

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. Д. А. Макеева^{1,*}, Л. А. Куликов¹, Е. Д. Оськина¹, О. В. Уваров²,
А. Л. Максимов^{1,3}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: d-makeeva95@yandex.ru

Поступила в редакцию 10 августа 2022 г.

После доработки 21 сентября 2022 г.

Принята к публикации 12 октября 2022 г.

Сочетанием методов пре- и пост-модификации синтезированы аминоксодержащие пористые ароматические каркасы PAF-20-NH₂-*пре/пост* и PAF-30-NH₂-*пре/пост*, на основе которых затем получены Pd-катализаторы с различным содержанием металла. Активность синтезированных катализаторов изучена в селективном гидрировании ряда алкинов и диенов при 60°C и давлении водорода 10 атм. Исследовано влияние способа модификации и содержания палладия на морфологию и каталитическую активность наночастиц, установлены особенности протекания реакции в зависимости от природы субстрата. Продемонстрирована возможность повторного использования катализаторов на протяжении как минимум шести циклов реакции.

Ключевые слова: пористые ароматические каркасы, наночастицы, палладий, алкины, диены, селективное гидрирование

DOI: 10.31857/S0028242122060132, **EDN:** NQVAFI

В последние годы пористые органические полимеры привлекают все большее внимание исследователей благодаря возможности тонкой настройки их структурных характеристик для различных процессов. Примером таких материалов служат пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAF) – полимеры, состоящие из ковалентно связанных бензольных колец [1, 2]. Данный класс органических полимеров отличает пористая трехмерная структура, обеспечивающая высокие удельные площади поверхности, термическая и механическая стабильность, возможность модификации структуры носителя с помощью хорошо изученных и относительно простых методов [3, 4]. Все вышеупомянутые преимущества делают пори-

стые ароматические каркасы перспективными материалами для гетерогенного катализа, разделения и хранения газов, сорбции тяжелых металлов.

Одна из ключевых особенностей PAF заключается в их способности стабилизировать наночастицы переходных металлов – один из наиболее перспективных типов активных фаз в органическом катализе и нефтехимии [5–9]. Их высочайшая каталитическая активность обусловлена высоким отношением поверхности к объему, но именно оно также способствует их быстрой агрегации и, как следствие, дезактивации. Использование PAF в качестве носителей позволяет решить эту проблему, а также облегчить выделение катализатора из реакционной смеси [10, 11]. Кроме того, возможность

модификации структуры PAF функциональными группами позволяет регулировать параметры частиц: их морфологию, электронные свойства и геометрию активных центров, что в результате влияет на активность и селективность катализаторов [12, 13].

Существуют две стратегии модификации структуры PAF – пре- и пост-функционализация [14–16]. При первом подходе в синтезе носителей используют модифицированные мономеры, что позволяет задать определенное расположение функциональных групп в материале. Однако, синтез таких мономеров зачастую трудоемкий. Пост-функционализация подразумевает модификацию синтезированного ранее каркаса. Хотя данный метод более прост в исполнении, расположение функциональных групп в материале оказывается случайным. Комбинация двух подходов позволяет варьировать содержание и положение функциональных групп в носителе, что влияет на доступность наночастиц, их стабильность и каталитические свойства.

Контроль морфологии и окружения наночастиц переходных металлов особенно важен в реакции селективного гидрирования диенов и ацетиленов [17–19]. Этот процесс широко используется как в тонком органическом синтезе, так и в промышленности при получении продукции из олефинового сырья – пластиков, смазок, моющих средств [20, 21]. Широкое распространение в качестве катализаторов данной реакции получили промотированный свинцом палладий на CaCO_3 , известный как катализатор Линдлара [22, 23], а также Pd-NanoSelect™ – нанесенный коллоидный палладий [24, 25]. К минусам первой системы можно отнести обусловленную присутствием свинца токсичность, отсутствие возможности настройки морфологии активной фазы и большой расход хинолина. К минусам второй – ограниченную прочность и сложность распределения частиц по поверхности носителя. Таким образом, актуальной задачей остается разработка носителей, позволяющих эффективно иммобилизовать наночастицы переходных металлов, контролировать их морфологию, каталитическую активность и стабильность без использования добавок и токсичных промоторов.

Цель данной работы – изучение зависимости морфологии и активности палладиевых катализаторов в реакции гидрировании алкинов и диенов с

различной длиной цепи от структуры аминосодержащих пористых ароматических каркасов, синтезированных сочетанием стратегий пост- и пре-модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В качестве реагентов для синтеза катализаторов были использованы: ацетат палладия(II) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (фирма Sigma-Aldrich, 99.9+%), боргидрид натрия NaNH_4 (Aldrich, 98%), этанол (Иреа 2000, х. ч.).

В качестве субстратов были использованы фенилацетилен (ABCRC, 98%), гексин-1 (Aldrich, 98%), октин-1 (ABCRC, 98%), октин-4 (ABCRC, 98%), 2,5-диметилгексадиен-2,4 (Aldrich, 98%), изопрен (Aldrich, 98%).

Для синтеза пористых ароматических каркасов PAF-20– NH_2 -*npe/nost* и PAF-30– NH_2 -*npe/nost* были использованы 1,4-фенилендиборная кислота (ABCRC, 96%), 4,4'-бифенилдиборная кислота (ABCRC, 97%), трифенилфосфин PPh_3 (Aldrich, ReagentPlus®, 99%), ацетат палладия(II) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9%), азотная кислота HNO_3 (Компонент-Реактив, х.ч.), серная кислота H_2SO_4 (Компонент-Реактив, х.ч.), хлорид олова(II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%). В качестве растворителей были использованы ДМФА (Русхим, ч), ТГФ (Компонент-Реактив, ч.) и трифторуксусная кислота (Aldrich, ReagentPlus®). Мономер тетракис(4-бром-3-нитрофенил)метан синтезировали по методике, описанной ранее [3]. Характеристики материалов приведены в разделе «Результаты и их обсуждение».

Приборы и методы

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Характеристики пористости образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 120°C в течение 6 ч при давлении 3×10^{-3} атм. Изотермы сорбции и десорбции азота регистрировали при температуре 77 К. Расчет пористости структур проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность

рассчитана по модели ВЕТ на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05-0.2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЖН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

ИК-спектроскопия. Анализ методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями выполнен на приборе Nicolet IR200 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Спектры были получены усреднением 100 сканирований.

Элементный анализ. Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU). Содержание азота в материалах изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было выполнено на приборе Libra 200 FE HR при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Газовая хроматография. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой $50 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.52 \text{ мкм}$ (привитая фаза HP-1). В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403).

Синтез пористых ароматических каркасов

Синтез материала PAF-20-NO₂-npe. В одnogорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки, растворяли тетраакис(4-бром-3-нитрофенил)метан (500 мг, 0.6 ммоль) и 1,4-фенилендиборную кислоту (203 мг, 1.2 ммоль) в 25 мл ДМФА. К полученному раствору добавляли ацетат палладия (14 мг, 0.06 ммоль), трифенилфосфин (88 мг, 0.33 ммоль) и 2 М раствор карбоната калия (3.5 мл, 7 ммоль).

Раствор дегазировали методом «freeze-pump-thaw» после чего колбу оснащали обратным холодильником и вели реакцию при интенсивном перемешивании в течение 24 ч, поддерживая температуру 140°C . Выпавший осадок фильтровали и промывали водой (50 мл), после чего переносили в стакан емкостью 100 мл и обрабатывали в течении 40 мин раствором концентрированной HCl (40 мл) в воде (40 мл) с добавлением H₂O₂ (500 мкл) для удаления остатков Pd. Затем осадок вновь фильтровали и промывали водой (2×50 мл), этанолом (2×50 мл), хлористым метиленом (50 мл) и ТГФ (2×50 мл). После высушивания в вакууме в течение 6 ч был получен бежевый порошок пористого ароматического каркаса PAF-20-NO₂-npe массой 467 мг.

Синтез материала PAF-30-NO₂-npe. Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходных веществ использовали тетраакис(4-бром-3-нитрофенил)метан (500 мг, 0.6 ммоль) и 4,4'-бифенилдиборную кислоту (298 г, 1.2 ммоль). Продукт представлял собой светло-желтый порошок массой 494 мг.

Синтез материала PAF-20-NO₂-npe/nost. В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником и помещенную в баню со льдом, наливали 20 мл охлажденной до 0°C трифторуксусной кислоты и добавляли 406 мг PAF-20-NO₂-npe. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин, затем медленно добавляли 142 мкл азотной кислоты. Полученную суспензию перемешивали в течение суток при комнатной температуре, далее выливали в лед. Осадок фильтровали и промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл). Продукт представлял собой порошок желтого цвета массой 387 мг.

Синтез материала PAF-30-NO₂-npe/nost. Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходного вещества использовали PAF-30-NO₂-npe (450 мг); продукт представлял собой порошок светло-желтого цвета массой 448 мг.

Синтез материала PAF-20-NH₂-npe/nost. В одnogорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, поместили 380 мг PAF-20-NO₂-npe/nost и 100 мл ТГФ, после чего добавили хлорид олова (7 г, 31 ммоль). Смесь кипятили при перемешивании в течение суток, да-

лее ее охладили и добавили 10%-ый раствор NaOH (50 мл), после чего твердый продукт отделили фильтрованием. Полученный осадок несколько раз перемешивали в 10%-ом растворе NaOH для полного удаления остатков соединений олова, после чего промывали водой (2×50 мл) и ТГФ (2×50 мл). Продукт представлял собой бурый порошок массой 369 мг.

Синтез материала PAF-30-NH₂-npe/nocst. Синтез проводили по методике, аналогичной предыдущей. В качестве исходного вещества использовали 400 мг PAF-30-NO₂-npe/nocst; продукт представлял собой порошок коричневого цвета массой 398 мг.

Синтез катализаторов

В одногорлой колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, в 10 мл хлористого метилена готовили раствор Pd(OAc)₂ (в случае 2%Pd – 4.3 мг, 0.019 ммоль; для 5%Pd – 11.1 мг, 0.049 ммоль). Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса и вели перемешивание в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 8 мл этанола и при перемешивании к суспензии добавляли по каплям 10 мл охлажденного раствора NaBH₄ (20 мг, 0.53 ммоль) в системе вода–метанол (1:1 об.), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный серый осадок выделяли фильтрованием и промывали водой (2×50 мл) и этанолом (2×50 мл), затем высушивали в вакууме в течение 6 ч.

Проведение каталитических экспериментов

Реакции гидрирования проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали 1 мг катализатора и рассчитанный объем субстрата (субстрат/металл = 20000 моль/моль), после чего автоклав герметизировали, наполняли водородом до 10 атм и подключали к термостату при температуре 60°C. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание катализаторов

Модифицированные аминогруппами пористые ароматические каркасы синтезировали путем сочетания методов пре- и пост-модификации (рис. 1). На первом этапе посредством обработки тетракис(4-бромфенил)метана смесью азотной и серной кислот получали мономер тетракис(4-бром-3-нитрофенил)метан, который затем использовали в кросс-сочетании Сузуки–Мияуры либо с 1,4-фенилендиборной кислотой – для синтеза материала PAF-20-NO₂-npe, либо с 4,4'-бифенилдиборной кислотой – для материала PAF-30-NO₂-npe, соответственно. Выбранный мономер определяет расположение нитрогрупп в каркасах, а использование линкеров с разным количеством ароматических колец позволяет варьировать в них размер пор. В дальнейшем материалы обрабатывали азотной кислотой с целью введения дополнительных нитрогрупп в структуру, в результате чего получали каркасы PAF-20-NO₂-npe/nocst и PAF-30-NO₂-npe/nocst. Затем проводили их восстановление хлоридом олова(II) с получением материалов PAF-20-NH₂-npe/nocst и PAF-30-NH₂-npe/nocst, модифицированных аминогруппами.

Введение функциональных групп на каждом этапе отслеживали с помощью ИК-спектроскопии. Для материалов, содержащих нитрогруппы, отмечали наличие полос поглощения при 1534 и 1348 см⁻¹, которые исчезали после восстановления материалов хлоридом олова(II) (рис. 2, кривые 1 и 2). ИК-спектры аминированных материалов демонстрировали полосы поглощения в областях 3300–3500 см⁻¹, соответствующих колебаниям связи N–H (рис. 2, кривая 3). ИК-спектроскопия позволяет также установить полноту протекания кросс-сочетания по отсутствию в спектрах материалов PAF-20-NO₂-npe и PAF-30-NO₂-npe полосы поглощения при 1076 см⁻¹, характерной для связи C–Br.

Все полученные материалы исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (рис. 3). Для всех синтезированных пористых ароматических каркасов характерно резкое поднятие изотермы адсорбции в области относительных давлений $P/P_0 = 0–0.05$, что свидетельствует о наличии микропор в структуре материалов. В

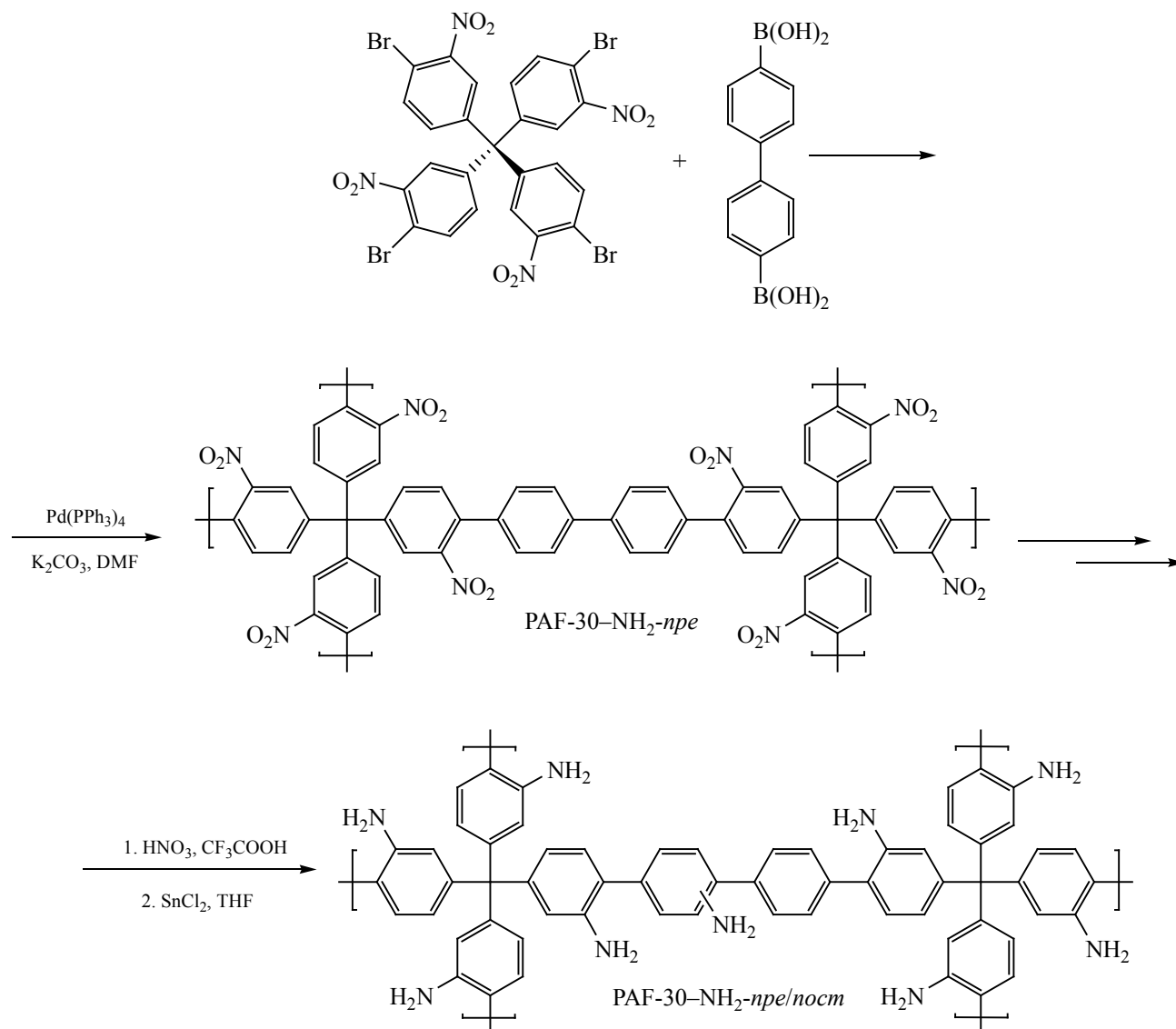


Рис. 1. Схема синтеза азотсодержащего материала путем совмещения стратегий пост- и пре-модификации на примере $\text{PAF-30-NH}_2\text{-npe/nost}$.

области относительных давлений $P/P_0 = 0.2-0.9$, изотерма адсорбции постепенно растет, не выходя на плато, в то же время между кривыми адсорбции и десорбции наблюдается петля гистерезиса, что указывает на присутствие мезопор. При этом в области относительных давлений $P/P_0 = 0.9-1.0$ изотерма адсорбции демонстрирует резкое поднятие, свидетельствующее о наличии в структуре мезопор большего размера (20–30 нм). Снижение удельной площади поверхности в случае материала $\text{PAF-20-NH}_2\text{-npe/nost}$ попадает в интервал ошиб-

ки прибора (2–5%). Для материала $\text{PAF-30-NH}_2\text{-npe/nost}$ снижение $S_{\text{ВЕТ}}$ наряду с изменением угла наклона кривой адсорбции азота по сравнению $\text{PAF-30-NO}_2\text{-npe/nost}$ более выражено и может быть объяснено остаточными количествами соединений олова, блокирующих поры каркаса.

Данные о пористых характеристиках материалов демонстрируют, что после дополнительной обработки азотной кислотой удельная площадь поверхности и общий объем пор пре-модифициро-

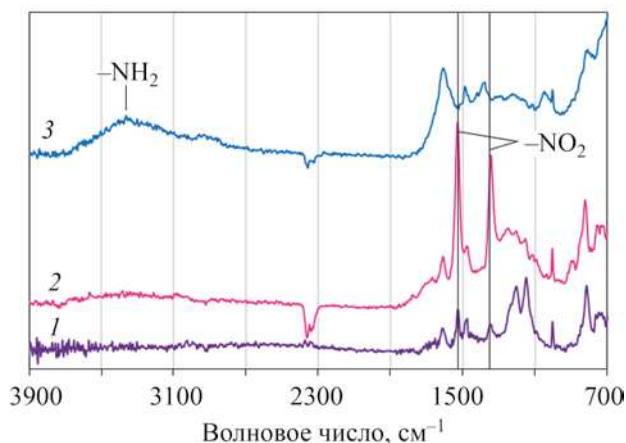


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных материалов: (1) PAF-30-NO₂-npe; (2) PAF-30-NO₂-npe/nost, (3) PAF-30-NH₂-npe/nost.

ванных каркасов сокращаются, что может быть обусловлено введением функциональных групп в ранее сформированную пористую структуру (табл. 1). С другой стороны, данные элементного анализа показывают, что содержание азота в материале PAF-20-NH₂-npe/nost, равное 5.1 мас. %, ниже, чем таковое для модифицированного материала PAF-20-NH₂-npe, полученного из мономера тетра-

кис(3-амино-4-бромфенил)метана без какой-либо *post*-обработки (6.0 мас. %) [14]. Данное наблюдение может свидетельствовать о том, что введения дополнительных нитрогрупп не происходит, а снижение пористости обусловлено деструкцией каркаса. В случае материала PAF-30-NH₂-npe/nost наблюдали повышение содержания азота по сравнению с пре-модифицированным каркасом PAF-30-NH₂-npe (5.9 мас. % вместо 5.1 мас. %) и сокращение доли крупных мезопор в структуре, что подтверждает введение дополнительных нитрогрупп в структуру PAF-30-NO₂-npe после обработки азотной кислотой.

На основе полученных пористых ароматических каркасов PAF-20-NH₂-npe/nost и PAF-30-NH₂-npe/nost синтезировали палладиевые катализаторы с расчетным содержанием металла 2 либо 5 мас. %. Инкапсуляцию частиц в структуру носителя осуществляли путем его пропитки раствором ацетата палладия(II) в хлористом метиле с дальнейшим восстановлением металла боргидридом натрия.

Данные элементного анализа показывают, что в случае нанесения металла из расчета 2 мас. % этого содержания удалось добиться как для 2%Pd@PAF-20-NH₂-npe/nost, так и для

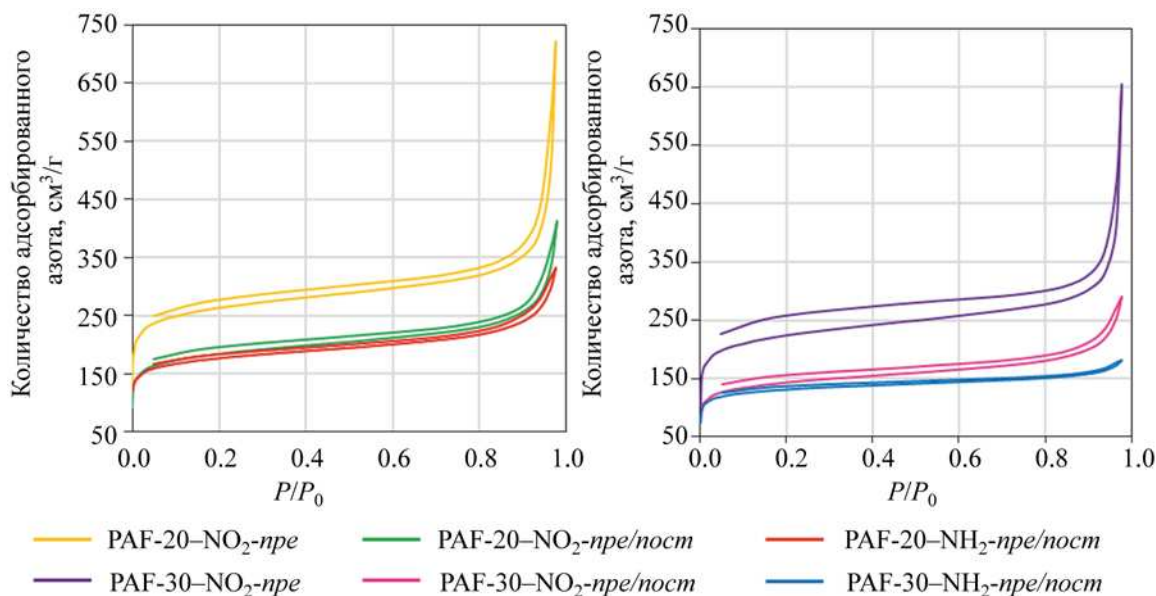


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных материалов.

2%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost*. Между тем, содержания палладия 5 мас. % не удается достичь ни для одного материала. При этом в случае 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* количество металла в катализаторе оказывается приблизительно равным 2%-ному аналогу, что указывает на предел сорбционной емкости PAF-20-NH₂-*npe/nost*. Для 5%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost* удается добиться большего содержания палладия – 2.42% – но также не равного расчетному. Данная закономерность скорее всего обусловлена большей длиной линкеров между тетрафенилметановыми фрагментами в каркасе, в результате чего поровые каналы в нем оказываются свободнее, а диффузии соли металла менее затруднена.

Микрофотографии, полученные методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, показывают, что от концентрации раствора соли, используемого в синтезе, зависит плотность распределения частиц палладия по объему катализатора и их размер (рис. 4). Хотя средний размер частиц оказывается равным примерно 2 нм для всех катализаторов, графики распределения частиц по размерам демонстрируют явные отличия. Для катализаторов 2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* и 2%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost* распределения близки к нормальному, мала доля частиц размером более 3 нм, что подтверждает их внедрение в поры каркаса (рис. 4, (а) и (б)). Однако следует также отметить присутствие агломератов малых частиц на поверхности носителя PAF-30-NH₂-*npe/nost*, в случае 2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* агломераты частиц на поверхности каркаса обнаружены не были.

При восстановлении палладия из более концентрированного раствора в случае катализаторов 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* и 5%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost* значительно возрастает доля частиц размером 0.5–1.5 нм, что может быть обусловлено более эффективным заполнением более концентрированным раствором малых пор, находящихся глубже в частицах носителя (рис. 4, (в) и (г)). Также часть металла остается на поверхности, в результате чего на микрофотографиях наблюдаются крупные частицы размером вплоть до 4.5–5 нм и агломераты малых частиц.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры синтезированных азотсодержащих ароматических каркасов

Материал	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
PAF-20-NO ₂ - <i>npe</i>	890	0.65
PAF-30-NO ₂ - <i>npe</i>	763	0.55
PAF-20-NO ₂ - <i>npe/nost</i>	625	0.46
PAF-30-NO ₂ - <i>npe/nost</i>	486	0.35
PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	600	0.42
PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	439	0.27

Каталитические эксперименты

Полученные катализаторы испытывали в селективном гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов C₆ и C₈. Данные вещества входят в состав пироконденсата – фракции 36–204°C, образующейся в процессах термического, парового или каталитического крекинга нефти, и являются каталитическими ядами процесса полимеризации. В качестве субстратов были выбраны гексин-1, октин-1 и фенилацетилен (терминальные алкины), октин-4 (алкин с непредельной связью внутри углеродной цепи), а также изопрен и 2,5-диметилгексадиен-2,4 (сопряженные диены с разной длиной цепи). Все реакции осуществляли без растворителя. В табл. 2 приведено распределение продуктов гидрирования исследуемых в работе субстратов.

Известно, что селективное гидрирование непредельных соединений – структурно чувствительная реакция; таким образом, изучение ряда субстратов различного строения способно дать более точное представление о структуре катализатора [17, 26]. В случае синтезированных нами каталитических систем их активность будет зависеть от множества факторов, в частности, пористых характеристик материала, размера частиц металла и их расположения в структуре, а также количества функциональных групп. Поскольку большая часть аминогрупп расположена в бензольных кольцах у узлов тетрафенилметановых фрагментов, то исходя из предположения, что ионы металла при пропитке материалов координировались в основном по ним и в результате наночастицы формировались в данных областях, следует ожидать дополнительных стерических ограничений структуры каркаса и усиленного влияния аминогрупп на электронные и геометрические параметры активных центров.

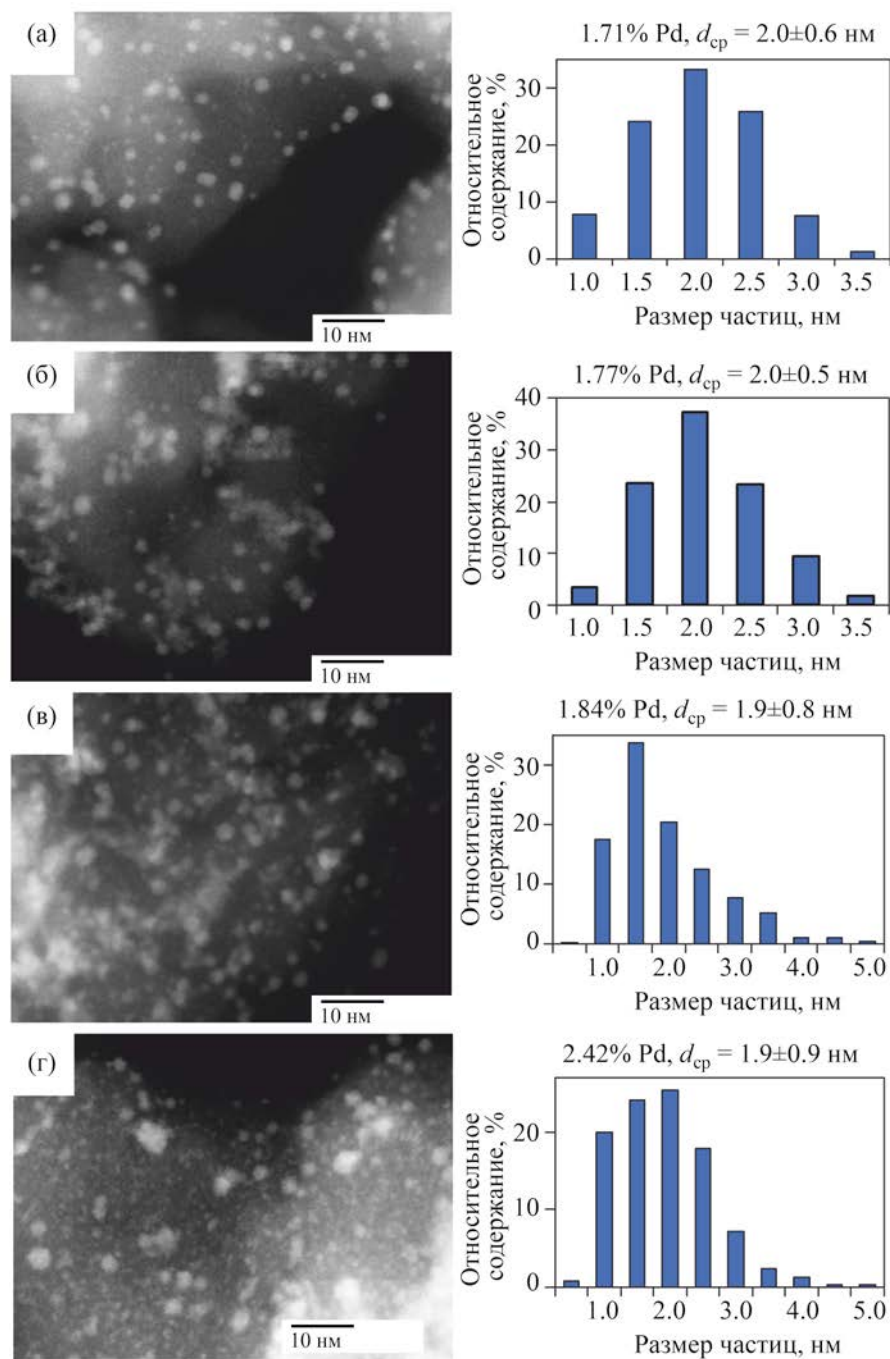


Рис. 4. Микрофотографии и распределения частиц по размерам в синтезированных катализаторах: а – 2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nocm*, б – 2%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nocm*, в – 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nocm*, г – 5%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nocm*.

Наибольшую активность все полученные катализаторы проявили в гидрировании исследуемых диенов – изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4, а также октина-4. Уже после 30 мин наблюдали полную конверсию субстратов, сопровождающую

ся довольно низкой селективностью по основным продуктам – метилбутенам, 2,5-диметилгексену-2 и октену-4, соответственно. Столь быстрое протекание реакции вероятнее всего связано с затрудненной диффузией образующихся олефинов от

Таблица 2. Распределение продуктов гидрирования ряда непредельных субстратов при использовании синтезированных палладиевых катализаторов

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

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

наночастиц металла ввиду ограничений пористой структуры.

В гидрировании октина-4 основным продуктом является наиболее термодинамически стабильный октен-4; также следует отметить высокие доли октана. Изопрен в исследуемых условиях превращается в основном в наиболее термодинамически стабильный 2-метилбутен-2. Соотношение продуктов для каждого катализатора позволяет сравнить их активность между собой. Наиболее активен 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost*, для которого основную долю в продуктах состав-

ляет 2-метилбутан, что может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, данный катализатор характеризуется наибольшей долей малых частиц палладия (до 2 нм), которые отличаются более высоким содержанием координационно-ненасыщенных атомов, способствующих гидрированию вплоть до алкана. Во-вторых, поскольку материал PAF-20-NH₂-*npe/nost* отличается меньшим размером пор, а частицы в структуре расположены плотно, диффузия образовавшегося олефина от поверхности палладия оказывается затруднена, что способствует его дальнейшему превращению в алкан.

Таблица 3. Варьирование соотношения субстрат/Pd в гидрировании октина-1

Катализатор	Субстрат/Pd	Конверсия, %	Селективность, %		
			октен-1	октан	изо-октены
2%Pd@PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	20000	34	91	9	<1
	10000	83	90	6	4
5%Pd@PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	20000	100	45	19	22
	40000	30	97	3	<1

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

2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* не так активен по сравнению со своим 5%-ным аналогом, несмотря на фактически равное в них содержание металла, ввиду меньшей доли частиц < 2 нм и их менее плотного распределения, из-за чего облегчена диффузия образовавшихся алкенов от активных центров палладия. По той же причине 2%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost* проявляет меньшую активность по сравнению с 2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost*. Хотя содержание и распределение частиц металла по размерам у данных катализаторов почти одинаковое, пространство вокруг частиц у 2%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost* менее затруднено. Следует также отметить, что несмотря на почти в два раза большее содержание палладия в структуре, катализатор 5%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost* не характеризуется высокой активностью. Вероятно, малые частицы (до 2 нм) эффективно заполняют пространство пор, в результате чего данный катализатор приближается к остальным по диффузионным характеристикам.

Распределение продуктов гидрирования 2,5-диметилгексадиена-2,4 для всех катализаторов оказывается примерно одинаковым. Вследствие стерических факторов данный субстрат реагирует медленнее изопрена, в результате чего основным продуктом выступает 2,5-диметилгексен-2, содержание его изомера 2,5-диметилгексена-3 составляет 16–21%, а насыщенного 2,5-диметилгексана – всего 4–5%.

В случае терминальных алкинов – гексина-1 и октина-1 – наблюдали обратную тенденцию. Все катализаторы, за исключением 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* в случае октина-1, демонстрировали довольно низкую активность. Вероятнее всего диффузия данных субстратов к активным центрам менее затруднена ввиду их линейного строения, и

значимую роль играет комплексообразование с поверхностью наночастиц палладия [27, 28], которое затруднено для октина-4 ввиду его более сложной геометрии. Большая активность катализаторов в гидрировании октина-1 по сравнению с гексином-1 обусловлена наличием более длинного углеводородного заместителя у тройной связи, в результате чего образуется менее стабильный комплекс. В случае 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* реакция протекает полностью, поскольку образовавшийся октен-1 (уже более разветвленный, чем октин-1) не может диффундировать от активных центров металла и изомеризуется, а затем превращается в октан. Данное предположение подтверждается низкой активностью данного катализатора в гидрировании гексина-1.

Фенилацетилен занимает промежуточное положение по активности между терминальными и внутренними алкинами. С одной стороны, наличие объемного бензольного кольца обуславливает меньшую активность данного субстрата в реакции гидрирования по сравнению с октином-4 и диенами ввиду стерических затруднений. С другой стороны, слабый М-эффект бензольного кольца также может затруднять адсорбцию субстрата на поверхности палладия, что препятствует образованию прочного комплекса с металлом [29, 30], как в случае гексина-1 и октина-1, что позволяет избежать дезактивации катализатора.

Для исследования влияния структуры пористых ароматических каркасов на параметры гидрирования для различных субстратов реакции осуществляли при одном отношении субстрат/металл, равном 20000 (моль/моль). Для катализаторов 2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* и 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* продемонстрировали зависимость активности и селективности катализатора от отношения субстрат/Pd в гидрировании октина-1 (табл. 3).

Таблица 4. Активность катализаторов в гидрировании при повторном использовании

№	Катализатор	Субстрат	Конверсия при повторном использовании, %					
			1	2	3	4	5	6
1	2%Pd@PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	Октин-4	100	100	100	100	100	100
2	2%Pd@PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nost</i>		100	100	100	100	100	100
3	5%Pd@PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>		100	100	100	100	100	100
4	5%Pd@PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nost</i>		100	100	100	100	100	100
5	2%Pd@PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	Фенилацетилен	75	45	32	18	15	14
6	2%Pd@PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nost</i>		65	44	35	28	20	16

Таблица 5. Гидрирование фенилацетилена на различных катализаторах

Катализатор	Субстрат/Pd (мольн.)	T, °C/ t, мин	P, МПа	Конверсия, %	Селективность, %	Ссылка
2%Pd@PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	20000	60/30	1.0	75	93	Данная работа
2%Pd@PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	20000	60/30	1.0	65	92	Данная работа
5%Pd@PAF-20-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	20000	60/30	1.0	81	93	Данная работа
5%Pd@PAF-30-NH ₂ - <i>npe/nost</i>	20000	60/30	1.0	41	93	Данная работа
Pd-PAF-20-NH ₂ - <i>npe</i>	20000	60/30	1.0	16	98	[14]
Pd-PAF-30-NH ₂ - <i>npe</i>	20000	60/30	1.0	23	100	[14]
Pd/C	2920	50/15	0.2	85	88	[32]
Катализатор Линдлара	6200	30/270	0.1	5	99	[33]
<i>meso</i> -G3-DMDPDI-Pd	24690	80/15	1.0	83	94	[31]

При отношении, равном 20000, конверсия субстрата на катализаторе 2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* составляла 34%, однако при уменьшении отношения до 10000, наблюдали резкий рост конверсии вплоть до 83% с сохранением селективности по отношению к октину-1 на уровне 90%. Для катализатора 5%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* увеличение отношения субстрат/Pd с 20000 до 40000 позволяет подавить побочные процессы, вызванные затрудненной диффузией в порах. В результате конверсия субстрата снижается до 30%, однако селективность по отношению к октену-1 достигает 97%.

Для всех полученных катализаторов исследовали возможность повторного использования (табл. 4). В гидрировании октина-4 все катализаторы сохраняли высокую активность на протяжении 6 последовательных реакций, при этом селективность по октенам оставалась на уровне 75–85%, а распределение продуктов соответствовало таковому для первого цикла. Для катализаторов 2%Pd@PAF-20-NH₂-*npe/nost* и 2%Pd@PAF-30-NH₂-*npe/nost* также дополнительно изучили воз-

можность повторного использования в гидрировании фенилацетилена (табл. 4). При использовании данного субстрата конверсия довольно быстро снижалась с каждым новым циклом при сохранении достаточно высокой селективности 92–93%. Данное наблюдение соотносится с нашим предположением о постепенной сорбции терминальных алкинов на поверхности палладия, которая для фенилацетилена замедлена по сравнению с гексин-1 и октином-1 вследствие стерических ограничений и -M-эффекта бензольного кольца.

Также нами была проведена оценка активности и селективности полученных в данной работе катализаторов в сравнении с каталитическими системами на основе палладия, которые были описаны ранее в литературе (табл. 5). Ранее нашей группой в селективном гидрировании были испытаны палладиевые катализаторы Pd-PAF-20-NH₂-*npe* и Pd-PAF-30-NH₂-*npe* на основе пре-функционализированных аминогруппами каркасов, синтезированных на основе тетракис(3-амино-4-бромфенил)-метана без дальнейшей пост-обработки [14].

Приготовленные в данной работе катализаторы в идентичных условиях показали более высокую активность при сохранении селективности по стирулу на уровне 92–93%. Структура каркасов PAF-20–NH₂-*npe/nost* и PAF-30–NH₂-*npe/nost* способствует формированию частиц размером около 2 нм, обеспечивающих высокие конверсии, а высокое содержание аминогрупп позволяет сохранять селективность выше 90%. По сравнению с используемым в промышленности катализатором Линдлара системы, синтезированные в данной работе, оказались более активными, а по сравнению с коммерчески доступным Pd/C – более селективными. Следует также отметить, что описанные выше катализаторы были изучены при значительно более низких соотношениях субстрат/металл и в более мягких условиях. Родственными аминосодержащим пористым ароматическим каркасам системами можно считать катализаторы на основе сшитых дендримерных матриц. Исследованный в работе [31] катализатор *meso*-G3-DMDPDI-Pd демонстрировал более высокую активность, при этом селективность его была сравнима с нашими системами. Также следует отметить более высокое содержание металла в данной каталитической системе.

ВЫВОДЫ

Сочетанием подходов пре- и пост-модификации синтезировали пористые ароматические каркасы PAF-20–NH₂-*npe/nost* и PAF-30–NH₂-*npe/nost*. В случае материала серии PAF-20 такой подход оказывается менее эффективным вследствие дезактивирующего действия нитрогрупп. На основе полученных материалов синтезировали катализаторы с различным содержанием палладия – 2%Pd@PAF-20–NH₂-*npe/nost*, 2%Pd@PAF-30–NH₂-*npe/nost*, 5%Pd@PAF-20–NH₂-*npe/nost* и 5%Pd@PAF-30–NH₂-*npe/nost*. Показали, что частицы палладия эффективнее заполняют малые поры, находящиеся глубже в частицах носителя, после пропитки более концентрированным раствором соли металла. Полученные катализаторы испытывали в селективном гидрировании ряда алкинов и диенов, наибольшую активность проявил 5%Pd@PAF-20–NH₂-*npe/nost*. Для всех катализаторов отмечена низкая активность в гидрировании терминальных алкинов, однако для диенов и внутренних алкинов реакция протекает быстро ввиду того, что образо-

вывающийся олефин оказывается заперт в порах материала и не может диффундировать от активных центров катализатора. Все катализаторы выдерживают как минимум шесть последовательных реакций при использовании октина-4, однако при использовании фенилацетилена отмечали постепенную дезактивацию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала «Нефтехимия», в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Макеева Дарья Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Оськина Елизавета Дмитриевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8486-0822>

Уваров Олег Венедиктович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9033-4802>

Максимов Антон Львович, проф., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian Y., Zhu G. Porous aromatic frameworks (PAFs) // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 16. P. 8934–8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
2. 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. № 50. P. 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
3. Hei Z.-H., Huang M.-H., Luo Y., Wang Y. A well-defined nitro-functionalized aromatic framework (NO₂-PAF-1)

- with high CO₂ adsorption: synthesis via the copper-mediated Ullmann homo-coupling polymerization of a nitro-containing monomer // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 4. P. 770–774. <https://doi.org/10.1039/C5PY01682G>
4. *Banerjee D., Elsaidi S.K., Aguila B., Li B., Kim D., Schweiger M.J., Kruger A.A., Doonan C.J., Ma S., Thallapally P.K.* Removal of pertechnetate-related oxyanions from solution using functionalized hierarchical porous frameworks // *Chem. – A Eur. J.* 2016. V. 22. № 49. P. 17581–17584. <https://doi.org/10.1002/chem.201603908>
 5. *Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Subbotina E.S., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Filippova T.Y.* Hybrid catalysts based on platinum and palladium nanoparticles for the hydrogenation of terpenes under slurry conditions // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. № 12. P. 1114–1122. <https://doi.org/10.1134/S0965544116120045>
 6. *Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zolotukhina A.V., Kardashev S.V., Filippova T.Y.* Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Petrol. Chemistry.* 2012. V. 52. № 5. P. 289–298. <https://doi.org/10.1134/S0965544112050052>
 7. *Nikolaev S.A., Krotova I.N.* Partial hydrogenation of phenylacetylene over gold- and palladium-containing catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2013. V. 53. № 6. P. 394–400. <https://doi.org/10.1134/S0965544113050071>
 8. *Glotov A., Vutolkina A., Artemova M., Demikhova N., Smirnova E., Roldugina E., Stavitskaya A., Ivanov E., Egazar'yants S., Vinokurov V.* Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 603. № 2. P. 117764. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117764>
 9. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Nedolivko V., Zasyalov G., Stytsenko V., Karakhanov E., Vinokurov V.* Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 5. P. 7–9. <https://doi.org/10.3390/catal10050537>
 10. *Kulikov L.A., Terenina M.V., Kryazheva I.Y., Karakhanov E.A.* Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 3. P. 222–229. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020177>
 11. *Jing L.P., Sun J.S., Sun F., Chen P., Zhu G.* Porous aromatic framework with mesopores as a platform for a super-efficient heterogeneous Pd-based organometallic catalysis // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 14. P. 3523–3530. <https://doi.org/10.1039/c8sc00510a>
 12. *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>
 13. *Bazhenova M., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: tuning the activity and selectivity by introducing of functional groups // *SSRN Electron. J.* 2022. V. 170. № 7. P. 106486. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4079318>
 14. *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>
 15. *Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E.* Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks, modified with ethanolamino-groups, for hydrogenation of alkynes, alkenes and dienes // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 10. P. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>
 16. *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. № 6. P. 4399–4409. <https://doi.org/10.1039/c6sc05079d>
 17. *Molnár Á., Sárkány A., Varga M.* Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: Chemo-, regio- and stereo-selectivity // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2001. V. 173. № 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)
 18. *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. № 8. P. 1773–1786. <https://doi.org/10.1021/cs300284r>
 19. *Melnikov D., Stytsenko V., Saveleva E., Kotelev M., Lyubimenko V., Ivanov E., Glotov A., Vinokurov V.* Selective hydrogenation of acetylene over Pd-Mn/Al₂O₃ catalysts // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 6. P.624. <https://doi.org/10.3390/catal10060624>
 20. *Nikolaev S.A., Zanaevskina L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zanaevskina K.L.* Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects // *Russ. Chem. Rev.* 2009. V. 78. № 3. P. 231–247. <https://doi.org/10.1070/rc2009v078n03abeh003893>
 21. *Borodziński A., Bond G.C.* Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction //

- Catal. Rev. 2006. V. 48. № 2. P. 91–144. <https://doi.org/10.1080/01614940500364909>
22. Lindlar H. Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen // *Helv. Chim. Acta*. 1952. V. 35. № 2. P. 446–450. <https://doi.org/10.1002/hlca.19520350205>
23. García-Mota M., Gómez-Díaz J., Novell-Leruth G., Vargas-Fuentes C., Bellarosa L., Bridier B., Pérez-Ramírez J., López N. A density functional theory study of the «mythic» Lindlar hydrogenation catalyst // *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 128. № 4. P. 663–673. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0800-0>
24. Witte P.T., de Groen M., de Rooij R.M., Bakermans P., Donkervoort H.G., Berben P.H., Geus J.W. Highly active and selective precious metal catalysts by use of the reduction-deposition method // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2010. V. 175. P. 135–143. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75017-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75017-5)
25. Witte P.T., Boland S., Kirby F., van Maanen R., Bleeker B.F., de Winter D.A.M., Post J.A., Geus J.W., Berben P.H. NanoSelect Pd Catalysts: what causes the high selectivity of these supported colloidal catalysts in alkyne semi-hydrogenation? // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. № 2. P. 582–587. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200460>
26. 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. № 1. P. 77–82. <https://doi.org/10.1023/A:1013924921651>
27. He G., Song Y., Kang X., Chen S. Alkyne-functionalized palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity in ethylene glycol oxidation // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 94. P. 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.134>
28. Molnár Á., Smith G.V., Bartók M. Selective hydrogenation of alkynes over metallic glasses // *J. Catal.* 1986. V. 101. № 1. P. 67–72. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90229-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90229-0)
29. 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. № 3. P. 358–381. <https://doi.org/10.1002/open.201800280>
30. 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. P. 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.011>
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. December 2018. P. 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.005>
32. Jackson S.D., Shaw L.A. The liquid-phase hydrogenation of phenyl acetylene and styrene on a palladium/carbon catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* 1996. V. 134. № 1. P. 91–99. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00194-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00194-8)
33. 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. № 9. P. 2525. <https://doi.org/10.1039/c3gc40779a>