= КАТАЛИЗ =

УДК 544.47:544.344:547.592.2

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА Рd-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО СЛОИСТОГО НОСИТЕЛЯ

© И. И. Шакиров¹, М. П. Бороноев¹, Н. А. Синикова¹, Э. А. Караханов¹, А. Л. Максимов^{1,2}

 Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1 стр. 3
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29 E-mail: sammy-power96@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 29 ноября 2019 г. После доработки 26 декабря 2019 г. Принята к публикации 26 декабря 2019 г.

Разработан и исследован Pd-содержащий катализатор на основе слоистого носителя, полученного полимеризацией 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида. На полученном катализаторе исследован процесс жидкофазного гидрирования фенилацетилена. Установлено, что высокая селективность по стиролу (97%) при полной конверсии фенилацетилена достигается при давлении водорода 0.1 МПа и температуре 40°С. Показано, что катализатор проявляет высокую стабильность — сохранение конверсии и селективности в течение 6 циклов.

Ключевые слова: слоистый полимер; наночастицы; палладий; фенилацетилен; гидрирование DOI: 10.31857/S0044461820020152

Многотоннажные производства стратегически важных продуктов нефтехимии основаны на непрерывных гетерогенно-каталитических технологиях. Одним из таких продуктов является стирол. Прежде всего его применяют для производства различных полимеров: полистирола, пенопласта, пластиков и АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол), пластика САН (стирол-акрилонитрил) и т. д. Однако при получении стирола из этилбензола путем дегидрирования всегда образуется побочный продукт — фенилацетилен, являющийся каталитическим ядом, поэтому его содержание в фракции стирола должно быть снижено до нескольких ppm [1]. В связи с этим важной и актуальной задачей является поиск высокоактивных и селективных катализаторов гидрирования, которые позволяли бы селективно гидрировать фенилацетилен

в стирол. Среди огромного многообразия катализаторов гидрирования углеводородов ацетиленового ряда большая часть — это Pd-содержащие катализаторы, причем, как правило, Pd находится в них в наноразмерном состоянии [2-6]. Это объясняется тем, что наночастицы Pd имеют гранецентрированную кубическую решетку, и основная составляющая поверхности наночастиц Pd – это плоскости {100} и {111}, и считается, что селективное гидрирование углеводородов ацетиленового ряда на гранях {111} протекает наиболее эффективно [7]. Однако наночастицы Pd склонны к процессу агломерации, что снижает активность катализатора. Для устранения агломерации наночастицы можно иммобилизовать в пористой матрице, причем помимо традиционных микропористых цеолитных материалов [8] могут быть использованы: металлоорганические каркасы (MOF) [9], ковалентные органические каркасы (COF) [10], пористые ароматические каркасы (РАF) [11] и пористые органические полимеры (РОР) [12]. Кроме иммобилизации металла в порах возможно его закрепление между слоями в слоистой структуре. Данный вид иммобилизации обеспечивает легкий доступ к каталитическим центрам и быстрый массоперенос реагентов и продуктов. Так, авторы [13] использовали в качестве носителя палладия слоистый COF с иминовой структурой, иммобилизация палладия происходила за счет включения металла между слоями СОГ. Полученный катализатор был испытан в реакции Сузуки, в результате которой проявил высокую активность (конверсия 95-97%) и стабильность (катализатор может быть использован более 4 циклов без потери активности). Авторы [14] получили катализатор на основе наночастиц палладия, закрепленных в порах и межслоевом пространстве двумерного СОГ. Катализатор был испытан в реакциях Соногаширы и Хека, в ходе которых показал высокую стабильность (катализатор может быть использован 4 цикла без потери активности) и активность.

Целью настоящего исследования являлась разработка Pd-катализатора на основе слоистого носителя, полученного полимеризацией 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена (ГГТФ) и терефталевого альдегида.

Экспериментальная часть

Основные реагенты. В качестве реагентов были использованы: калий углекислый (Реахим, «чистый»), пирокатехин (Sigma-Aldrich, 99%), диметилсульфат (Sigma-Aldrich, 99%), хлорид железа (Реахим, «чистый»), бромоводородная кислота (48 мас%, Sigma-Aldrich), ледяная уксусная кислота (Sigma-Aldrich, 99%), фенилацетилен (Aldrich, 98%), триблок-сополимер плюроник F127 ($M_n = 12$ 600, EO₁₀₆–PO₇₀–EO₁₀₆, Aldrich), боргидрид натрия (Acros Organics, 98%), терефталевый альдегид (Sigma-Aldrich, 99%), ацетат палладия (Aldrich, 99.9%). В качестве растворителей использовали: этанол (Иреа 2000, ч.д.а.), метанол (Acros Organics, 99+%), хлороформ (Ecos-1, Purum), ацетон (Реахим, х.ч.), метилен хлористый (Реахим, «чистый»).

Приборы и методы. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA. Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью программы ІтаgeJ. Исследования методом рентгенофотоэлектронной микроскопии (РФЭС) проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al_{K_{\alpha}} = 1486.6$ эВ). Шкалу энергии связи корректировали по линии C1s ароматического углерода ($E_{cB} = 284.7$ эВ). Обзорные спектры получены в интервале 0-1100 эВ при энергии пропускания анализатора (E_{pass}) 117.4 эВ с шагом 1 эВ/шаг. Спектры высокого разрешения сняты при $E_{pass} =$ = 23.5 эВ с шагом 0.2 эВ/шаг. Анализ методом твердотельной ЯМР-спектроскопии (CPMAS) на ядрах ¹³С проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения 10 кГц. Спектры ЯМР ¹Н были зарегистрированы на приборе Varian-XR-400 с рабочей частотой 400 МГц. Для анализа субстратов и продуктов реакции использовали газовый хроматограф Кристаллюкс 4000 М с пламенно-ионизационным детектором; капиллярной колонкой Petrocol® DH 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 50 м × 0.25 мм, газ-носитель — гелий, деление потока 1:90). Условия анализа: температура колонки 235°C, температура детектора 250°C, температура инжектора 200°С. Хроматограммы записывали и анализировали на компьютере с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению относительной площади пиков субстрата и продуктов (%).

Синтез 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена. 2,3,6,7,10,11-Гексагидрокситрифенилен был получен трехстадийным синтезом из пирокатехина. На первой стадии получен 1,2-диметоксибензол алкилированием пирокатехина диметилсульфатом [15]. Далее была проведена окислительная тримеризация 1,2-диметоксибензола в 2,3,6,7,10,11-гексаметокситрифенилен [16]. На третьей стадии проводили деметилирование полученного 2,3,6,7,10,11-гексаметокситрифенилена смесью бромоводородной и уксусной кислот [17]. В результате получили 3.9 г 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена.

Синтез ГГТФТА (полимер 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида). 2.0 г 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена (6 ммоль) растирали в ступке с 2.5 г терефталевого альдегида (18 ммоль) и 11.3 г триблок-сополимера плюроник F127 ($M_{\rm W} \sim 12$ 600), который выступал в качестве темплата. Полученную твердую смесь выдерживали в муфельной печи при 150°С в течение 24 ч. В результате получили 2.4 г ГГТФТА-полимера.

Синтез катализатора. Синтез палладиевого катализатора на основе ГГТФТА-полимера осуществляли путем пропитки носителя раствором (CH₃COO)₂Pd с последующим восстановлением NaBH₄. 1.0 г мезопористого полимера предварительно высушивали в течение 60 мин на вакуумном роторном испарителе при температуре 60°С. Высушенный образец помещали в круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, после чего добавляли 44 мг (0.196 ммоль) ацетата палладия и 12 мл CHCl₃. Реакцию вели в течение 8 ч при перемешивании при комнатной температуре. По истечении указанного времени CHCl3 был удален на вакуумном роторном испарителе при температуре 30°С. Полученный предшественник катализатора суспендировали в 12 мл CHCl₃ и 6 мл метанола, затем к суспензии порциями добавляли 162 мг (4.4 ммоль) боргидрида натрия. Восстановление проводили в течение 24 ч. Полученную смесь 3 раза промывали дистиллированной водой, 3 раза метанолом с использованием центрифугирования. Оставшийся твердый продукт был высушен на воздухе. В результате получили 920 мг катализатора ГГТФТА-Pd.

Методика проведения каталитических экспериментов. Каталитические эксперименты проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой и стеклянной пробиркой-вкладышем. Постоянная температура в реакторе поддерживалась с помощью термостата UTU-2/77 с точностью ±0.5°. В стеклянный вкладыш помещали 500 мкл (4.6 ммоль) фенилацетилена, навеску растертого в порошок катализатора массой 3 мг, рассчитанную в мольном соотношении 9000:1 фенилацетилен/ Pd, якорь магнитной мешалки. Вкладыш помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали, заполняли водородом до давления 1.0 МПа и подключали к термостату. Эксперименты проводили при температурах 40, 60, 80°С в течение разных промежутков времени (10–75 мин).

По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали. Реакционную смесь разбавляли 3 мл изопропилового спирта, катализатор отделяли методом центрифугирования. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Также гидрирование проводили при атмосферном давлении водорода в стеклянном термостатированном двугорлом реакторе с перемешиванием 900 кач·мин⁻¹.

3 мг катализатора помещали в реактор, затем вносили 500 мкл фенилацетилена (4.6 ммоль). Реакцию проводили в этаноле (4 мл) при атмосферном давлении H₂ (20°C).

Обсуждение результатов

Синтез носителя. В качестве строительного блока носителя был синтезирован 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилен. Синтез был осуществлен по схеме





Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³С МАЅ полимера 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида.

На основе полученного ГГТФ был синтезирован мезопористый носитель (ГГТФТА-полимер). Первая стадия синтеза представляла собой полимеризацию ГГТФ с терефталевым альдегидом в присутствии темплата — плюроника F127. Далее полученный промежуточный продукт прокаливали в инертной атмосфере при температуре 350°С в течение 3 ч для удаления темплата.

На ¹³С ЯМР-спектре (рис. 1) присутствуют сигналы в области 20–180 м. д., где сигналы 153.0, 128.4, 114.1 м. д. соответствуют ароматической структуре

ГГТФ в полимере, сигнал 182.3 м. д. соответствует карбонильной группе, сигналы 64.2, 22.2 м. д. относятся к сигналам третичного и вторичного углерода алкильной группы соответственно.

На микрофотографиях, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), присутствуют частицы размером 20–70 нм, наложенные друг на друга.

Синтез катализатора. Полученный мезопористый ГГТФТА-полимер был использован как носитель для катализатора на основе палладия. Палладий

100 нм

Рис. 2. Микрофотографии полимера 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида.



Рис. 3. Схема синтеза Рd-катализатора на основе полимера 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида.

наносили пропиткой носителя из раствора ацетата палладия с последующим восстановлением боргидридом натрия (рис. 3). В связи с тем что структура полимера имеет слоистый характер, наночастицы Pd могут находиться как в порах материала, так и в межслоевом пространстве. Полученный катализатор (ГГТФТА-Pd) был охарактеризован методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

На микрофотографиях (рис. 4) наблюдаются наночастицы палладия как в форме агломератов с размером до 22 нм (рис. 4, *в*), так и в виде наночастиц со средним размером 4.4 нм (рис. 4, *г*). При этом доля агломератов составляет не более 5% от общего числа наночастиц.

Согласно данным РФЭС, палладий в катализаторе находится в нуль-валентной форме и его концентрация на поверхности составляет 1.1 ат%. Спектр Pd_{3d} образца (рис. 5) асимметричен, что характерно для металлического состояния, и не имеет признаков наличия второго состояния.

Кроме положения фотоэлектронных линий для определения состояния некоторых элементов часто используют модифицированный Оже-параметр α, равный сумме кинетической энергии самого интенсивного Оже-пика и энергии связи самой интенсивной фотоэлектронной линии, он также может быть рассчитан как $\alpha = hv - E(\text{KLL}) + E_{\text{cB}}$, где E(KLL) — положение максимума Оже-пика на шкале энергии связи. Оценка α дает величину 662.7 ± 0.4 эВ, и согласно литературным данным это значение соответствует металлическому состоянию палладия [18, 19].

В полимерном носителе предположительно можно выделить повторяющийся элемент, состоящий из 26 атомов углерода (рис. 5). Из них 18 ароматических, не связанных с ОН-группами (сигнал 1 284.7– 284.8 эВ), 2 алифатических (сигнал $2 \sim 285.0$ эВ) и 6 ароматических атомов, связанных с шестью ОНгруппами (сигнал $3 \sim 286.5$ эВ). Сигналы 4 и 5 относятся к карбонильному углероду и сателлиту shake-up соответственно. Кроме того, на поверхности образцов присутствует адсорбированный углерод (сигнал $1 \sim 285.0$ эВ).

Каталитические эксперименты. Для оценки активности катализатора были рассчитаны TOF (Turn Over Frequency) при 40, 60, 80°С. Поскольку реакция гидрирования протекает с участием поверхностных атомов палладия, для расчета активности ГГТФТА-Рd были дополнительно учтены дисперсности $D_{\rm M}$ наночастиц палладия. ТОF вычисляли по формуле

| Валентное состояние | Энергия связи, эВ | Содержание, мас% | Модифицированный Оже-параметр α, эВ | | |
|---------------------|-------------------|------------------|--|--|--|
| Pd ⁰ | 335.4 | 100 | 662.7 | | |
| PdO | 336.8 | 0 | | | |

Таблица 1 Химическое состояние Pd





а

г Распределение наночастиц Pd по размеру

в Распределение агломератов наночастиц Pd по размеру





Рис. 4. Микрофотографии Рd-катализатора на основе полимера 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида (*a*, *б*) и распределение частиц по размерам (*в*, *г*).

$$\text{TOF} = \frac{K v_{\text{cyfortpar}}}{v_{\text{kar}} t} \frac{1}{D_{\text{M}}},$$

где K — конверсия; $v_{субстрат}$, $v_{кат}$ — количество субстрата и катализатора соответственно (моль), $D_{\rm M}$ — дисперсность металла, определяющая отношение количества поверхностных атомов к количеству атомов в объеме частицы.

Дисперсность можно определить как 0.885/d (нм), где 0.885 — приведенный для палладия коэффициент, соответствующий отношению атомарного объема фазы металла $v_{\rm M}$ к средней посадочной площадке атома $a_{\rm M}$ на поверхности частицы, которое можно вычислить по формуле

$$\frac{v_{\rm M}}{a_{\rm M}} = \frac{A_{\rm r}}{N_{\rm A}\rho a_{\rm M}},$$

где $A_{\rm r}$ — относительная атомная масса металла, $N_{\rm A}$ — число Авогадро, ρ — плотность металла.

Селективность по стиролу существенно зависит как от температуры проведения реакции, так и от давления водорода (табл. 2). Так, при 80°С гидрирование фенилацетилена протекало количественно за 22 мин, в этом случае гидрирование стирола происходило быстрее его десорбции и основным продуктом реакции являлся этилбензол. В то время как с уменьшением температуры до 60°С селективность по стиролу составляет 92% при конверсии 96%, однако



Рис. 5. Рd_{3d} и C1*s* РФЭ-спектры катализатора ГГТФТА-Рd.

| | T OC | D | 10 0/ | | Селективность, % | |
|---------------|--------------------------------|-----|--------------|------------------------|------------------|------------|
| давление, мпа | цавление, ічпта температура, С | | конверсия, % | 10F, мин ⁻¹ | стирол | этилбензол |
| | (| 15 | 35.0 | | 94.0 | 6.0 |
| 1.0 | 40 | 30 | 63.0 | | 93.0 | 7.0 |
| | | 45 | 97.0 | 4044 | 91.0 | 9.0 |
| | | 60 | 100 | | 78.0 | 22.0 |
| | | 75 | 100 |) (| 70.5 | 29.5 |
| | (| 15 | 50.0 | | 93.0 | 7.0 |
| | 60 | 30 | 96.0 | 5907 | 92.0 | 8.0 |
| | | 45 | 99.5 | 3897 | 61.0 | 39.0 |
| | | 60 | 100 |) (| 28.0 | 72.0 |
| | 80 | 10 | 54.5 | | 83.5 | 16.5 |
| | | 15 | 76.0 | | 75.0 | 25.0 |
| | | 22 | 99.0 |) 11022 (| 13.0 | 87.0 |
| | | 30 | 100 | | 0.5 | 99.5 |
| | | 45 | 100 |) (| 0 | 100 |
| 0.1 | 40 | 30 | 8.0 | | 100 | 0 |
| | | 60 | 20.5 | | 99.0 | 1.0 |
| | | 90 | 40.5 | 756 | 99.0 | 1.0 |
| | | 120 | 55.0 | | 99.0 | 1.0 |
| | | 150 | 63.5 | / /30 | 99.0 | 1.0 |
| | | 180 | 70.5 | | 99.0 | 1.0 |
| | | 210 | 82.0 | | 99.0 | 1.0 |
| | | 240 | 100 | / | 97.5 | 2.5 |

Таблица 2 Гидрирование фенилацетилена

при дальнейшем уменьшении температуры до 40°C селективность практически не увеличивается и не превышает 94%, при этом с увеличением времени реакции наблюдается стабильный рост селективности по этилбензолу.

С целью контроля скорости реакции и увеличения селективности по стиролу реакцию гидрирования фенилацетилена проводили в этаноле при 40°С и атмосферном давлении водорода. Таким образом удалось достичь высокой селективности по стиролу (97.5%) при полной конверсии фенилацетилена. По всей видимости, высокая селективность по стиролу обусловлена нуклеофильным эффектом носителя и оптимальными размерами наночастиц палладия [20].

Для оценки каталитической активности ГГТФТА-Рd было проведено сравнение условий и результатов гидрирования фенилацетилена на полученном и ранее описанных в литературе катализаторах (табл. 3). Все катализаторы демонстрируют высокую селективность по стиролу, однако стоит отметить, что гидрирование, как правило, проводили при значительно более низких соотношениях субстрат/Pd. Селективность по стиролу уменьшается в следующем ряду: катализатор Линдлара > ГГТФТА-Pd > Pd/SiO₂ \geq Pd/MCM-41 > > Pd@MOF-5 > Pd@mpg-C₃N₄ > > Pd/yголь > Pd/TiO₂.

Катализатор Линдлара обладает наименьшей активностью в гидрировании фенилацетилена, конверсия составляла лишь 5%. Катализаторы на основе ТіО2 и SiO₂ проявляют низкую эффективность по селективному гидрированию фенилацетилена. Несмотря на высокие значения селективности по стиролу, конверсия субстрата низкая, а также требуется высокая загрузка катализатора. Возможными причинами могут быть относительно низкие гидрофобность и количество функциональных групп, которые обеспечили бы равномерное распределение частиц металла по носителю. Сравнимую с катализатором на основе ГГТФТА эффективность демонстрируют катализаторы Pd@mpg-C₃N₄, Pd/MCM-41 и Pd/MOF-5. Структура носителя для этих катализаторов способствует оптимальному распределению металла по носителю, размеру наночастиц и скорости диффузии субстрата и продукта для проведения селективного гидрирования. Однако требуются более высокие загрузки катализатора или длительное время проведения реакнии.

| Катализатор | v(субстрат)/v(Pd), моль/моль | Температура, °C/Время, мин | Давление, МПа | Конверсия, % | Селективность, % | Литературный источник |
|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| Pd/уголь | 2900 | 50/15 | 0.2 | 85 | 88 | [21] |
| Pd@mpg-C ₃ N ₄ | 1100 | 30/85 | 0.1 | 99 | 94 | [22] |
| Pd/MCM-41 | 7300 | 50/327 | 0.1 | 99 | 95.6 | [23] |
| Pd/TiO ₂ | 1000 | 30/10 | 0.5 | 100 | 86 | [24] |
| Катализатор Линдлара | 2100 | 30/270 | 0.1 | 5 | 99 | [22] |
| Pd/SiO ₂ | 1000 | 30/60 | 0.1 | 50 | 96 | [25] |
| Pd@MOF-5 | 270 | 20/60 | 0.1 | 90 | 95 | [9] |
| ΓΓΤΦΤΑ-Pd | 9000 | 40/240 | 0.1 | 100 | 97 | |

Таблица 3 Гидрирование фенилацетилена на различных катализаторах

Таблица 4 Повторное использование ГГТФТА-Рd в гидрировании фенилацетилена Условия реакции: 40°С, 30 мин, 1.0 МПа H₂, 3 мг ГГТФТА-Pd, 4.55 ммоль фенилацетилена

| Цикл реакции | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Конверсия, % | 63.0 | 62.5 | 62.0 | 62.0 | 61.5 | 60.5 | 35.5 |
| Селективность по стиролу, % | 93.0 | 93.5 | 94.0 | 94.5 | 94.5 | 95.0 | 95.0 |

Установлено, что ГГТФТА-Рd может быть использован повторно в течение 6 циклов без потери активности (табл. 4). По-видимому, достаточно большой средний размер наночастиц Pd и наличие агломератов наночастиц способствуют преимущественной адсорбции фенилацетилена, а также позволяют сохранить скорость реакции и селективность по стиролу после нескольких циклов, даже если часть поверхностных атомов Pd смывается в процессе реакции.

Выводы

Разработанная методика синтеза слоистого полимера на основе терефталевого альдегида и 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена открывает перспективы для получения ряда слоистых полимерных материалов, которые могут быть потенциально применены в катализе для иммобилизации активной фазы как внутри пор, так и в межслоевом пространстве полимера.

На основе разработанного слоистого полимера могут быть созданы рециклизуемые гетерогенные катализаторы, в том числе гетерогенизированные аналоги катализаторов, использующихся в гомогенном катализе.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00987).

Конфликт интересов

Соавтор А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шакиров Искандер Ильгизович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-2029-693X

Бороноев Максим Павлович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-6129-598X

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

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9297-4950

Синикова Наталья Александровна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5533-4567

Список литературы

[1] Басимова Р. А., Павлов М. Л., Мячин С. И., Прокопенко А. В., Аскарова А. В., Кутепов Б. И., Сычкова С. А. Селективное гидрирование примеси фенилацетилена в промышленных фракциях стирола на палладийсодержащих катализаторах // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 380–385 [Basimova R. A., Pavlov M. L., Myachin S. I., Prokopenko A. V., Askarova A. V., Kutepov B. I., Sychkova S. A. Selective hydrogenation on palladiumcontaining catalysts of byproduct phenylacetylene present in industrial fractions of styrene // Petrol. Chem. 2009. V. 49. N 5. P. 360.

https://doi.org/10.1134/S096554410905003X].

- [2] 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 [Boronoev M. P., Subbotina E. S., Kurmaeva A. A., Kardasheva Y. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Platinum and palladium nanoparticles in modified mesoporous phenol-formaldehyde polymers as hydrogenation catalysts // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 2. P. 109–120. https://doi.org/10.1134/S0965544116020055].
- [3] Boronoev M. P., Zolotukhina A. V., Ignatyeva V. I., Terenina M. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Palladium catalysts based on mesoporous organic materials in semihydrogenation of alkynes // Macromol. Symposia. 2016. V. 363. N 1. P. 57–63. https://doi.org/10.1002/masy.201500184
- [4] 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 // Chem. Open. 2019. V. 8. N 3. P. 358–381. https://doi.org/10.1002/open.201800280
- [5] 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
- [6] Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zolotukhina A. V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks //

Molecul. Catal. 2019. V. 469. P. 98–110. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.005

 [7] Shamsiev R. S., Finkelshtein E. I. Adsorption of phenylacetylene and styrene on palladium surface: a DFT study // J. Mol. Modeling. 2018. V. 24. N 7. P. 143.

https://doi.org/10.1007/s00894-018-3685-9

- [8] Naranov E. R., Dement'ev K. I., Gerzeliev I. M., Kolesnichenko N. V., Roldugina E. A., Maksimov A. L. The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 3. P. 247–261. https://doi.org/10.1134/S0965544119030101
- [9] Беляева Е. В., Исаева В. И., Саид-Галиев Э. Е., Ткаченко О. П., Савилов С. В., Егоров А. В., Козлова Л. М., Шарф В. З., Кустова Л. М. Новый способ приготовления катализаторов на основе металл-органической каркасной структуры МОF-5 для парциального гидрирования фенилацетилена // Изв. АН. Сер. хим. № 2. С. 396–403 [Belyaeva E. V., Isaeva V. I., Said-Galiev E. E., Tkachenko O. P., Savilov S. V., Egorov A. V., Kozlova L. M., Sharf V. Z., Kustova L. M. New method for catalyst preparation based on metal-organic framework MOF-5 for the partial hydrogenation of phenylacetylene // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. N 2. P. 396–403. https://doi.org/10.1007/s11172-014-0443-8].
- [10] Feng X., Ding X., Jiang D. Covalent organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. N 18. P. 6010–6022. https://doi.org/10.1039/C2CS35157A
- [11] Kulikov L. A., Akopyan A. V., Polina D. P., Zolotukhina A. V., Maximov A. L., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. Catalysts based on porous polyaromatic frameworks for deep oxidative desulfurization of model fuel in biphasic conditions // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. N 45. P. 20562– 20572. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04076
- [12] Бороноев М., Шакиров И., Игнатьева В., Максимов А., Караханов Э. Наносферический мезопористый рутенийсодержащий полимер как катализатор гидрирования гваякола // Наногетероген. катализ. 2019. Т. 4. С. 111–117.

https://doi.org/10.1134/S2414215819020035 [Boronoev M. P., Shakirov I. I., Ignat'eva V. I., Maximov A. L., Karakhanov E. A. A nanospherical mesoporous ruthenium-containing polymer as a guaiacol hydrogenation catalyst // Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 12. P. 1300–1306.

https://doi.org/10.1134/S096554411912003X].

[13] Ding S.-Y., Gao J., Wang Q., Zhang Y., Song W.-G., Su C.-Y., Wang W. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki– Miyaura coupling reaction // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. N 49. P. 19816–19822. https://doi.org/10.1021/ja206846p

- [14] Pachfule P., Panda M. K., Kandambeth S., Shivaprasad S. M., Díaz D. D., Banerjee R. Multifunctional and robust covalent organic framework– nanoparticle hybrids // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. N 21. P. 7944–7952. https://doi.org/10.1039/C4TA00284A
- [15] *Hiremath U. S.* Liquid crystalline bis(N-salicylideneaniline)s: Synthesis and thermal behavior of constitutional isomers // Tetrahedron. Lett. 2013. V. 54. N 26. P. 3419–3423. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.04.071
- [16] Zniber R., Achour R., Cherkaoui M. Z., Donnio B., Gehringer L., Guillon D. Columnar mesophase from a new hybrid siloxane-triphenylene // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. N 8. P. 2208–2213. https://doi.org/10.1039/B202677E
- [17] Krebs F. C., Schiødt N. C., Batsberg W., Bechgaard K. Purification of 2,3,6,7,10,11-hexamtheoxytriphenylene and preparation of hexakiscarbonylmethyl and hexakiscyanomethyl derivatives of 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene // Synthesis. 1997. V. 1997. N 11. P. 1285–1290. https://doi.org/10.1055/s-1997-3188
- [18] Brun M., Berthet A., Bertolini J. C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1999. V. 104. N 1. P. 55–60. https://doi.org/10.1016/S0268.2048(08)00212.0

https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00312-0

- [19] Powell C. J. Recommended Auger parameters for 42 elemental solids // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2012. V. 185. N 1. P. 1–3. https:// doi.org/10.1016/j.elspec.2011.12.001
- [20] Markov P. V., Mashkovsky I. S., Bragina G. O., Wärnå J., Gerasimov E. Y., Bukhtiyarov V. I., Stakheev A. Y., Murzin D. Y. Particle size effect in liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene over Pd catalysts: Experimental data and theoretical analysis // Chem. Eng. J. 2019. V. 358. P. 520–530. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.016
- [21] Jackson S. D., Shaw L. A. The liquid-phase hydrogenation of phenyl acetylene and styrene on a palladium/carbon catalyst // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 134. N 1. P. 91–99. https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00194-8
- [22] 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
- [23] Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia Á., Linares-Solano Á., Cazorla-Amorós D. Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of

phenylacetylene // J. Catal. 2008. V. 257. N 1. P. 87– 95. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.008

- [24] 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
- [25] 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