hamasaki A., Ohashi H., Honma T., Akita T., Yokoyama T., Tokunaga M., Haruta M. Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation // *Tetrahedron*. 2014. V. 70. N 36. P. 6150–6155. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.049>

- [179] Trandafir M. M., Pop L., Hădăde N. D., Florea M., Neațu F., Teodorescu C. M., Duraki B., van Bokhoven J. A., Grosu I., Pârvulescu V. I., Garcia H. An adamantane-based COF: Stability, adsorption capability, and behaviour as a catalyst and support for Pd and Au for the hydrogenation of nitrostyrene // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. N 23. P. 8344–8354. <https://doi.org/10.1039/c6cy01631f>
- [180] Ben T., Ren H., Shengqian M., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J. M., Qiu S., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // *Angew. Chemie — Int. Ed.* 2009. V. 48. N 50. P. 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
- [181] Tian Y., Zhu G. Porous aromatic frameworks (PAFs) // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8934–8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
- [182] Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H. C. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. N 32. P. 3723–3725. <https://doi.org/10.1002/adma.201101759>
- [183] Куликов Л. А., Теренина М. В., Кряжева И. Ю., Караханов Э. А. Наноразмерные катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе частиц палладия и платины, иммобилизованных в поры мезопористых ароматических каркасов // *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 2. С. 163–170. <https://doi.org/10.7868/S0028242117020101>
- [184] Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
- [185] Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks, modified with ethanolamino-groups, for hydrogenation of alkynes, alkenes and dienes // *Catalysts.* 2020. V. 10. N 10. P. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>
- [186] Li L., Zhao H., Wang J., Wang R. Facile fabrication of ultrafine palladium nanoparticles with size- and location-control in click-based porous organic polymers // *ACS Nano.* 2014. V. 8. N 5. P. 5352–5364. <https://doi.org/10.1021/nn501853g>
- [187] Zhong H., Liu C., Wang Y., Wang R., Hong M. Tailor-made porosities of fluorene-based porous organic frameworks for the pre-designable fabrication of palladium nanoparticles with size, location and distribution control // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. N 3. P. 2188–2194. <https://doi.org/10.1039/c5sc04351d>
- [188] Liu J., Wang N., Liu J., Li M., Xu Y., Wang C., Wang Y., Zheng H., Ma L. The immobilization of Pd(II) on porous organic polymers for semihydrogenation of terminal alkynes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. N 46. P. 51428–51436. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14486>
- [189] Шакиров И. И., Бороноев М. П., Синикова Н. А., Караханов Э. А., Максимов А. Л. Селективное гидрирование фенилацетилена на Pd-содержащем катализаторе на основе полимерного слоистого носителя // *ЖПХ.* 2020. Т. 93. № 2. С. 264–274. <https://doi.org/10.31857/S0044461820020152> [Shakirov I. I., Boronoev M. P., Sinikova N. A., Karakhanov E. A., Maksimov A. L. Selective hydrogenation of phenylacetylene on a Pd-containing catalyst based on a polymer layered substrate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 2. P. 258–267. <https://doi.org/10.1134/S1070427220020159>].
- [190] Kumar P., Das A., Maji B. Phosphorus containing porous organic polymers: Synthetic techniques and applications in organic synthesis and catalysis // *Org. Biomol. Chem.* 2021. V. 19. N 19. P. 4174–4192. <https://doi.org/10.1039/d1ob00137j>
- [191] Ding Z. C., Li C. Y., Chen J. J., Zeng J. H., Tang H. T., Ding Y. J., Zhan Z. P. Palladium/phosphorus-doped porous organic polymer as recyclable chemoselective and efficient hydrogenation catalyst under ambient conditions // *Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. N 13. P. 2280–2287. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700374>