

На правах рукописи



Магдалинова Наталья Александровна

**ПЛАТИНО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иваново – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Кустов Леонид Модестович

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией разработки
и исследования полифункциональных
катализаторов (№14)

ФГБУН Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Винокуров Владимир Арнольдович

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической
и коллоидной химии, профессор

ФГАОУ ВО «Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени
И.М. Губкина»

Акопян Аргам Виликович

доктор химических наук, профессор
кафедры химии нефти и органического
катализа

ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Тверской государственный
технический университет»

Защита состоится «07» октября 2026 года в 10.30 на заседании
диссертационного совета 24.1.108.01 при ФГБУН Федеральном
исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук по адресу: проспект акад. Семенова, д. 1,
г. Черноголовка, Московская обл., 142432

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на
сайте www.icp-ras.ru

Автореферат разослан « » _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Джардималиева Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Гетерогенный катализ является основой большинства промышленных процессов. В нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической и фармацевтической промышленности реакции гидрогенизации, проводимые в присутствии гетерогенных катализаторов, используются для получения различных органических веществ, многие из которых относятся к числу важнейших продуктов общего и тонкого органического синтеза: насыщенных алифатических и ароматических соединений, первичных и вторичных аминов. Основным преимуществом гетерогенного катализа является легкость выделения катализаторов из реакционной массы, а также возможность их рециркуляции и применения в жестких условиях. В то же время гетерогенные катализаторы имеют невысокие удельные активность и селективность, связанные с их неупорядоченной структурой и доступностью для реагентов активных центров только на поверхности носителя. Накопленный в области гетерогенного катализа экспериментальный материал показывает, что природа носителя обуславливает форму, размер и место закрепления частиц металла, тем самым, определяя тип активных центров и их каталитические свойства. Несмотря на существование множества типов носителей для гетерогенных катализаторов, особую практическую ценность представляют углеродные материалы (активированный уголь, сажи, графит и т.д.), отличающиеся инертностью, стабильностью, механической прочностью, высокой удельной поверхностью и пористостью. Металлсодержащие (Pt, Pd, Ni и др.) катализаторы на основе углеродных носителей, в частности активированного угля, являются наиболее изученными и используемыми в разнообразных химических процессах (гидрировании, гидрогенизационном аминировании, окислении, диспропорционировании, кросс-сочетании и др.), осуществляемых в лабораторных условиях и промышленности. Однако нерегулярное строение и высокая пористость активированного угля снижают доступность активных центров металла для реагентов. Поэтому в последнее время в качестве носителей активного металла изучаются углеродные наноматериалы (УНМ), к которым относят фуллерены и их производные, фуллереновую чернь, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, наноалмазы и графенсодержащие материалы. Выбор углеродных наноматериалов в качестве носителя обусловлен их термической и химической устойчивостью, высокой удельной поверхностью и хорошей адсорбционной способностью, а также возможностью модифицирования поверхности.

Несмотря на интерес многих ученых к таким каталитическим системам, к настоящему времени отсутствуют систематические исследования по разработке высокоэффективных катализаторов на основе углеродных наноматериалов для реакций гидрогенизации ненасыщенных органических соединений, что указывает на актуальность выбранной темы работы.

В настоящей работе разработаны новые подходы к получению гетерогенных платиновых и палладиевых катализаторов на основе углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, функционализированного аминами), имеющих перспективу применения в каталитических технологиях. Основное внимание уделяется исследованию особенностей поведения платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген. Значимым вкладом в развитие теории катализа является создание новых активных, селективных и стабильных катализаторов с учетом понимания зависимости их свойств от структурных характеристик, определяемых природой и поверхностью носителя, природой и размером металлоцентров.

Степень разработанности темы. Результаты исследований различных реакций, в том числе, гидрирования разнообразных органических соединений в присутствии катализаторов на основе разных углеродных наноматериалов отражены в многочисленных работах российских и зарубежных авторов. Первые работы по изучению каталитической активности металлов, закрепленных на углеродных наноматериалах, появились в начале 2000-ых. Материалы на основе платины и фуллереновой черни, углеродных нановолокон, полученные сотрудниками Лаборатории водород-аккумулирующих материалов Института проблем химической физики РАН (ныне ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка), возглавляемой Б.П. Тарасовым, исследованы в гидрировании нитробензола и 1-гексена. Палладийсодержащие ультрадисперсные алмазы в качестве катализаторов гидродехлорирования хлораренов изучены Е.С. Локтевой, Е.В. Голубиной с сотрудниками на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва. Палладийсодержащие наноалмазы исследованы в гидрировании ароматических нитросоединений И.И. Образцовой с соавторами (Кемеровский филиал Института химии

твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск), в гидрировании непредельных органических соединений с двойными и тройными связями О.В. Туровой с соавторами (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН г. Москва). Среди зарубежных работ можно отметить исследования каталитической активности палладийсодержащих углеродных нановолокон в селективном гидрировании ацетилена Р. Tribolet и L. Kiwi-Minsker (Федеральная политехническая школа Лозанны, г. Лозанна, Швейцария), платиносодержащего оксида графена в гидрировании нитроаренов и коричневого альдегида R. Nie с соавторами (Институт катализа, Чжэцзянский университет, г. Ханчжоу, КНР), закрепленного на оксиде графита палладия в гидрировании алкинов Á. Mastalir с сотрудниками (Сегедский университет, г. Сегед, Венгрия). Несмотря на многообразие исследований в этом направлении в ряде университетов Китая, Японии, Индии и стран Европы, все они носят точечный характер. Изучаемые реакции отличаются субстратами, условиями проведения и реакторами. В ряде случаев отсутствуют количественные характеристики активности катализаторов, что не позволяет оценить каталитические свойства описываемых материалов и систем для определения наиболее активного, селективного и стабильного образца. Поэтому возникает серьезная научно-техническая проблема, связанная с отсутствием объективной оценки сравнительной эффективности гетерогенных платино- и палладийсодержащих катализаторов. В настоящей работе систематизированы полученные в одинаковых условиях на одной экспериментальной установке результаты исследования действия платино- и палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных материалов (углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой сажи, наноалмазов, графенсодержащего материала, функционализированного аминами) в модельных реакциях гидрирования органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген.

Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка темы. Данная диссертационная работа выполнена в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ, проводимых ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» по теме «Кинетика и механизм реакций в растворах», и на разных этапах была поддержана грантами Министерства науки и высшего образования РФ АВИЦП «Развитие механизмов интеграции Ивановского государственного университета и Института проблем химической физики РАН», проект РНП.2.2.1.1.7181 (2006–

2008 г.), АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП.2.2.1.1.2820 (2009–2010 гг.), АВЦП «Развитие фундаментальных научных исследований в области создания функциональных наноматериалов в УНК «Химическая физика» Ивановского государственного университета и ИПХФ РАН», проект 2.2.1.1/11465 (2011 г.), проект «Синтез и исследование свойств практически значимых аминов и их функциональных производных с использованием катализаторов на основе углеродных наноматериалов» в УНК «Химическая физика» (2012–2013 гг.), проект «Разработка инновационных методов получения и модификации аминосоединений, исследование структуры и свойств их функциональных производных» (2013–2016 гг.), грантом РФФИ № 12-03-97546-р_центр_а совместно с бюджетом Ивановской области «Разработка новых высокоэффективных наноструктурированных катализаторов реакций гидрогенизации» (2012–2014 гг.), внутренними грантами ИвГУ: Программа «Развитие научно-исследовательской и инновационной деятельности молодых преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов» в 2008 г., 2009 г., 2010 г., 2011 г., 2012 г., а также грантом в рамках Программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса 2009» («У.М.Н.И.К.») НИОКР «Pt- и Pd-катализаторы гидрирования на наноалмазах» (09.2010–08.2011 г.). НИР «Исследование каталитической активности металлсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях гидрирования ненасыщенных органических соединений» (2008 г.), НИР «Изучение активности Pt, Pd катализаторов на основе наноалмазов в жидкофазном гидрировании ненасыщенных органических соединений» (2009 г.), НИР «Изучение платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов как катализаторов гидрирования и гидрогенизационного аминирования» (2010 г.), НИР «Влияние природы углеродного носителя на структурные и каталитические характеристики катализаторов гидрирования» (2011 г.), НИР «Изучение каталитических свойств палладиевых катализаторов в гидродехлорировании хлорсодержащих органических соединений» (2012 г.), НИР «One-pot восстановительное ацилирование нитроаренов в присутствии палладийсодержащих катализаторов» (Госзадание ИвГУ, 2020 г.).

Цель работы. Развитие стратегии создания эффективных гетерогенных платино- и палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов для реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген.

Для достижения цели исследования решались следующие задачи:

- 1) разработка подходов к синтезу платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов, в том числе подходов к функционализации графенсодержащего материала аминами;
- 2) исследование состава и строения платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, модифицированного аминами) и установление влияния структуры и физико-химических свойств носителя на формирование наночастиц платины и палладия;
- 3) выяснение влияния особенностей структуры каталитических систем на их функционирование в реакциях гидрирования модельных субстратов, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, и сравнение с аналогичными катализаторами на активированном угле;
- 4) разработка подхода к решению экологической проблемы утилизации опасных галогенорганических отходов путем гидродегалогенирования галогенпроизводных углеводородов (моногоалогенбензолов, дихлорбензолов, тетрахлорметана) на палладийсодержащих углеродных наноматериалах;
- 5) разработка нового способа синтеза 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов – основы биологически активных соединений – посредством *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов на палладийсодержащих наноалмазах.

Научная новизна данной работы заключается в значительном объеме полученных впервые результатов и следующих обобщений:

1. Впервые получены графенсодержащие материалы, функционализированные аминами: этилендиамином, диэтилентриамином и триэтилентетраамином, а также палладийсодержащие образцы на их основе, показавшие высокую активность, селективность и стабильность в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген с количественным выходом продуктов.

2. Впервые в сопоставимых условиях с использованием одной экспериментальной установки исследованы каталитические свойства платино- и палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов

(углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, модифицированного аминами) в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген.

3. Показано, что прочно закрепляемые на поверхности углеродных наноматериалов наночастицы металла размером от 3 до 8 нм образуют однородные и устойчивые активные центры. Наночастицы не вымываются и не агрегируются в ходе реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, обеспечивая высокую активность, селективность и стабильность платино- и палладийсодержащих катализаторов.

4. Впервые показано, что в изученных условиях платино- и палладийсодержащие наноалмазы проявляют наибольшую активность, обусловленную размером частиц металла 4–5 нм, высокой удельной поверхностью и особенностями структуры носителя, обеспечивающими максимальную доступность активных центров для субстратов.

5. Впервые каталитическая активность платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов изучена в реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой с образованием вторичного амина. Показано, что металлсодержащие углеродные наноматериалы могут быть использованы в качестве катализаторов гидрогенизации разных ненасыщенных органических соединений.

6. Предложен новый способ синтеза 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов, являющихся основой биологически активных соединений, в присутствии палладийсодержащих наноалмазов путем *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов.

7. Доказана возможность применения металлсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов гидрирования нитрозамещенных макрогетероциклических соединений и металлокомплексов.

8. Обнаружена высокая активность палладийсодержащих углеродных наноматериалов в гидродегалогенировании галогенаренов и тетрахлорметана при устойчивости к отравлению продуктами реакции, что показывает перспективность их использования для решения экологических проблем утилизации хлорорганических отходов.

9. Впервые проведены квантово-химические расчеты изученных молекул субстратов с учетом неспецифической сольватации. Показано, что в качестве дескриптора реакционной способности органических соединений в реакции гидрогенизации может быть использован суммарный заряд на реакционном центре молекул субстратов и получены соответствующие корреляционные уравнения.

10. Впервые проведено квантово-химическое моделирование адсорбции молекул метана, моно-, ди-, три- и тетрахлорметанов – участников ступенчатой реакции гидродехлорирования CCl_4 на кластере Pd_{13} . Показано, что могут образовываться комплексы $\text{Pd}_{13} + \text{субстрат}$ с различной энергией адсорбции, которая уменьшается от тетрахлорметана к метану, указывая на облегчение и ускорение каждой следующей ступени реакции.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Синтезированы новые гетерогенные катализаторы на основе углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, модифицированного аминами). Получен патент на палладиевый катализатор гидрирования на основе графенсодержащего материала, функционализированного этилендиамином, с содержанием металла 4,8–5 вес. % (Патент РФ 2551673 С1).

2. Предложен новый способ гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, молекулярным водородом с количественным выходом продуктов реакций в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, модифицированного аминами), которые оказались стабильнее и от 1,5 до 8 раз каталитически активнее по сравнению с платино- и палладийсодержащим активированным углем.

3. Устойчивость к отравлению продуктами реакции гидродегалогенирования ароматических и алифатических галогенпроизводных и высокая каталитическая активность палладийсодержащих наноалмазов указывает на перспективность использования данных образцов для решения экологических проблем утилизации хлорорганических отходов.

4. Показана возможность использования платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов для получения

соответствующих аминопроизводных макрогетероциклических соединений и металлокомплексов на их основе, а также других процессов с участием молекулярного водорода.

5. Описанные в работе подходы могут быть применены для синтеза других металлосодержащих углеродных наноматериалов (например, Ni/УНМ, Co/УНМ), в том числе, биметаллических каталитических систем (например, Pt-Pd/УНМ, Ni-Pd/УНМ) и для других практически значимых реакций (окисление, кросс-сочетание, восстановительное ацилирование) органического синтеза.

6. Многие результаты исследования были включены в монографию и главы коллективных монографий, которые используются в учебных заведениях и научно-исследовательских учреждениях, занимающихся проблемами катализа.

Методология и методы исследования. В работе был применен комплекс современных методов исследования, позволяющих определить количественный и качественный состав синтезированных образцов: элементный CHNS/O анализ (с использованием программного комплекса «Vario Micro cube»); термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (NETZSCH STA 409 C Luxx), рентгенофазовый анализ (РФА) (DRON-2, ThermoARL) для регистрации нанометрового строения частиц палладия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (ЭМБ-100 БР), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (Versa 3D HiVac, Zeiss LEO SUPRA 25 с EDX приставкой), рентгеноспектральный локальный микроанализ (VEGA TS 5130MM), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (Kratos Axis Ultra DLD, LAS-3000 («Riber»)), инфракрасная спектроскопия (ИК) (Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR с инфракрасным Фурье преобразованием с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) (Horiba Jobin Yvon T64000 с аргоновым лазером 514,5 нм). Для определения скорости реакции использовали волюмометрический метод, для анализа реакционных смесей и продуктов реакций гидрогенизации – газожидкостную хроматографию (модель 3700, Agilent 7890B), хромато-масс-спектрометрию (Кристалл 5000.2, Trace GC Ultra (ThermoScientific)), рентгеноструктурный анализ (Xcalibur R с CCD-детектором), спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (Bruker AVANCE II), ультрафиолетовую (УФ) спектроскопию (УФ-Vis U-2001, Hitachi), для растворов, содержащих продукты гидродегалогенирования, – потенциометрическое титрование (потенциометр постоянного тока (РЗ7-1), иономер универсальный (ЭВ-74)). Квантово-

химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) и модели поляризованного континуума растворителя (PCM).

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Взаимосвязь между каталитической активностью платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений и их структурными особенностями, определяемыми типом и функционализацией поверхности носителя, удельной площадью поверхности и размером частиц металлов.
2. Каталитические характеристики платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений в сравнении с каталитическими характеристиками катализаторов на активированном угле.
3. Схема реакции гидродегалогенирования тетрахлорметана в присутствии палладийсодержащих наноалмазов. Результаты квантово-химического моделирования адсорбции молекул метана, моно-, ди-, три- и тетрахлорметанов – участников ступенчатого гидродегалогенирования CCl_4 на кластере Pd_{13} .
4. Зависимости кинетических параметров реакции гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойную связь углерод–углерод и связь углерод–галоген, от дескрипторов реакционной способности молекул, полученных путем квантово-химических расчетов.
5. Способ получения 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазинов по реакции *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов в присутствии палладийсодержащих наноалмазов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов основывается на применении современных научно-обоснованных методов исследования и специализированного сертифицированного научного оборудования. Полученные нами экспериментальные данные приведены с учетом статистических критериев воспроизводимости результатов измерений и не противоречат фундаментальным представлениям в области органической и физической химии. Результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на Всероссийских и Международных конференциях: II, IV Nanotechnology International Forum (Москва, 2009, 2011); Всероссийская научно-практическая конференция «Принципы зеленой химии и органический синтез» (Ярославль, 2009); II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021, 2023, 2025); VII VIII, IX, X, XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2015, 2017, 2018, 2022, 2024), XII Молодежная конференция по органической химии (Суздаль, 2009), Седьмая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (Владимир, 2010); Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии (Республика Казахстан, Алматы, 2010); Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); XI Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011), International Conference Catalysis in Organic Synthesis ICCOS-2012 (Москва, 2012); VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам Менделеев-2013 (С.-Петербург, 2013); XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Москва, 2014); IV Международная научно-практическая конференция «Фундаментальная наука и технологии – перспективные разработки» (Fundamental science and technology – promising developments IV) (North Charleston, USA, 2014); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плёт, 2016, Суздаль, 2018 г.); III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2018), X, XII Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Республика Беларусь, Минск, 2018, 2022), IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново-Суздаль, 2019) и др.

Вклад автора. Автором диссертации обосновано направление исследования, определены его цель и задачи, осуществлен выбор путей и методов их решения. В соответствии с целью и перечнем задач автором самостоятельно разработана структура диссертационного исследования, проведены поиск и анализ литературных источников, получение, анализ и обобщение экспериментальных результатов, сформулированы выводы диссертационного исследования. Автором осуществлялась ведущая роль в подготовке полученных данных к опубликованию и представлению их на научных мероприятиях разного уровня.

Экспериментальная часть работы, включающая получение ряда катализаторов, каталитические испытания в реакциях гидрогенизации и квантово-химическое моделирование, выполнены лично автором, а также совместно с аспирантом и студентами кафедры фундаментальной и прикладной химии ИвГУ. Ряд исследований выполнен в соавторстве с сотрудниками ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) с использованием оборудования для синтеза и анализа физико-химическими методами платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов, с сотрудником ТюмГУ (г. Тюмень) – проведение восстановительной циклизации нитрофеноксикиклогексанонов и анализ продуктов реакции с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Института химии ТюмГУ, с сотрудником АО «ГЕНЕРИУМ» (пос. Вольгинский, Владимирская обл.) – квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы на кластере палладия и анализ продуктов гидрохлорирования тетрахлорметана с использованием оборудования, с сотрудниками ИГХТУ (г. Иваново) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ для анализа катализаторов и продуктов реакции гидрирования макрогетероциклов, с сотрудником ИХР РАН (г. Иваново) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН для анализа продуктов реакции гидрогенизации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 80 печатных работ, в том числе 29 статей, входящих в перечень ВАК, включая 20 статей в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus и WoS, 1 монография, 9 глав в коллективных монографиях, а также 1 патент РФ на изобретение,

материалы докладов, представленных на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, списка источников литературы и приложения. Работа изложена на 337 страницах машинописного текста, включая 131 рисунок, 19 схем и 80 таблиц. Список цитируемой литературы включает 478 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 «Металлсодержащие углеродные наноматериалы» (Обзор литературы). В разделе 1.1 проанализированы данные о строении углеродных наноматериалов (УНМ): графена, углеродных нанотрубок (УНТ), углеродных нановолокон (УНВ), фуллереновой черни (ФЧ), наноалмазов (НА), отличающихся от активированного угля, наиболее широко используемого в качестве носителя активных металлов, упорядоченной структурой, которую возможно контролировать в ходе получения.

В разделах 1.2, 1.3 и 1.4 обсуждаются методы синтеза углеродных наноматериалов, их модификации и закрепления активных металлов на их поверхности.

В разделе 1.5 проведен анализ результатов применения металлсодержащих углеродных наноматериалов в качестве гетерогенных катализаторов процессов гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген. Отдельное внимание уделено описанию процессов, протекающих на поверхности катализаторов, и механизмов реакций гидрогенизации нитросоединений, непредельных органических соединений и галогенсодержащих соединений.

В разделе 1.6 проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований строения и каталитических свойств кластеров платины и палладия для обоснования их активности в гидрогенизационных процессах. Данные, полученные с применением теоретических подходов, хорошо согласуются с экспериментальными результатами образования наночастиц платины и палладия металлов на поверхности УНМ, адсорбции на них молекулярного водорода и молекул органических соединений. Водород,

адсорбируясь на поверхности кластеров платины, связывается прочнее, чем при адсорбции на поверхности кластеров палладия. Поэтому можно предполагать, что водород, адсорбированный на поверхности палладия, легче будет вступать в реакции с органическими соединениями.

Глава 2. Экспериментальная часть. Перечислены использованные в работе реагенты, растворители и вспомогательные вещества с квалификациями. Приведены методики очистки реагентов и растворителей, методики синтеза катализаторов, их физико-химических исследований, методики проведения каталитических испытаний и анализа исходных веществ и продуктов реакции, методы расчета кинетических характеристик, методы квантово-химического моделирования.

В Главе 3 «Характеристики исследуемых платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты, полученные при исследовании платино- и палладийсодержащих УНМ физико-химическими методами анализа (ФХМА). Приведены результаты исследования состава, структуры исследуемых образцов и размера частиц металла.

Платиносодержащие УНМ получены на основе многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) и ФЧ, синтезированных электродуговым испарением графита, УНВ – методом пиролиза пропан-бутановой фракции (УНВ, $d=100\text{--}200$ нм), этилена (УНВ, $d=20\text{--}40$ нм) и газовой смеси состава $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2:\text{Ar}=1,5:3:1$ (УНВ(0)), а также пиролизом указанной смеси в присутствии паров воды (УНВ(W)), этанола (УНВ(E)), аммиака (УНВ(N)) и хлороводорода (УНВ(Cl)) при 700°C .

Закрепление платины проводилось из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на предварительно окисленные МСУНТ (смесь $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$) и УНВ ($\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$) и необработанную ФЧ в присутствии восстановителей: муравьиной кислоты и карбоната натрия. На УНВ(0), УНВ(W), УНВ(E), УНВ(N) и УНВ(Cl) платину закрепляли в присутствии восстановителя этиленгликоля (рис. 1).

Удельную поверхность платиносодержащих УНМ определяли методом БЭТ, размеры кристаллитов Pt рассчитывали из дифрактограмм по уравнению Селякова–Шеррера для линии Pt(220) (табл. 1).

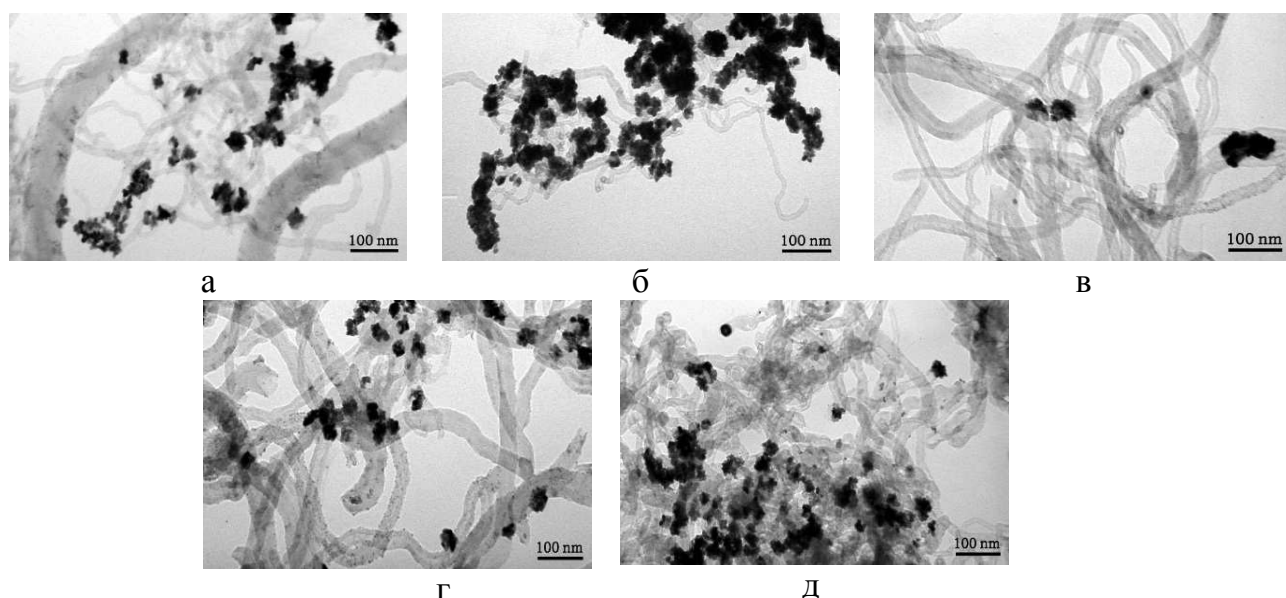


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образцов Pt/УНВ: а – 19 мас. % Pt/УНВ(0), б – 16 мас. % Pt/УНВ(W), в – 21 мас. % Pt/УНВ(E), г – 23 мас. % Pt/УНВ(N), д – 17 мас. % Pt/УНВ(Cl).

Таблица 1. Структурные характеристики Pt/УНМ

№ п/п	Носитель	Pt, мас. %	$S_{уд}$, м ² /г	D, нм
1	МСУНТ	4,4	22	6–8
2	МСУНТ	22,6	24	6–8
3	УНВ (d=20–40 нм)	26,6	42	6–8
4	УНВ (d=100–200 нм)	5,0	116	6–8
5	УНВ (d=100–200 нм)	24,1	97	6–8
6	УНВ(0) (d=20–40 нм)	19,0	250	5–7
7	УНВ(W) (d=20–40 нм)	16,0	225	5–7
8	УНВ(E) (d=20–40 нм)	21,0	130	5–7
9	УНВ(N) (d=20–40 нм)	23,0	150	5–7
10	УНВ(Cl) (d=15–70 нм)	17,0	245	5–7
11	ФЧ	10,0	280	4–5

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность, D – размер частиц металла.

Платино- и палладийсодержащие образцы на основе детонационных НА, представляющих собой фрактальную систему с различным размером отдельных зерен (средний размер кристаллического алмазного ядра частиц НА около 4–6 нм) (рис. 2, а), с удельной поверхностью 280–320 м²/г получены путем закрепления металлов из растворов $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и K_2PdCl_4 соответственно с последующим восстановлением формиатом лития (табл. 2, рис. 2 б, в).

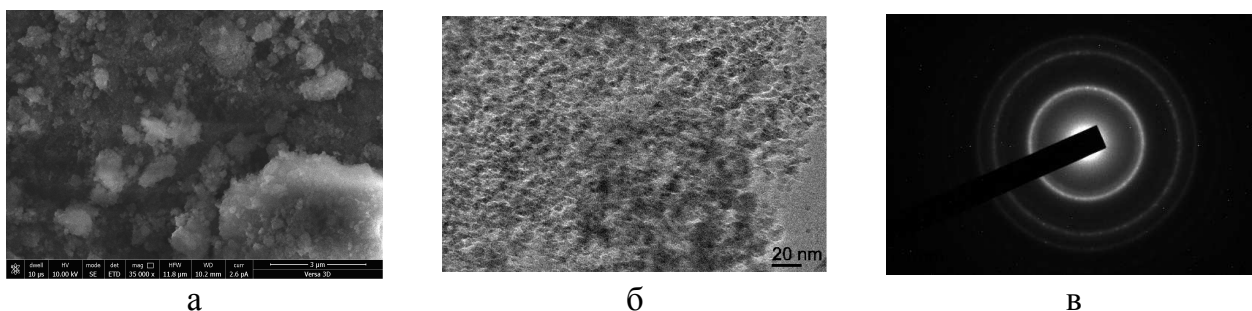


Рис. 2. СЭМ-изображение НА (а), микрофотография ПЭМ (б) и электронограмма (в) 1 мас. % Pd/НА.

Таблица 2. Структурные характеристики Pt/НА и Pd/НА

Параметры	Содержание Pt, %						Содержание Pd, мас. %						
	1	5	10	15	20	25	1	3	6	9	10	12	15
$S_{уд}, \frac{m^2}{g}$	320	311	307	295	288	277	311	305	299	293	267	291	263

Графенсодержащий материал (ГСМ), представляющий собой искривленные плоскости площадью до 100 мкм^2 , которые после восстановления объединяются в стопки толщиной до $0,5 \text{ мкм}$, перед закреплением металла был функционализирован аминами: этилендиамином (ЭДА), диэтилентриамином (ДЭТА) и триэтилентетраамином (ТЭТА) в 1-бутаноле. Присоединение азотсодержащих алифатических фрагментов к поверхности ГСМ при функционализации подтверждено методами ИК и КР спектроскопии (рис. 3, 4). Азотсодержащие алифатические фрагменты препятствуют слипанию графеновых листов в процессе восстановления (рис. 5, а). Закрепление палладия на функционализированные аминами ГСМ проведено диспергированием этанольной суспензии образца с PdCl_2 с последующим восстановлением NaBH_4 . Расчетное содержание металла было 5 мас. % (табл. 3). Образец 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) получен в виде суспензии (рис. 5 б, в).

Природа УНМ в большей степени определяет площадь поверхности платино- и палладийсодержащих образцов, а не размер частиц закрепленного металла. Упорядоченная структура УНМ способствует достаточно однородному распределению частиц металлов по поверхности носителя за счет наличия разнообразных функциональных групп и их формированию с размером от 4 до 8 нм в зависимости от природы материала. При увеличении массового содержания металла размер частиц и платины, и палладия остается постоянным, что свидетельствует о том, что остается достаточное количество свободных функциональных групп, которые также могут принимать участие в

каталитических процессах, например, способствуя ориентации молекул субстрата.

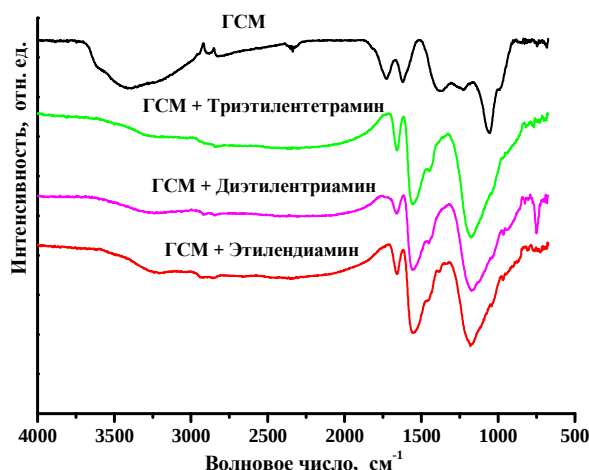


Рис. 3. ИК спектр ГСМ и его функционализированных аминами форм.

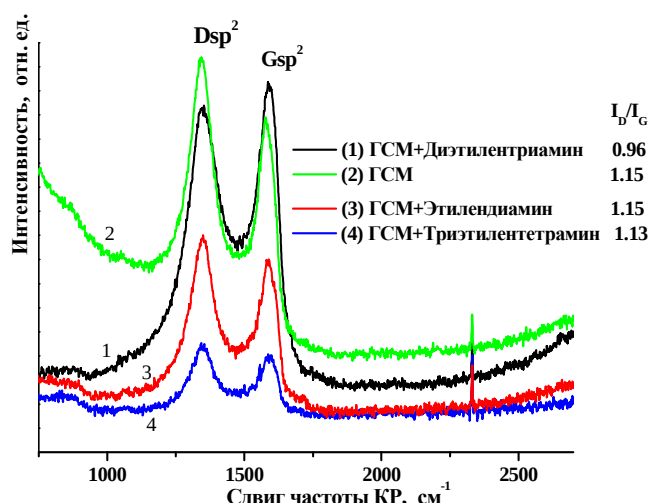
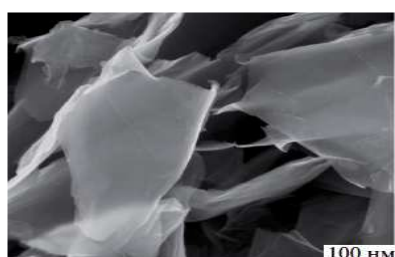


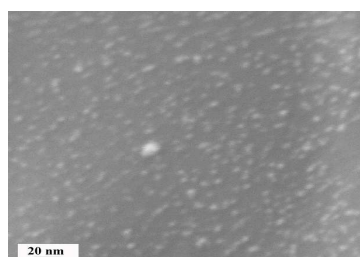
Рис. 4. КР спектр ГСМ и его функционализированных аминами форм.

Таблица 3. Элементный состав катализаторов Pd/ГСМ

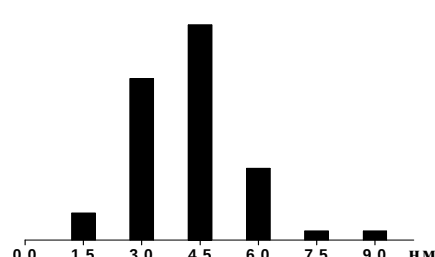
Катализатор	С, мас. %	Н, мас. %	Рd, мас. %
Pd/ГСМ(ЭДА)	68,1	2,7	5,4
Pd/ГСМ(ДЭТА)	66,5	3,5	5,1
Pd/ГСМ(ТЭТА)	64,5	4,0	4,4



а



б



в

Рис. 5. СЭМ-изображение ГСМ(ЭДА) (а) и образца 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) (б), диаграмма распределения частиц палладия по размерам в 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия) (в).

В Главе 4 «Восстановление ароматических нитросоединений в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты каталитических испытаний платино- и палладийсодержащих УНМ (УНТ, УНВ, НА, ГСМ, модифицированный аминами) в реакции жидкофазного гидрирования нитроаренов, полученных в одинаковых экспериментальных условиях (органический растворитель, $T = 25-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 0,1\text{ МПа}$).

Гидрирование нитробензола. Все исследуемые образцы проявили высокую каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола (НБ) (табл. 4). Платиносодержащие УНМ превосходят по активности коммерческий Pt/C (E-ТЕК)

в 1,5–3,8 раза, а палладийсодержащие УНМ традиционный катализатор Pd/C ($S_{уд} = 1140 \text{ м}^2/\text{г}$) – в 1,5–3 раза. Соотнесение значений константы скорости и TOF реакции гидрирования нитробензола на Pt/УНМ с содержанием платины 20–25 мас. % с (рис. 6, а) и на Pd/НА с содержанием палладия 1–15 мас. % (рис. 7, а) с удельной площадью поверхности образцов показывает симбатную зависимость кинетической и каталитической характеристик от $S_{уд}$.

Таблица 4. Гидрирование нитробензола на Pt- и Pd-катализаторах

№ п/п	Катализатор	Содержание металла, мас. %	D, нм	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
Pt/УНМ					
1	Pt/МСУНТ	4,4	6–8	77	15
2	Pt/МСУНТ	22,6	6–8	34	5
3	Pt/УНВ (d=20–40 нм)	26,6	6–8	31	5
4	Pt/УНВ (d=100–200 нм)	24,1	6–8	54	8
5	Pt/УНВ(0) (d=20–40 нм)*	19	5–7	166	24
6	Pt/УНВ(W) (d=20–40 нм)*	16	5–7	121	17
7	Pt/УНВ(E) (d=20–40 нм)*	21	5–7	157	23
8	Pt/УНВ(N) (d=20–40 нм)*	23	5–7	137	20
9	Pt/УНВ(Cl) (d=15–70 нм)*	17	5–7	190	27
10	Pt/НА	5	4–5	153	29
11	Pt/НА	10	4–5	65	12
12	Pt/НА	15	4–5	221	42
13	Pt/НА	20	4–5	169	32
14	Pt/НА	25	4–5	135	26
15	Pt/C (E-ТЕК)	20	2,5	59	11
Pd/УНМ					
16	Pd/НА	1	4–5	788	133
17	Pd/НА	3	4–5	734	127
18	Pd/НА	6	4–5	524	116
19	Pd/НА	9	4–5	482	107
20	Pd/НА	10	4–5	406	90
21	Pd/НА	12	4–5	429	95
22	Pd/НА	15	4–5	380	84
23	Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия)	8,4	3–6	76	15
24	Pd/ГСМ(ЭДА)	5	3–6	77	13
25	Pd/ГСМ(ДЭТА)	5	3–6	84	15
26	Pd/ГСМ(ТЭТА)	5	3–6	116	20
27	Pd/C	1	–	256	43
28	Pd/C(ЭДА)	1	–	336	61

Условия реакции: 1 ммоль нитробензола, 10 мл этанола, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, T = 45°C, P_{H₂} = 0,1 МПа.

Примечание. * Использовали 20 мг катализатора.

Соотнесение значений константы скорости и TOF реакции гидрирования нитробензола с размером частиц платины для образцов Pt/УНМ с близким содержанием металла (19–26,6 мас. %) показало (рис. 6, б), что на катализаторах с размером металлочастиц 4–5 нм реакция протекает быстрее. По-видимому, геометрическая форма и строение наночастиц металла размером 4–5 нм определяет наличие на их поверхности максимального количества доступных для водорода и субстрата активных центров с оптимальной электродефицитностью, достаточной для прочного связывания субстрата. Катализаторы с высоким содержанием металла менее эффективны по сравнению с образцами с небольшим содержанием платины или палладия (рис. 7, б).

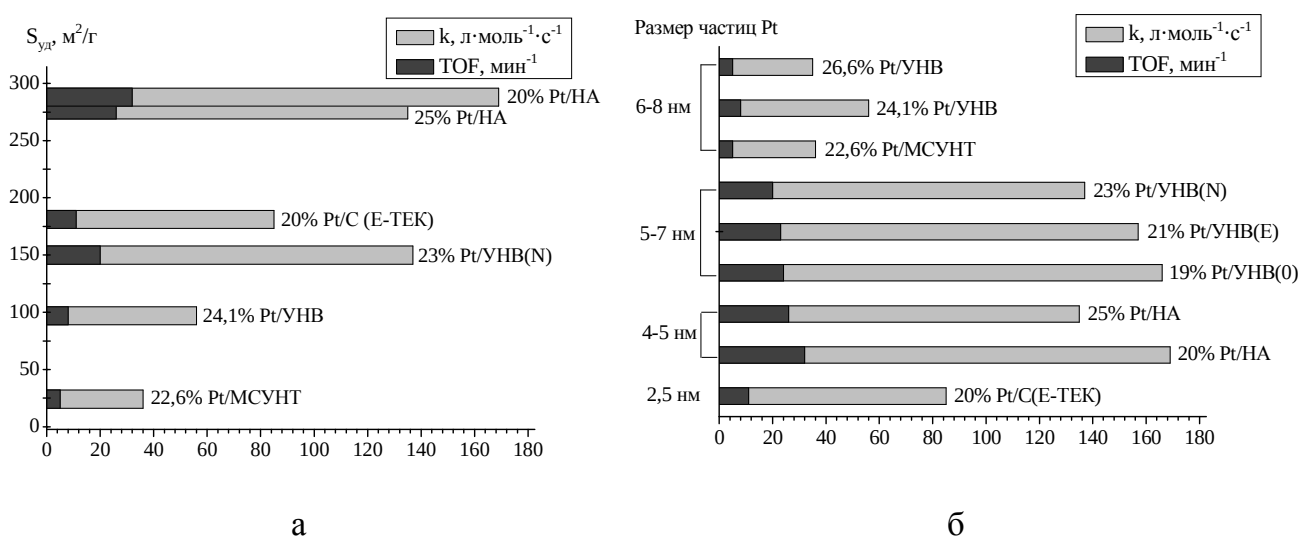


Рис. 6. Влияние удельной поверхности катализаторов (а) и размера частиц платины в катализаторах (б) на значения константы скорости и TOF реакции гидрирования нитробензола на Pt/УНМ, содержащих 19–27 мас. % платины.

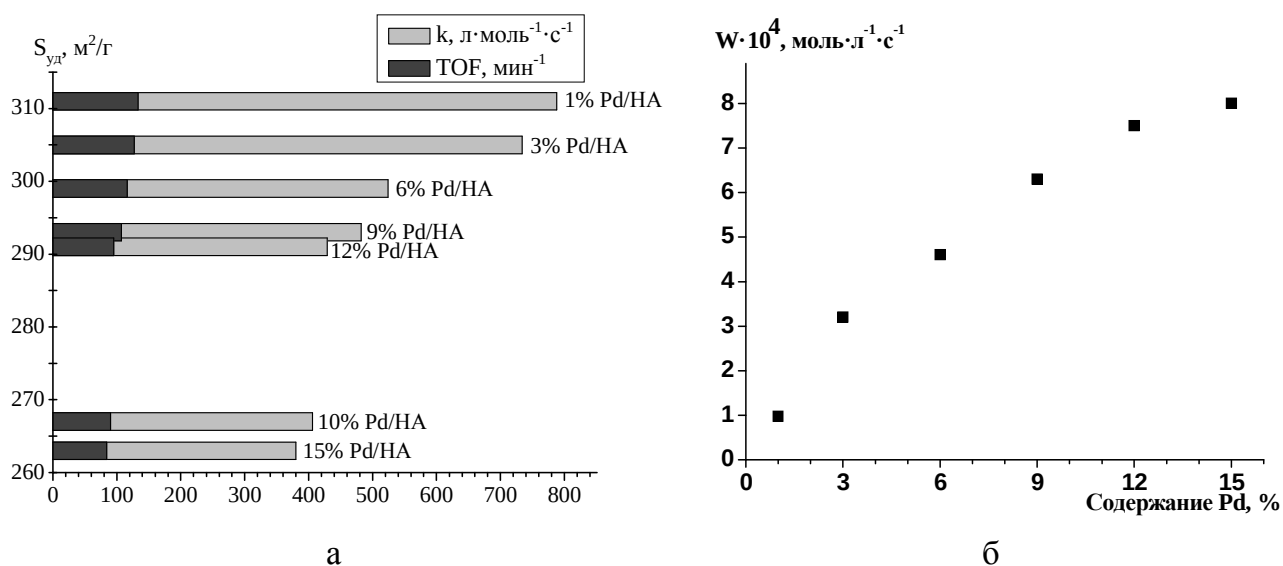


Рис. 7. Влияние удельной поверхности катализаторов на значений константы скорости и TOF (а) и влияние содержания металла в катализаторах на скорость реакции (б) в гидрировании нитробензола на Pd/HA.

Более высокая каталитическая активность платиновых и палладиевых образцов, закрепленных на нанодиамазах (табл. 4), по сравнению с образцами, закрепленными на УНТ, некоторых УНВ и ГСМ, обусловлена, в том числе, структурой углеродного наноматериала. УНТ и УНВ представляют аллотропную модификацию углерода 1D-типа, а ГСМ – 2D-типа с sp^2 -гибридизацией атомов С в обоих типах, в отличие от НА – модификации 3D-типа с атомами углерода в sp^3 -гибридном состоянии. В связи с чем, закрепленные на поверхности УНТ и УНВ – протяженных, в случае УНВ и закрученных структур, наночастицы металла и их электронодефицитные активные центры, обусловленные sp^2 -гибридизацией атомов углерода носителей, оказываются менее доступными для субстратов реакции. В ГСМ наночастицы металлов оказываются в межслоевом пространстве, что также снижает доступность активных металлоцентров для субстратов реакции. На нанодиамазах – поликристаллах, образованных нанодиамазными зернами, формируемые при закреплении наночастицы металлов на их поверхности открыты со всех сторон, обеспечивая максимальную доступность активных центров для субстратов реакции.

Исследуемые Pt- и Pd-УНМ показали высокую стабильность в реакции гидрирования нитробензола на протяжении пяти последовательных циклов (рис. 8), а в ряде случаев наблюдался эффект «разработки», что обусловлено прочностью связывания металлов с разнообразными функциональными группами носителя, особенно с азотсодержащими, их устойчивостью к отравлению продуктами реакции и вымыванию с поверхности носителя, что подтверждено ФХМА.

Определены активационные параметры гидрогенизации нитробензола на металлосодержащих УНМ (табл. 5). Значения активационных параметров реакции в присутствии палладийсодержащих образцов ниже по сравнению с платиносодержащими аналогами и ниже, чем для 1 мас. % Pd/C, что указывает на более легкое протекание реакции на Pd/НА и на более упорядоченную структуру активных металлоцентров на поверхности указанного катализатора, чем на активированном угле. Значения энергии активации второго и последующих циклов гидрирования нитробензола для всех катализаторов близки к энергии активации первой порции, а в ряде случаев ниже, что подтверждает эффект «разработки» Pt/НА и Pd/НА, а также указывает на стабильность активных центров металлов, которые сохраняют свою геометрию, не агрегируют и не отравляются продуктами реакции. В случае

1 мас. % Pd/C энергия активации, начиная с 3-ей порции субстрата, возрастает, что подтверждает снижение активности катализатора.

Отделенные от реакционной массы катализаторы могут быть регенерированы в токе водорода в присутствии NaBH_4 для дальнейшего использования.

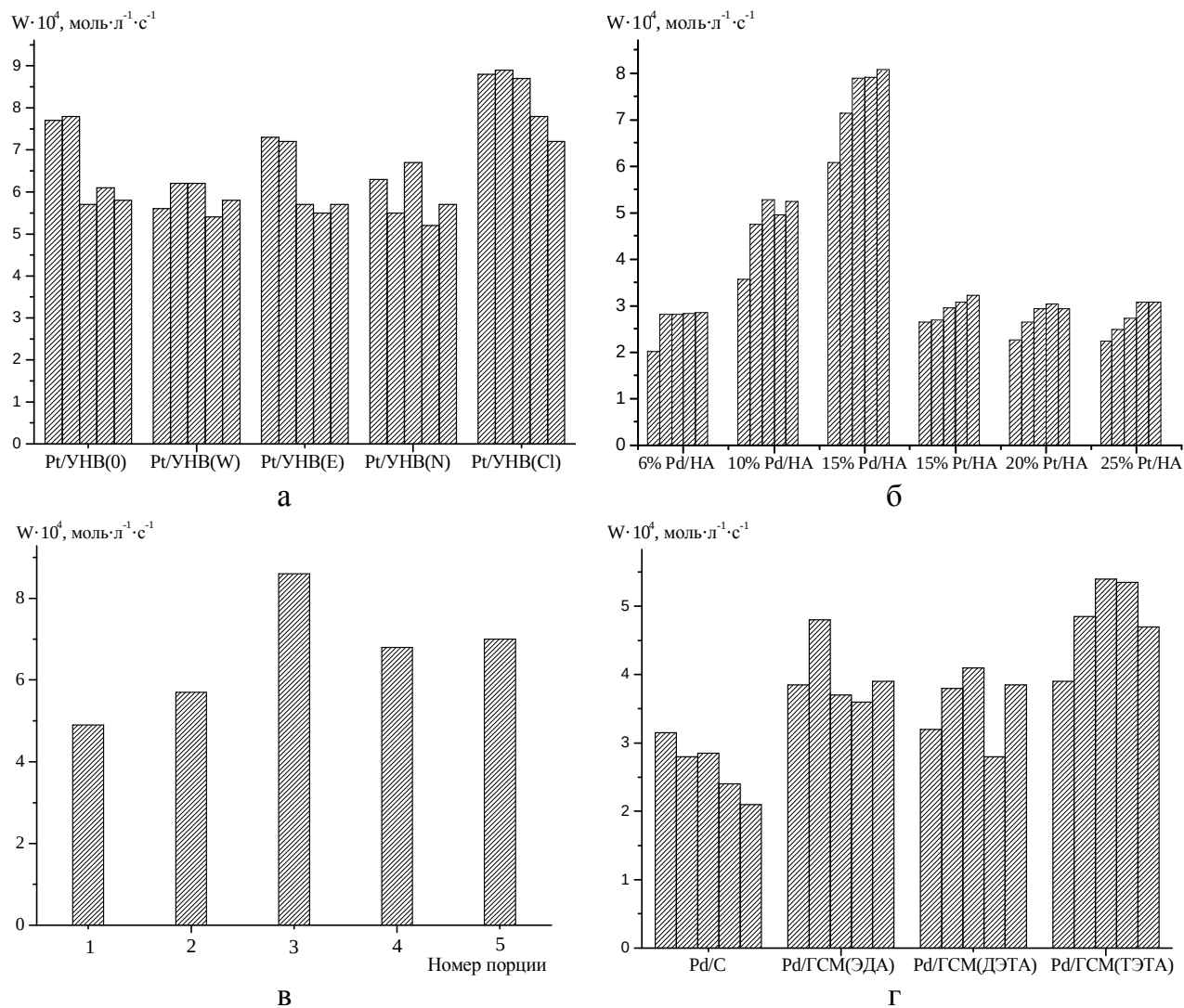


Рис. 8. Стабильность Pt/UHB (а), Pt/HA и Pd/HA (б), 8,4 мас. % Pd/GCM(ЭДА) (суспензия) (в) и 5% Pd/GCM и 1 мас. % Pd/C (г) в гидрировании последовательно пяти порций нитробензола. Условия реакции см. под табл. 4.

Таблица 5. Активационные параметры реакции гидрирования нитробензола

Катализатор	Порции субстрата*	$E^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
1 мас. % Pd/HA	1	22±2	128±9
	2–5	22±1	129±3
3 мас. % Pd/HA	1	37±2	82±4
	2–5	27±3	113±10

Катализатор	Порции субстрата*	$E^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
6 мас. % Pd/HA	1	24±3	131±10
	2–5	10±1	174±4
10 мас. % Pd/HA	1	18±3	142±10
	2–5	16±3	147±10
5 мас. % Pt/HA	1	54±5	36±16
	2–5	35±5	95±16
10 мас. % Pt/HA	1	34±5	111±16
1 мас. % Pd/C	1–2	44±2	59±7
	3–5	52±3	36±10

* Приводятся средние значения энергии активации и энтропии активации по порциям 2–5.

Гидрирование нитроаренов. Для реакции гидрирования нитробензола и его *пара*-замещенных аналогов: 4-нитроанилина, 4-нитрофенола, 4-нитробензойной кислоты в присутствии 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C показано (табл. 6), что наличие заместителей в бензольном кольце нитросоединения приводит к снижению константы скорости, по-видимому, из-за стерических ограничений при ориентации субстрата на активных центрах. При этом ряды реакционной способности субстратов в гидрировании для указанных катализаторов отличаются. На 1 мас. % Pd/HA: нитробензол > 4-нитроанилин > 4-нитрофенол > 4-нитробензойная кислота, на 1 мас. % Pd/C – в ряду: нитробензол > 4-нитрофенол > 4-нитроанилин > 4-нитробензойная кислота. Образец 1 мас. % Pd/HA активнее в указанной реакции в 1,4–3,1 раз по сравнению с 1 мас. % Pd/C. Различия при проведении гидрирования нитробензола и его *пара*-замещенных аналогов в присутствии 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C можно объяснить наличием на поверхности HA однородных наночастиц палладия, а на поверхности активированного угля – частиц металла различной природы и геометрии.

Таблица 6. Гидрирование нитроаренов в присутствии Pd/HA и Pd/C

№ п/п	Субстрат	1 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
		k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
1	Нитробензол	788	133	256	43
2	4-Нитроанилин	529	88	238	40
3	4-Нитрофенол	334	57	247	42
4	4-Нитробензойная кислота	280	46	136	23

Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 10 мл этанола, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, T = 45 °C, P_{H₂} = 0,1 МПа.

Путем квантово-химических расчетов молекул нитроаренов в условиях неспецифической сольватации (DFT/B3LYP/сс-pVTZ/PCM(этанол)) показано (табл. 7), что наличие заместителя в бензольном кольце нитроарена оказывает влияние на значения суммарных зарядов нитрогруппы, наибольший вклад в которые вносят отрицательные заряды на атомах кислорода. Присутствие в бензольном кольце гидроксильной и аминогрупп приводит к более отрицательным значениям зарядов на атомах кислорода нитрогруппы в молекулах 4-нитрофенола и 4-нитроанилина соответственно. Значение суммарного заряда на нитрогруппе возрастает в ряду:

4-нитробензойная кислота < нитробензол < 4-нитрофенол < 4-нитроанилин.

Однако скорость гидрирования нитробензола выше, чем у других нитроаренов. По-видимому, кроме зарядовой составляющей вклад в скорость реакции вносит взаимодействие субстрата с растворителем.

Таблица 7. Энергетические, геометрические и электронные характеристики нитросоединений в этаноле

Характеристики	Нитробензол	4-Нитроанилин	4-Нитрофенол	4-Нитробензойная кислота
$E_{ВЗМО}$, эВ	-7,68	-6,27	-7,03	-7,91
$E_{НСМО}$, эВ	-2,81	-2,43	-2,64	-3,16
$l(C-N)$, Å	1,47	1,44	1,46	1,48
$l(N-O)$, Å	1,22	1,23	1,23	1,22
$q(O1)$	-0,399	-0,436	-0,415	-0,389
$q(O2)$	-0,399	-0,436	-0,414	-0,389
$q(N)$	0,529	0,520	0,527	0,529
$\Sigma q(NO_2)$	-0,269	-0,352	-0,302	-0,249
μ , D	5,81	10,29	7,04	4,45
E_C^* , кДж·моль ⁻¹	-17,72	-33,93	-28,71	-26,75

Примечание. * Полная энергия молекулы: $E_{полн.} = E_M + E_C$, где E_M – энергия изолированной молекулы, т.е. в вакууме, E_C – энергия сольватации.

У нитробензола наименьшая энергия сольватации ($E_C = -17,72$ кДж·моль⁻¹) в изученном ряду нитроаренов, т. к. у его замещенных аналогов имеются полярные функциональные группы, обеспечивающие более прочное связывание с полярным растворителем. Более сильное взаимодействие субстрата с растворителем затрудняет процесс его адсорбции на поверхности катализатора, тем самым, снижая скорость реакции.

В данной главе рассмотрено также каталитическое гидрирование 5-нитросалициловой кислоты, в результате которого получается 5-

аминосалициловая кислота (схема 1), применяемая в медицине. Катализатор 3 мас. % Pd/HA в 2 раза активнее в гидрогенизации 5-нитросалициловой кислоты, чем 1 мас. % Pd/C, что может быть объяснено более упорядоченной структурой наноуглеродного носителя и более равномерным распределением частиц палладия на его поверхности. Энергия и энтропия активации реакции гидрирования 5-нитросалициловой кислоты на 3 мас. % Pd/HA ниже, чем на 1 мас. % Pd/C, и процесс в первом случае протекает легче.

Схема 1

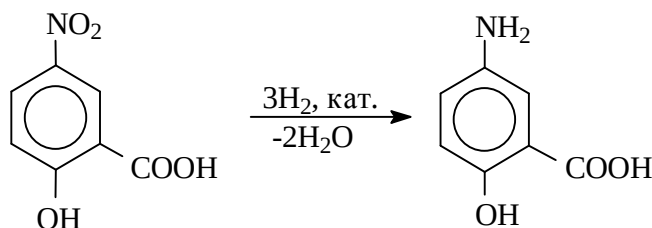


Таблица 8. Кинетические характеристики реакции каталитического гидрирования 5-нитросалициловой кислоты

Катализатор	T, К	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	E [‡] , кДж·моль ⁻¹	-ΔS [‡] , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
3 мас. % Pd/HA	298	100	20	29±3	117±11
	308	133	26		
	318	201	38		
6 мас. % Pd/HA	318	95	18	—	—
1 мас. % Pd/C	298	40	8	40±3	90±9
	308	69	14		
	318	103	20		
1 мас. % Pd/C(ЭДА)	318	42	8	—	—

Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 10 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH₄, 0,1 МПа.

Реакция гидрирования 5-нитросалициловой кислоты на 3 мас. % Pd/HA протекает медленнее, чем гидрогенизация нитробензола и 4-нитрофенола (ср. табл. 8 и 6). По-видимому, замедление реакций гидрирования 5-нитросалициловой кислоты и 4-нитрофенола, по сравнению с гидрированием нитробензола связано с наличием заместителей в бензольном кольце указанных замещенных нитроаренов, в результате чего возникает стерический эффект. Кроме этого полярные заместители -ОН и -COOH способствуют более сильному специфическому взаимодействию замещенных нитробензолов с растворителем. Оба фактора создают затруднения при адсорбции и координации замещенных нитроаренов на поверхности каталитически активных центров, снижая скорость реакции.

Активность 3 мас. % Pd/HA в гидрогенизации 5-нитросалициловой кислоты, превышающая таковую у 1 мас. % Pd/C, вкупе с довольно неплохой стабильностью первого (см. табл. 5), позволяет рассматривать 3 мас. % Pd/HA как потенциально применимый на практике катализатор для получения 5-аминосалициловой кислоты.

Исследовано жидкофазное гидрирование тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина кобальта, тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина никеля (рис. 9, а) и 5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфине (рис. 9, б) в присутствии образца 1 мас. % Pd/HA в мягких условиях (растворитель – этанол, 45 °С, 0,1 МПа). Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными для катализаторов 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/C(ЭДА) (табл. 9 и 10). В указанных условиях происходит одновременное восстановление всех нитрогрупп субстрата, а другие связи не восстанавливаются. Более высокие значения константы скорости реакции наблюдаются в случае 1 мас. % Pd/HA.

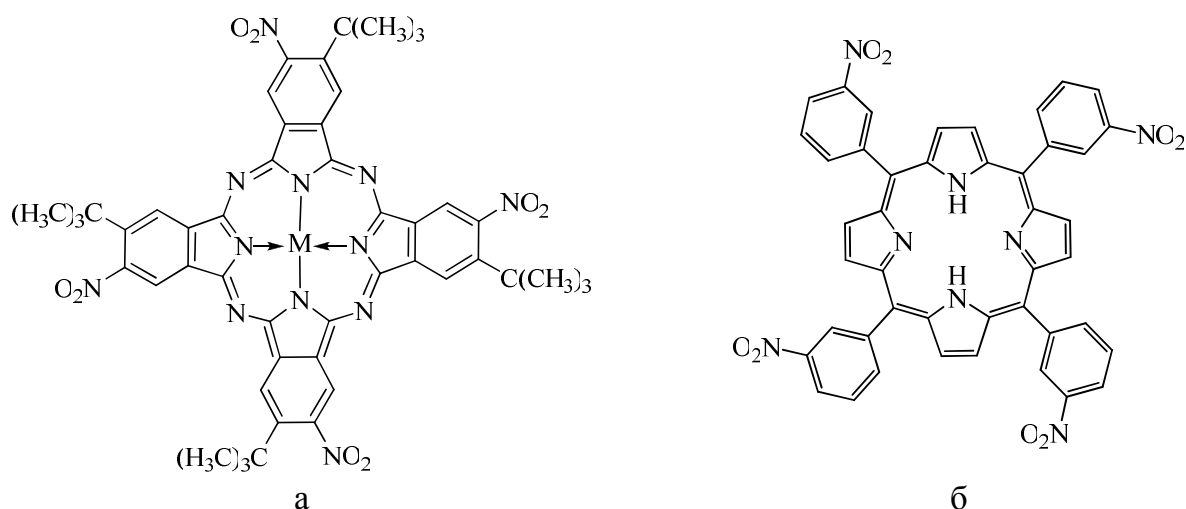


Рис. 9. Строение комплексов тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина с металлами, где М – Со, Ni (а) и структура 5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфина (б).

Таблица 9. Гидрирование комплексов тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина с металлами в присутствии палладиевых катализаторов

Субстрат	1 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
Тетра-(4- <i>трет</i> -бутил-5-нитро)фталоцианин кобальта	182	35	172	33
Тетра-(4- <i>трет</i> -бутил-5-нитро)фталоцианин никеля	–	–	290	55

Условия реакции: 0,037–0,050 ммоль субстрата, 15–17 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

**Таблица 10. Гидрирование 5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфина
в присутствии палладиевых катализаторов**

Катализатор	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
1 мас. % Pd/HA	186	35
1 мас. % Pd/C(ЭДА)	52	10

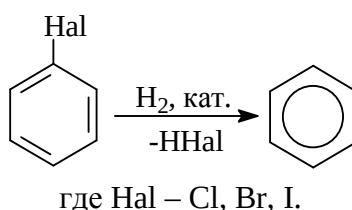
Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 10 мл этанола, 30 мг кат., 10 мг NaBH₄, 45 °С, 0,1 МПа.

Таким образом, нами доказана целесообразность использования платино- и палладийсодержащих УНМ в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования нитроаренов, в том числе нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов для получения соответствующих аминопроизводных макрогетероциклических соединений и их комплексов.

В Главе 5 «Гидродегалогенирование органических соединений в присутствии металлсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты гидродегалогенирования (ГД) хлорбензола, бромбензола, йодбензола, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолов и тетрахлорметана в присутствии палладийсодержащих УНМ, полученные в одинаковых экспериментальных условиях (органический растворитель, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 0,1\text{ МПа}$) проведения реакций.

Гидродегалогенирование моногалогенбензолов. Результаты ГД моногалогенбензолов на палладийсодержащих УНМ (схема 2, табл. 11) показывают, что все исследуемые образцы каталитически активны в данной реакции, константы скорости реакции уменьшаются в ряду: хлорбензол > бромбензол > йодбензол. Снижение скорости ГД в указанном ряду может быть связано с отравлением катализаторов галогенид-ионами и переходом нуль-валентного палладия в неактивную форму Pd²⁺. Чем легче происходит отрыв атома галогена от бензольного кольца (длина связи C–Hal уменьшается в ряду: I > Br > Cl), тем быстрее происходит отравление, и реакция замедляется. На отравление катализаторов указывает невысокий выход основного продукта реакции – бензола, за исключением образцов Pd/ГСМ: 80% и 88% за 90 мин проведения реакции ГД хлорбензола.

Схема 2



С применением квантово-химических расчетов (DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ(-pp)/PCM(этанол)) моногалогенбензолов показан зарядовый контроль

реакции ГД: константа скорости реакции уменьшается в том же ряду (табл. 11), что и отрицательный суммарный заряд на связи C–Hal (табл. 12).

Таблица 11. Гидродегалогенирование моногалогенбензолов на палладийсодержащих катализаторах

Катализатор	к, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, мин ⁻¹	ω _{бензол} , %
	Хлорбензол		
0,5 мас. % Pd/HA	98	22	11,3
1 мас. % Pd/HA	65	14	13,8
2 мас. % Pd/HA	51	11	25,6
6 мас. % Pd/HA	66	15	–
5 мас. % Pd/ГСМ(ДЭТА)	32	6	80 (90 мин)
5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА)	33	6	88 (90 мин)
0,5 мас. % Pd/C	80	18	12,7
1 мас. % Pd/C	64	14	93 (210 мин)
Бромбензол			
0,5 мас. % Pd/HA	1,2	0,3	14,4
1 мас. % Pd/HA	16	4	16,2
6 мас. % Pd/HA	44	10	–
0,5 мас. % Pd/C	65	14	16,5
1 мас. % Pd/C	36	6	–
Йодбензол			
0,5 мас. % Pd/HA	0,1	0,05	4,7
6 мас. % Pd/HA	8	2	–
0,5 мас. % Pd/C	0,5	0,1	4,5
1 мас. % Pd/C	11	2	–

Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 15 мл этанола, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, T = 45 °C, P_{H₂} = 0,1 МПа; время реакции 1,5–3,5 ч.

Таблица 12. Геометрические и электронные характеристики моногалогенбензолов

№	Субстрат	r(C–Hal), Å	q(Hal)	q(C)	Σq(C–Hal)	μ, D
1	Хлорбензол	1,760	-0,026	-0,026	-0,052	2,36
2	Бромбензол	1,918	0,043	-0,086	-0,043	2,39
3	Йодбензол	2,125	0,137	-0,159	-0,022	2,16

Гидродехлорирование изомеров дихлорбензола. В реакции ГД изомеров ДХБ (схема 3, табл. 13) константы скорости реакции уменьшаются в рядах: 1,2-ДХБ ≈ 1,4-ДХБ > 1,3-ДХБ (1% Pd/HA) и 1,4-ДХБ > 1,2-ДХБ > 1,3-ДХБ (6 мас. % Pd/HA, 1 мас. % Pd/C). В присутствии образцов Pd/HA во всех случаях ГД дихлорбензолов конечным продуктом является бензол за 4–5 часов проведения реакции, в присутствии 1% Pd/C – хлорбензол, который далее не гидродегалогенируется, что, по-видимому, связано с отравлением катализатора хлорид-ионами в отличие от Pd/HA, на котором гидродегалогенирование идет

до бензола, и подтверждено экспериментально добавлением в реакционную массу соляной кислоты.

Схема 3

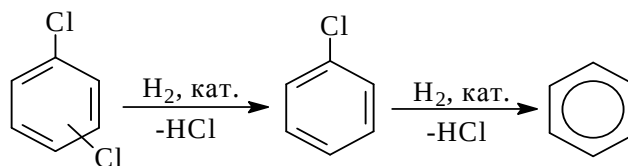


Таблица 13. Гидродехлорирование ДХБ на палладиевых катализаторах

Субстрат	1 мас. % Pd/HA		6 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
1,2-ДХБ	171	29	93	16	8	1
1,3-ДХБ	158	27	50	8	6	1
1,4-ДХБ	170	29	109	18	11	2

Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 15 мл этанола, 30 мг катализатора (в случае 1 мас. % Pd/C 100 мг катализатора), 10 мг NaBH₄, T = 45 °C, P_{H₂} = 0,1 МПа.

Одним из способов связывания галогенид-ионов является добавление щелочи. Экспериментально было установлено, что наибольшая константа скорости реакции наблюдается при добавлении 2 ммоль NaOH. Активность палладийсодержащих образцов при добавлении NaOH к реакционной смеси существенно увеличивается (рис. 10). Наиболее активным в ГД изомеров ДХБ остался 1 мас. % Pd/HA. При этом на Pd/HA ГД протекает полностью за 3,5 часа, а на 1 мас. % Pd/C – за 5 часов с образованием единственного продукта реакции – бензола.

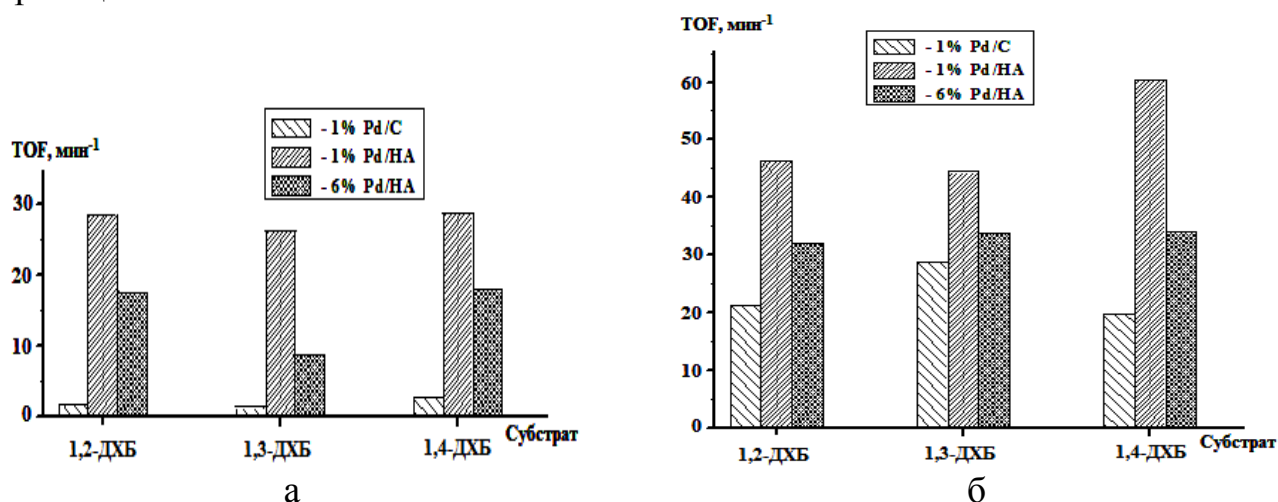


Рис. 10. Активность палладиевых катализаторов (TOF) в гидродехлорировании изомеров дихлорбензола без добавления NaOH (а) и при добавлении 2 ммоль NaOH (б).

С помощью квантово-химических расчетов (DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ(-pp)/PCM(этанол)) показано, что реакция ГД изомеров ДХБ контролируется зарядом: отрицательные значения суммарного заряда на связи C–Hal

уменьшаются в ряду 1,2-ДХБ > 1,4-ДХБ > 1,3-ДХБ (табл. 14), так же, как константы скорости их ГД на 1 мас. % Pd/HA (табл. 13). Кроме этого, на скорость ГД *орто*-изомера влияет стерический фактор.

Таблица 14. Геометрические и электронные характеристики дихлорбензолов

№	Субстрат	r(C–Hal), Å	q(Hal)	q(C)	Σq(C–Hal)	μ, D
1	1,2-ДХБ	1,747	0,009	-0,061	-0,052	3,47
2	1,3-ДХБ	1,755	-0,008	-0,009	-0,017	2,22
3	1,4-ДХБ	1,755	-0,013	-0,030	-0,043	0

Гидродехлорирование тетрахлорметана. ГД CCl₄ (схема 4) было проведено в этаноле, абсолютированном этаноле и метаноле (табл. 15); был определен состав продуктов в каждом растворителе в присутствии Pd/HA и Pd/C. Образец Pd/HA оказался в 1,4 раза активнее по сравнению с Pd/C в ГД CCl₄. В присутствии обоих катализаторов в этаноле ГД CCl₄ протекает по двум направлениям с образованием смеси продуктов, состоящей из хлор- (CHCl₃, CH₂Cl₂) и кислородсодержащих (1,1-диметоксиэтан, метилацетат, 1-метокси-1-этоксиэтан, 1,1-диэтоксиэтан, диэтиловый эфир угольной кислоты) соединений, большое количество последних связано, в том числе, и с наличием воды в спирте. В случае абсолютированного этанола количество кислородсодержащих продуктов существенно меньше, а в метаноле они не образуются вовсе. На основе данных ГЖХ предложена схема реакции ГД тетрахлорметана (схема 5).

Схема 4

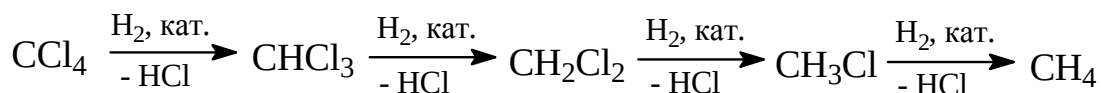
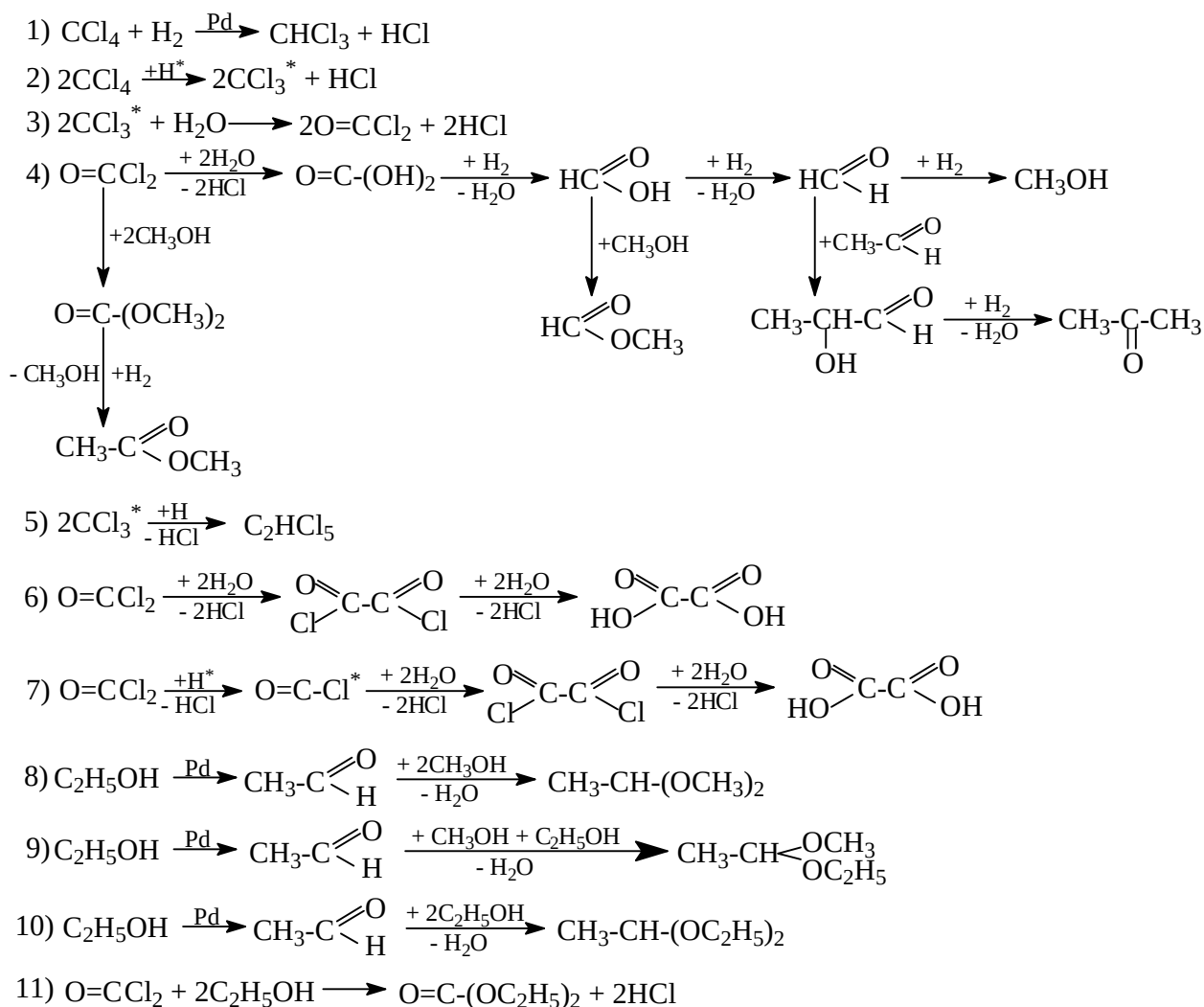


Таблица 15. Гидродехлорирование тетрахлорметана на 1% Pd/HA и 1 мас. % Pd/C

Катализатор	T, °C	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОФ, мин ⁻¹	E [‡] , кДж·моль ⁻¹	ΔS [‡] , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
1 мас. % Pd/HA (этанол)	25	8	2	27 ± 1	-144 ± 2
	35	11	2		
	45	16	4		
1 мас. % Pd/C (этанол)	25	8	2	11 ± 1	-197 ± 4
	35	10	2		
	45	11	3		
1 мас. % Pd/HA (метанол)	45	11	2	—	—
1 мас. % Pd/HA (абс. этанол)	45	19	4	—	—

Условия реакции: 1 ммоль CCl₄, 10 мл растворителя, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, T = 45 °C, P_{H₂} = 0,1 МПа.



Для понимания процессов ГД CCl_4 на палладиевых катализаторах проведено квантово-химическое моделирование (DFT/PBE/LANL2DZ) адсорбции молекул метана, моно-, ди-, три- и тетрахлорметанов – участников ступенчатой реакции (схема 4) на кластере Pd_{13} . Выбранная модель кластера Pd_{13} относится к «магическим кластерам», обладающим наибольшей устойчивостью, и широко используется для исследования структурных эффектов в каталитических и адсорбционных процессах. Молекулу CCl_4 ориентировали на Pd_{13} одним атомом хлора (Модель 1, рис. 11, а) и тремя атомами хлора (Модель 2, рис. 11, б). Молекулы CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CH_4 также ориентировали несколькими атомами на Pd_{13} . Согласно полученным результатам (табл. 16) при адсорбции метана и хлорметанов может происходить образование комплексов Pd_{13} +субстрат с различной энергией адсорбции ($E_{\text{адс}} = E(\text{Pd}_{13}+\text{S}) - [E(\text{Pd}_{13}) + E(\text{S})]$), что оказывает влияние на скорость протекания процесса ГД. Наблюдаемое снижение энергии адсорбции от CCl_4 к метану на

кластере палладия указывает, что каждая следующая ступень реакции ГД протекает легче и с более высокой скоростью.

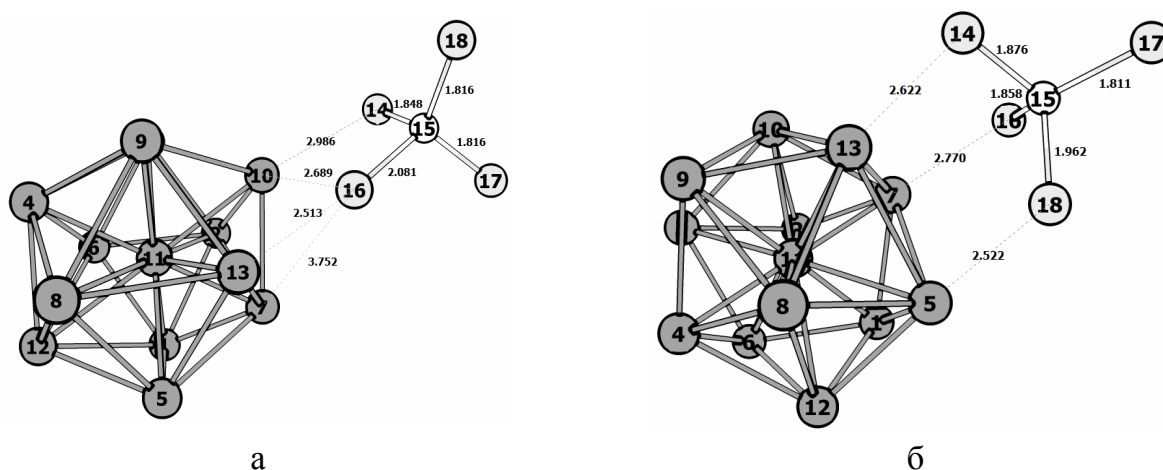


Рис. 11. Оптимизированные структуры Модели 1 (а) и Модели 2 (б) адсорбции CCl_4 на Pd_{13} (DFT/PBE/LANL2DZ).

Таблица 16. Некоторые геометрические характеристики молекул CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CH_4 и их энергии адсорбции на Pd_{13} (DFT/PBE/LANL2DZ)

Молекула	$r(\text{C}-\text{Cl})$, Å	$r(\text{C}-\text{H})$, Å	$E_{\text{адс}}$, ккал·моль ⁻¹
CCl_4	1,826	—	21,82 (Модель 1)
			17,85 (Модель 2)
CHCl_3	1,825	1,084	13,47
CH_2Cl_2	1,833	1,086	12,87
CH_3Cl	1,853	1,089	10,36
CH_4	—	1,094	6,38

Таким образом, доказана каталитическая активность палладийсодержащих УНМ в реакции гидродегалогенирования хлорбензола, бромбензола, йодбензола, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолов и тетрахлорметана. Наиболее каталитически активным оказался 1 мас. % Pd/НА. Добавлением в систему гидроксида натрия можно повысить активность образцов в 1,5–2 раза, и сократить время проведения реакции с количественным выходом целевого продукта.

В Главе 6 «Гидрирование органических соединений с двойными связями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты гидрирования непредельных органических соединений, гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой в присутствии платино- и палладийсодержащих УНМ (УНТ, УНВ, ФЧ, НА, ГСМ, функционализированный аминами), проведенных в одинаковых экспериментальных условиях (органический растворитель, $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$), и *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов в присутствии 1 мас. % Pd/НА.

Гидрирование непредельных органических соединений. Результаты гидрирования циклогексена в присутствии платино- и палладийсодержащих УНМ (табл. 17 и 18) показывают высокую каталитическую активность и стабильность по сравнению с 1 мас. % Pd/C. Реакция гидрирования циклогексена протекает быстрее в присутствии Pt/УНВ(0), который оказался более активным по сравнению с образцами на основе УНВ, синтезированных с добавками паров воды, этанола, аммиака и хлороводорода. Все катализаторы на основе УНВ превосходят коммерческий катализатор 20 мас. % Pt/C (Е-ТЕК), который имеет меньшую удельную поверхность, чем Pt/УНВ (рис. 12, а). На рис. 12, а и б можно видеть схожую картину изменения значений константы скорости и TOF реакции гидрирования циклогексена и гидрирования нитробензола соответственно.

Наиболее активным оказался 8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия), тогда как константа скорости реакции выше в присутствии 5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА) (табл. 18). Вместе с тем, наноразмерные катализаторы на основе функционализированного этилендиамином ГСМ в 4–6 раз уступают в активности в гидрировании циклогексена палладиевым катализаторам, закрепленным на активированном угле (1 мас. % Pd/C) и функционализированного этилендиамином активированном угле (1 мас. % Pd/C(ЭДА)). Возможно, это обусловлено более прочным связыванием молекул циклогексена с активными центрами в Pd/ГСМ по сравнению с активными центрами Pd/C, что отражается и на значениях константы скорости реакции.

Таблица 17. Гидрирование циклогексена в присутствии Pt/УНВ

Катализатор	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
19 мас. % Pt/УНВ(0)	37	7
16 мас. % Pt/УНВ(W)	24	5
21 мас. % Pt/УНВ(E)	34	6
23 мас. % Pt/УНВ(N)	21	4
17 мас. % Pt/УНВ(Cl)	32	6
20 мас. % Pt/C (Е-ТЕК)	8	2

Условия реакции: T = 45 °C, 20 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, 10 мл этанола, 1 ммоль циклогексена.

Таблица 18. Гидрирование циклогексена в присутствии Pd/ГСМ

Катализатор	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
8,4 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА) (суспензия)	44	10
5 мас. % Pd/ГСМ(ЭДА)	34	6
5 мас. % Pd/ГСМ(ДЭТА)	41	7
5 мас. % Pd/ГСМ(ТЭТА)	52	9
1 мас. % Pd/C(ЭДА)	255	46

Условия реакции: 1 ммоль циклогексена, 10 мл этанола, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, T = 45 °C, P_{H₂} = 0,1 МПа.

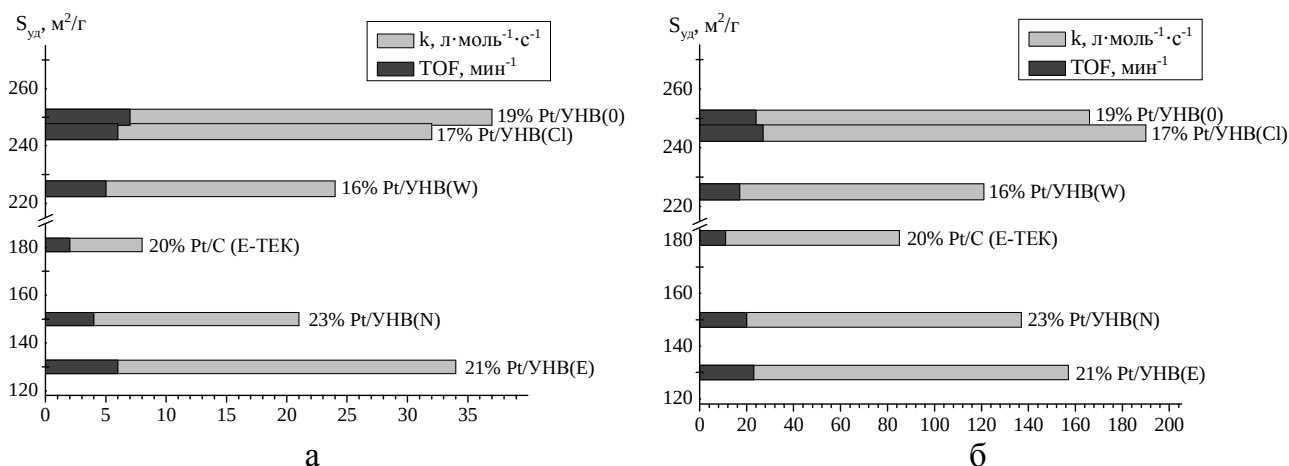


Рис. 12. Влияние удельной поверхности катализаторов Pt/UHB на значения константы скорости и TOF реакции гидрирования циклогексена (а) и нитробензола (б).

Гидрирование непредельных органических соединений легче протекает в случаях с наиболее стерически доступным положением связи $C=C$ в молекулах 1-гексена, аллилового спирта и акриловой кислоты (табл. 19, поз. 2–4), по сравнению с более закрытой двойной связью в циклогексене, метакриловой, кротоновой и коричной кислотах (табл. 19, поз. 1, 5–7). Наличие заместителей при связи $C=C$ затрудняет координацию соединений на активных центрах, что отражается на скорости реакции гидрирования. Гидрирование непредельных органических соединений на 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C в обоих случаях протекает по одинаковому гидрогенизационному механизму. Катализатор 1 мас. % Pd/HA более селективен к субстрату, чем 1 мас. % Pd/C.

Таблица 19. Активность Pd/HA и Pd/C и константа скорости реакции гидрирования непредельных органических соединений

№ п/п	Субстрат	1 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
		k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹
1	1-Гексен	552	94	358	60
2	Циклогексен	294	50	237	39
3	Аллиловый спирт	538	91	300	50
4	Акриловая кислота	626	104	355	61
5	Метакриловая кислота	282	50	201	34
6	Кротоновая кислота	284	49	156	26
7	Коричная кислота	197	34	141	24

Условия реакции: 1 ммоль субстрата, 10 мл этанола, 30 мг катализатора, 10 мг $NaBH_4$, $T = 45\text{ }^{\circ}C$, $P_{H_2} = 0,1\text{ МПа}$.

На основе экспериментальных данных и результатов, полученных с помощью квантово-химических расчетов молекул непредельных органических соединений с учетом неспецифической сольватации (DFT/B3LYP/cc-

pVTZ/PCM(этанол)) (табл. 20) можно отметить, что чем более отрицательный суммарный заряд на реакционном центре ($\Sigma q(C=C)$) и меньше энергия сольватации, тем выше скорость реакции гидрирования, поскольку при активации водорода Pd^0 в молекуле H_2 происходит разрыв связи с образованием хемосорбированных атомов водорода с частичным положительным зарядом. Получена полилинейная модель для логарифма константы скорости гидрирования непредельных соединений, включающая вклад суммарного заряда на двойной связи и энергию сольватации следующего вида:

$$\ln k = (4,16 \pm 0,11) - (3,93 \pm 0,21) \cdot \Sigma q_{C=C} + (0,005 \pm 0,003) \cdot E_c, r = 0,992.$$

Таблица 20. Энергетические, электронные и геометрические характеристики непредельных органических соединений в этаноле

Соединение	$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$ $E_{НСМО}, \text{эВ}$	$q(C1)$	$q(C2)$	$\Sigma q(C=C)$	$l(C=C), \text{\AA}$	μ, D	$E_c, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
1-Гексен	-7,158 0,182	-0,155	-0,403	-0,558	1,328	0,60	-3,42
Циклогексен	-6,694 0,419	-0,191	-0,191	-0,382	1,331	0,45	-2,70
Аллиловый спирт	-7,358 -0,194	-0,189	-0,377	-0,566	1,327	1,98	-15,75
Акриловая кислота	-8,033 -1,725	-0,319	-0,269	-0,588	1,329	2,74	-17,07
Метакриловая кислота	-7,635 -1,546	-0,287	-0,119	-0,406	1,332	2,33	-16,38
Кроотоновая кислота	-7,658 -1,472	-0,358	-0,040	-0,398	1,333	2,53	-18,38
Коричная кислота	-6,772 -2,216	-0,320	-0,098	-0,418	1,342	4,13	-22,47

Таким образом, исследуемые платино- и палладийсодержащие УНМ показывают более высокую каталитическую активность и стабильность в реакции гидрирования непредельных органических соединений по сравнению с традиционным катализатором. При одинаковом механизме протекания реакции образец Pd/НА более чувствителен к природе субстратов, чем Pd/C.

Гидрогенизационное аминирование пропаналя 4-аминобензойной кислотой (схема 6) – модельная реакция практически значимого способа получения вторичных и третичных аминов несимметричного строения, впервые проведена в присутствии платино- и палладийсодержащих УНМ (табл. 21), показавших хорошую активность. Наиболее активными оказались образцы Pt/УНВ на основе УНВ, полученных пиролизом этилена, а также с добавлением паров воды, этанола и хлороводорода, и 5 мас. %, 10 мас. % и 25 мас. % Pt/НА.

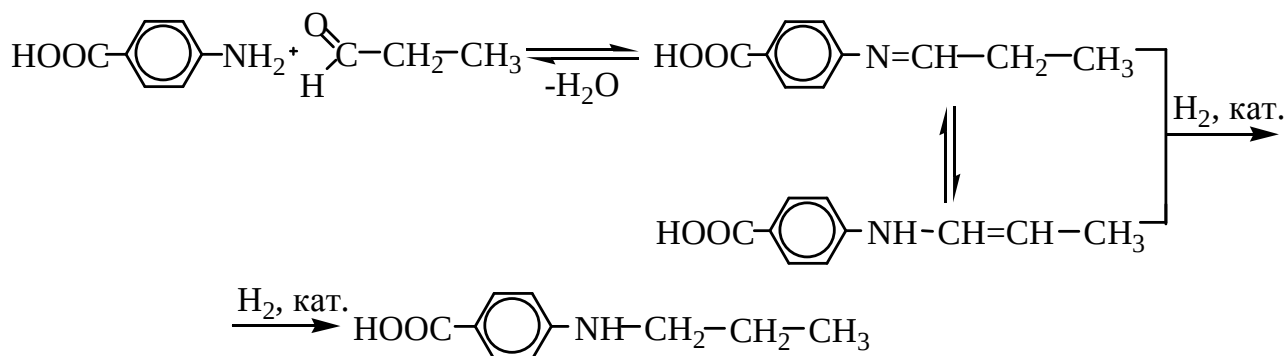


Таблица 21. Гидрогенизационное аминирование пропаналя 4-аминобензойной кислотой на Pt- и Pd-катализаторах

№ п/п	Катализатор	Содержание металла, мас. %	D, нм	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ТОF, мин ⁻¹
Pt/УНМ					
1	Pt/МСУНТ	4,4	6–8	12	2
2	Pt/МСУНТ	22,6	6–8	8	1
3	Pt/УНВ (d=20–40 нм)	26,6	6–8	4	1
4	Pt/УНВ (d=100–200 нм)	5	6–8	14	2
5	Pt/УНВ (d=100–200 нм)	24,1	6–8	6	1
6	Pt/УНВ(0) (d=20–40 нм)*	19	5–7	29	4
7	Pt/УНВ(W) (d=20–40 нм)*	16	5–7	20	3
8	Pt/УНВ(E) (d=20–40 нм)*	21	5–7	41	6
9	Pt/УНВ(N) (d=20–40 нм)*	23	5–7	7	1
10	Pt/УНВ(Cl) (d=15–70 нм)*	17	5–7	45	6
11	Pt/ФЧ	10	4–5	11	2
12	Pt/НА	15	4–5	10	2
13	Pt/НА	20	4–5	15	3
14	Pt/НА	25	4–5	23	4
15	Pt/C (Е-ТЕК)	20	2,5	13	2
Pd/УНМ					
16	Pd/НА	1	4–5	63	11
17	Pd/НА	3	4–5	63	14
18	Pd/НА	6	4–5	32	7
19	Pd/НА	10	4–5	31	7
20	Pd/НА	15	4–5	20	4
21	Pd/ГСМ(ЭДА)	5	3–6	16	4
22	Pd/ГСМ(ДЭТА)	5	3–6	23	5
23	Pd/ГСМ(ТЭТА)	5	3–6	30	5
24	Pd/ФЧ	1	–	1	0,2
25	Pd/C	1	–	24	5

Условия реакции: 2 ммоль пропанала, 2 ммоль 4-аминобензойной кислоты, 25 мл этанола, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH_4 , $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$.

Примечание. * Использовали 20 мг катализатора.

При соотнесении значений константы скорости реакции гидроаминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой на Pt/УНМ, содержащих 19–26,6 мас. % металла, с размером частиц платины в образцах видно (рис. 13), что реакция протекает быстрее в присутствии катализаторов с размером металлочастиц 4–5 нм и 5–7 нм, что согласуется со сказанным выше. Палладийсодержащие УНМ (табл. 21, п. 18–26), за исключением 1 мас. % Pd/ФЧ, оказались более активными в гидроаминировании по сравнению с Pt/УНМ. С увеличением содержания палладия на наноплатинах и уменьшением удельной поверхности образцов константа скорости и TOF снижаются (табл. 21, ср. п. 18–22, рис. 14).

В целом, исследуемые образцы были каталитически менее активны в гидрогенизационном аминировании, чем в гидрировании нитробензола, замещенных нитроаренов и непредельных органических соединений (ср. табл. 21 с табл. 4, 6, 8, 17, 18 и 19). Относительно низкая активность может объясняться разными механизмами восстановления связи C=N в азометине и нитрогруппы и связи C=C, либо стерическими факторами: нитрогруппа и связь C=C более открыты для координации с наночастицами металла и взаимодействия с активированным водородом, чем экранированная с двух сторон C=N-связь.

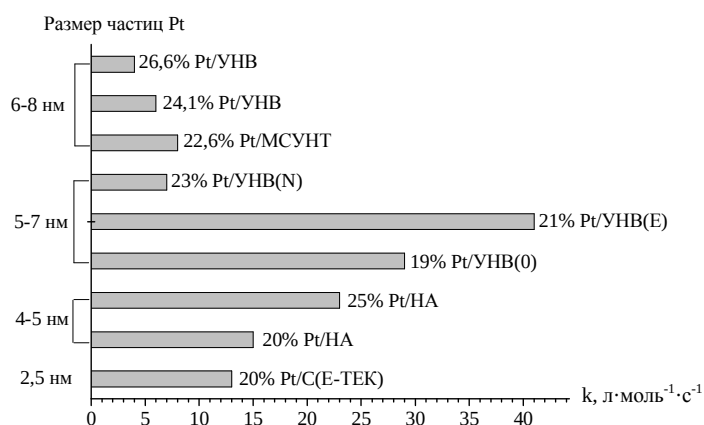


Рис. 13. Влияние размера частиц платины в катализаторах Pt/УНМ на значения константы скорости реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой.

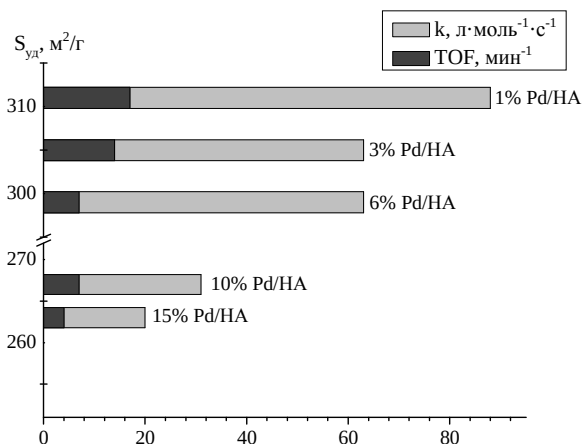


Рис. 14. Влияние удельной поверхности Pd/НА на значения константы скорости и TOF реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой.

One-pot синтез 2,3,4,4a,10,10a-гексагидро-1H-феноксазинов.

В присутствии 1 мас. % Pd/НА проведен синтез 2,3,4,4a,10,10a-гексагидро-1H-феноксазинов (схема 7), являющихся основой биологически активных соединений, методом *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов (рис. 15, табл. 22).

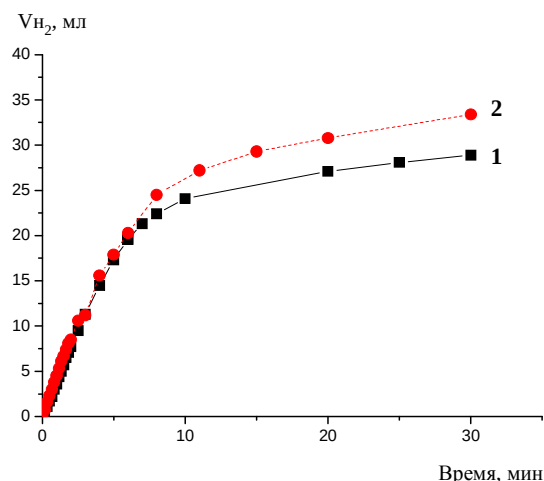
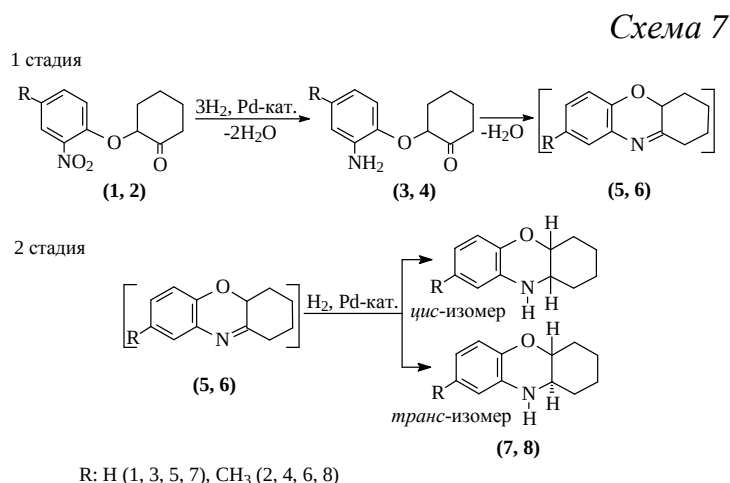


Рис. 15. Кривые поглощения водорода в гидрировании нитрофеноксикиклогексанонов **1** и **2** в присутствии 1 мас. % Pd/HA.

Продукты реакции получены с количественными выходами, их строение подтверждено методом ЯМР. В результате реакции образуются 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1H-феноксазины (**7** и **8**) с соотношением *цис*-/транс-стереоизомеров 1:3 в случае 2-(2-нитрофенокси)циклогексанола (**1**) и 3:1 для 2-(2-нитро-4-метилфенокси)циклогексанола (**2**). Возможно, разница в соотношении стереоизомеров связана со стерическим влиянием метильной группы при координации молекул субстрата на активных центрах катализатора. Аналогичная реакция на 1 мас. % Pd/C также протекает с образованием целевых продуктов и с таким же соотношением *цис*-/транс-изомеров, однако активность катализатора (TOF = 26 мин⁻¹) в три раза меньше по сравнению с 1 мас. % Pd/HA (TOF = 80 мин⁻¹).

Таблица 22. Восстановительная циклизация нитрофеноксикиклогексанонов на 1 мас. % Pd/HA

Субстрат	Продукты реакции	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF, мин ⁻¹	Соотношение <i>цис</i> -/транс-изомеров
1	7	294	56	1:3
2	8	419	80	3:1

Условия реакции: 0,2 ммоль субстрата, 10 мл этанола, 30 мг 1 мас. % Pd/HA, T = 45 °C, P_{H₂} = 0,1 МПа.

С применением квантово-химических расчетов молекул субстратов, промежуточных продуктов и продуктов реакции восстановительной циклизации нитрофеноксикиклогексанонов (рис. 15) с учетом растворителя (этанол, метанол, циклогексан, толуол и анилин) (DFT/B3LYP/сс-pVTZ/PCM) показано, что протекание реакции более выгодно ($\Delta E_{отн} = E_{цис-} - E_{транс-}$) в

полярных растворителях, при этом подтверждено преобладание *транс*-изомера в смеси гексагидрофеноксазинов (табл. 23).

Таблица 23. Параметры *цис*- и *транс*-изомеров 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов

2,3,4,4а,10,10а-Гексагидро-1 <i>H</i> -феноксазин			
Среда	μ , D		$\Delta E_{\text{отн}}$, ккал·моль ⁻¹
	<i>цис</i> -изомер	<i>транс</i> -изомер	
газовая фаза	2,63	3,09	0,39
этанол	3,83	3,91	1,15
метанол	3,85	3,93	1,15
циклогексан	3,05	3,24	1,08
толуол	3,14	3,32	1,09
анилин	3,59	3,71	1,14
8-Метил-2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1 <i>H</i> -феноксазин			
газовая фаза	2,44	2,92	0,32
этанол	3,60	3,71	1,31
метанол	3,63	3,73	1,32
циклогексан	2,84	3,40	-0,19
толуол	2,92	3,51	-0,17
анилин	3,36	3,50	1,30

В табл. 24 представлены результаты прогнозирования фармакологической активности, побочных (токсичных) эффектов 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов, полученных в реакции *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксциклогексанонов, с применением ресурса PASS Online, в виде вероятности проявления «активности» (Pa) и «неактивности» (Pi).

Таблица 24. Возможные виды фармакологической активности 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов (Pa>0,7)

Фармакологическая активность	2,3,4,4а,10,10а-Гексагидро-1 <i>H</i> -феноксазин		8-Метил-2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1 <i>H</i> -феноксазин	
	Pa	Pi	Pa	Pi
Антагонист альфа-2-бета-2 никотиновых рецепторов	0,855	0,005	0,688	0,029
Антагонист альфа-6-бета-3-бета-4-альфа-5 никотиновых рецепторов	0,840	0,006	0,748	0,022
Агонист целостности мембран	0,731	0,049	0,624	0,069

Для указанных соединений характерны следующие виды активности: антагонисты некоторых никотиновых рецепторов, а также агонисты целостности мембран. Наличие заместителя в ароматическом кольце снижает биологическую активность гексагидрофеноксазина. Вероятные побочные (токсичные) эффекты с активностью выше 0,7 отсутствуют.

Таким образом, доказана эффективность применения платино- и палладийсодержащих УНМ в качестве катализаторов реакций жидкофазного гидрирования непредельных органических соединений разной природы, гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой и *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксикиклогексанонов.

Заключение

Проведено исследование синтезированных платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, функционализированного аминами) в качестве катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, в мягких условиях (органический растворитель, температура 25–45 °С, давление водорода 0,1 МПа). В ходе выполнения работы были охарактеризованы и испытаны в одинаковых условиях 28 катализаторов на основе углеродных наноматериалов. Показана перспективность применения таких каталитических систем в органическом синтезе. Полученные в результате экспериментальных исследований кинетические закономерности модельных реакций гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, а также данные теоретических исследований о строении молекул субстратов развивают представления о реакционной способности ароматических нитросоединений, непредельных органических соединений, галогенпроизводных углеводородов.

По результатам работы сделаны следующие **выводы**:

1. На основе данных широкого ряда экспериментов по гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, в сходных условиях развита стратегия получения эффективных гетерогенных платиновых и палладиевых катализаторов с использованием в качестве носителей

углеродных наноматериалов, сочетание структурных и физико-химических свойств которых определяет размер и место закрепления частиц металла.

2. Доказано, что формируемые на поверхности углеродных наноматериалов наночастицы металла размером от 3 до 8 нм прочно закрепляются на носителях благодаря наличию функциональных групп, не вымываются и не агрегируются в ходе реакций при многократном использовании.
3. Впервые показано, что в реакциях гидрирования органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, проводимых в одинаковых условиях, платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы проявляют высокую активность, селективность и стабильность. Каталитические системы на основе углеродных наноматериалов по активности от 1,5 до 8 раз превосходят традиционные платино- и палладийсодержащие катализаторы с активированным углем в качестве носителя. В условиях проведения реакций получены целевые продукты с количественным выходом.
4. Выявлены кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген, в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов. Активационные параметры реакций, полученные по температурным аррениусовским зависимостям констант скоростей реакции, указывают на большую однородность активных центров в металлсодержащих углеродных наноматериалах и их устойчивость в ходе гидрогенизации органических соединений по сравнению с аналогичными катализаторами на активированном угле.
5. Установлено, что в изученных условиях наиболее активными являются платино- и палладийсодержащие наноалмазы, обладающие большей удельной поверхностью и размером частиц металла 4–5 нм. Показано, что палладийсодержащие углеродные наноматериалы активнее платиновых аналогов, устойчивы к отравлению продуктами реакции гидродегалогенирования галогенаренов и тетрахлорметана и могут быть использованы для решения экологических проблем утилизации хлорорганических отходов.
6. Впервые в присутствии палладийсодержащих наноалмазов проведено гидродехлорирование тетрахлорметана, установлены продукты реакции и предложена схема протекания гидродехлорирования CCl_4 . С применением квантово-химического моделирования адсорбции молекул метана, моно-,

ди-, три- и тетрахлорметанов – участников ступенчатого гидродехлорирования CCl_4 на кластере Pd_{13} показано, что могут образовываться комплексы $\text{Pd}_{13} + \text{субстрат}$ с различной энергией адсорбции, которая уменьшается от тетрахлорметана к метану, указывая на облегчение и ускорение каждой следующей ступени реакции.

7. С помощью квантово-химических расчетов молекул нитроаренов, непредельных органических соединений, моно- и дигалогенбензолов с учетом влияния растворителя развиты представления о механизмах процессов гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойную связь углерод–углерод и связь углерод–галоген. Показано, что изменение кинетических параметров реакции хорошо согласуется с изменением суммарных зарядов на реакционных центрах молекул нитроаренов, непредельных органических соединений, моно- и дигалогенбензолов, которые могут быть использованы в качестве дескрипторов реакционной способности указанных соединений в гидрогенизационных процессах.
8. Впервые в присутствии палладийсодержащих наноалмазов проведена *one-pot* восстановительная циклизация нитрофеноксикиклогексанонов для получения 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов, являющихся основой биологически активных соединений. Предложен новый способ синтеза гексагидрофеноксазинов. Показано, что металлсодержащие углеродные наноматериалы могут быть использованы в качестве катализаторов гидрогенизации в синтезе сложных органических соединений.

Перспективы исследования:

1. Дальнейшее изучение жидкофазного гидрирования ненасыщенных органических соединений, содержащих нитрогруппу и кратные связи на металлсодержащих углеродных наноматериалах, для получения важных, в том числе, биологически активных соединений, представляющих интерес для создания новых лекарственных средств.
2. Проведение других реакций органического синтеза (окисление, кросс-сочетание, восстановительное ацилирование) в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов.
3. Создание новых металлсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов, например, никелевых, биметаллических, и изучение их каталитических свойств в реакциях гидрирования органических соединений.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи

1. **Магдалинова, Н.А.** Гидроаминирование пропаналя *n*-аминобензойной кислотой / Н.А. Магдалинова, М.С. Груздев, Т.Г. Волкова, М.В. Ключев. // Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 646-648. // Перевод: **Magdalinova, N.A.** Propanal hydroamination with *p*-aminobenzoic acid / N.A. Magdalinova, M.S. Gruzdev, T.G. Volkova, M.V. Klyuev. // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2010. – V. 46. – № 5. – С. 634-636; DOI: 10.1007/s11172-011-0171-2.
2. **Магдалинова, Н.А.** Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы как катализаторы гидрирования и гидрогенизационного аминирования / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев, Т.Г. Волкова, Н.Н. Вершинин, В.А. Бакаев, О.Н. Ефимов, И.И. Коробов. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 6. – С. 1060-1064. // Перевод: **Magdalinova, N.A.** Platinum- and palladium-containing carbon nanomaterials as catalysts for hydrogenation and hydrogenating amination / N.A. Magdalinova, M.V. Klyuev, T.G. Volkova, N.N. Vershinin, V.A. Bakaev, O.N. Efimov, I.I. Korobov. // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V. 60. – № 6. – P. 1085-1089; DOI: 10.1007/s11172-011-0171-2.
3. Волкова, Т.Г. Металлсодержащие углеродные наноматериалы как катализаторы гидрирования и гидрогенизационного аминирования / Т.Г. Волкова, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2011. – Т. 54. – № 7. – С. 98-101.
4. **Магдалинова, Н.А.** Pt- и Pd-содержащие наноалмазы в реакциях гидрирования и гидроаминирования / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев, Н.Н. Вершинин, О.Н. Ефимов. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 4. – С. 505-508. // Перевод: **Magdalinova, N.A.** Pt- and Pd-Containing Nanodiamonds in Hydrogenation and Hydroamination Reactions / N.A. Magdalinova, M.V. Klyuev, N.N. Vershinin, O.N. Efimov. // Kinetics and Catalysis. – 2012. – V. 53. – № 4. – P. 482-485; DOI: 10.1134/S0023158412040052.
5. **Магдалинова, Н.А.** Наноалмазы, содержащие палладий, в гидрировании и гидроаминировании / Н.А. Магдалинова, П.А. Калмыков, М.В. Ключев. // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 5. – С. 333-338. // Перевод: **Magdalinova, N.A.** Palladium-Containing Nanodiamonds in Hydrogenation and Hydroamination / N.A. Magdalinova, P.A. Kalmykov, M.V. Klyuev. // Petroleum Chemistry. – 2012. – V. 52. – № 5. – P. 299-304; DOI: 10.1134/S0965544112050064.

6. **Магдалинова, Н.А.** Катализаторы гидрирования на основе платино- и палладийсодержащих наноалмазов / Н.А. Магдалинова, П.А. Калмыков, М.В. Ключев. // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – № 1. – С. 35-42. // Перевод: **Magdalina, N.A.** Hydrogenation Catalysts Based on Platinum- and Palladium-Containing Nanodiamonds / N.A. Magdalina, P.A. Kalmykov, M.V. Klyuev. // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – V. 84. – № 1. – P. 33-39; DOI: 10.1134/S1070363214010083.
7. Калмыков, П.А. Сравнение палладиевых катализаторов на основе наноалмазов и активированного угля в реакциях гидрирования / П.А. Калмыков, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев. // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. 66-71; DOI: 10.7868/S0028242115010062. // Перевод: Kalmykov, P.A. Comparison of Palladium Catalysts Based on Nanodiamonds and Activated Carbon in Hydrogenation Reactions / P.A. Kalmykov, **N.A. Magdalina**, M.V. Klyuev. // Petroleum Chemistry. – 2015. – V. 55. – № 1. – P. 63-67; DOI: 10.1134/S0965544115010065.
8. Kalmykov, P.A. Palladium-containing graphene-like materials: preparation and application as hydrogenation catalysts / P.A. Kalmykov, **N.A. Magdalina**, M.V. Klyuev, A.A. Arbuzov, B.P. Tarasov. // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – № 6. – P. 503-509; DOI: 10.1134/S0965544116060025.
9. Калмыков, П.А. Жидкофазное гидродегалогенирование на металлсодержащих наноалмазах / П.А. Калмыков, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев. // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47. – № 8. – С. 1-9.
10. Ключев, М.В. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность / М.В. Ключев, А.А. Арбузов, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков, Б.П. Тарасов. // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 9. – С. 1331-1335; DOI: 10.7868/S0044453716090144. // Перевод: Klyuev, M.V. Palladium-containing graphene-like material: Synthesis and catalytic activity / M.V. Klyuev, A.A. Arbuzov, **N.A. Magdalina**, P.A. Kalmykov, B.P. Tarasov. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. – Iss. 9. – P. 1749-1753; DOI: 10.1134/S0036024416090144.
11. Klyuev, M.V. Metal-containing graphene-like materials: synthesis and use in hydrogenation / M.V. Klyuev, **N.A. Magdalina**, P.A. Kalmykov. // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – № 12. – P. 1093-1106; DOI: 10.1134/S0965544116120057.
12. **Magdalina, N.A.** Hydrogenation and hydroamination in the presence of catalysts based on platinum and carbon nanofibers / N.A. Magdalina,

M.V. Klyuev. // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56. – № 12. – P. 1123-1127; DOI: 10.1134/S0965544116120100.

13. **Магдалинова, Н.А.** Гидрирование нитро- и непредельных органических соединений на катализаторах, содержащих наноразмерные частицы палладия / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев. // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 647-652; DOI: 10.7868/S0028242117060065. // Перевод: **Magdalinova, N.A.** Hydrogenation of Nitro and Unsaturated Organic Compounds over Catalysts Containing Nanosized Palladium Particles / N.A. Magdalinova, M.V. Klyuev. // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V. 57. – № 12. – P. 1024-1030; DOI: 10.1134/S0965544117120064.

14. Kalmykov, P.A. Liquid-phase hydrogenation of halobenzenes in the presence of palladium-containing nanodiamonds / P.A. Kalmykov, **N.A. Magdalinova**, M.V. Klyuev. // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58. – № 14. – P. 1206-1212; DOI: 10.1134/S0965544118140049.

15. **Магдалинова, Н.А.** Жидкофазное гидрогенизационное дегалогенирование моногалогенбензолов в присутствии 1% Pd/C / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34. – № 2. – С. 92-97; DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-92-97.

16. Ключев, М.В. Гидрирование изомерных нитрохлорбензолов в присутствии комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого к полиэтилену / М.В. Ключев, П.А. Калмыков, **Н.А. Магдалинова**. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34. – № 1. – С. 67-76; DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-67-76.

17. Шапенова, Д.С. *One-pot* синтез 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1Н-феноксазинов / Д.С. Шапенова, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев. // Журнал органической химии. – 2019. – Т. 55. – № 9. – С. 1388-1392; DOI: 10.1134/S0514749219090076. // Перевод: Shapenova, D.S. One-Pot Synthesis of 2,3,4,4a,10,10a-Hexahydro-1H-phenoxazines / D.S. Shapenova, **N.A. Magdalinova**, M.V. Klyuev. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – V. 55. – № 9. – P. 1305-1309; DOI: 10.1134/S1070428019090070.

18. Калмыков, П.А. Квантово-химическое моделирование адсорбции тетрахлорметана и продуктов его гидродехлорирования на поверхности кластеров палладия / П.А. Калмыков, А.А. Лысенко, **Н.А. Магдалинова**, М.В. Ключев. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и

- химическая технология». – 2019. – Т. 62. – № 4. – С. 95-102; DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5971i.
19. Kalmykov, P.A. Tetrachloromethane hydrodechlorination over palladium-containing nanodiamonds / P.A. Kalmykov, **N.A. Magdalinova**, E.G. Belkina, M.V. Klyuev, A.A. Lysenok, M.S. Gruzdev. // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – № 10. – P. 1148-1153; DOI: 10.1134/S0965544120100060.
20. **Магдалинова, Н.А.** Аминированный активированный уголь в жидкофазном гидрировании органических соединений / Н.А. Магдалинова, К.М. Пузакова, М.В. Ключев. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2020. – Т. 35. – № 3. – С. 103-110; DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-3-103-110.
21. Klyuev, M.V. Liquid-phase hydrogenation of the nickel complex with tetra(4-tert-butyl-5-nitro)phthalocyanine / M.V. Klyuev, **N.A. Magdalinova**, M.E. Klyueva, T.V. Tikhomirova, V.E. Maizlish. // Macroheterocycles. – 2021. – V. 14. – № 3. – P. 201-203; DOI: 10.6060/mhc211247k.
22. **Магдалинова, Н.А.** Палладийсодержащий аминированный активированный уголь в жидкофазном гидрогенизационном аминировании изобутаналя / Н.А. Магдалинова, Д.С. Заморецков, Н.Н. Смирнов, М.В. Ключев. // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 73. – № 3. – С. 12-19; DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-3-12.
23. Dyrvar', A.P. Palladium-containing aminated activated carbons: hydrogenation of aromatic nitro compounds / A.P. Dyrvar', D.S. Maksimenko, K.K. Syabetova, **N.A. Magdalinova**, M.V. Klyuev. // High Energy Chemistry. – 2023. – V. 57. – № S2. – P. S296-S298; DOI: 10.1134/s0018143923080076.
24. **Магдалинова, Н.А.** Квантово-химическое исследование молекулярной структуры тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина, а также комплексов тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)- и тетра(4-*трет*-бутил-5-амино)фталоцианинов с никелем / Н.А. Магдалинова, К.А. Шарова, М.Е. Ключева, М.В. Ключев. // Макрогетероциклы. – 2023. – Т. 16. – № 3. – С. 225-231; DOI: 10.6060/mhc235049m.
25. Стойков, И.И. Органическая химия в университетах России. Достижения последних лет / И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.А. Бурилов, А.Р. Курбангалиева, Н.В. Ростовский, А.С. Панькова, И.А. Балова, Ю.О. Ремизов, Л.М. Певзнер, М.Л. Петров, А.В. Васильев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая, В.Г. Ненайденко, Е.К. Белоглазкина, С.П. Громов, С.С. Карлов, Т.В. Магдесиева, А.А. Прищенко, С.В. Попков, А.О. Терентьев, Г.В. Цаплин,

Т.П. Кустова, Л.Б. Кочетова, **Н.А. Магдалинова**, Е.А. Краснокутская, А.В. Нючев, Ю.Л. Кузнецова, А.Ю. Федоров, А.Ю. Егорова, В.С. Гринев, В.В. Сорокин, К.Л. Овчинников, Е.Р. Кофанов, А.В. Колобов, В.Л. Русинов, Г.В. Зырянов, Э.В. Носова, В.А. Бакулев, Н.П. Бельская, Т.В. Березкина, Д.Л. Обыденнов, В.Я. Сосновских, С.Г. Бахтин, О.В. Баранова, В.С. Дорошкевич, Г.З. Раскильдина, Р.М. Султанова, С.С. Злотский, В.Д. Дяченко, И.В. Дяченко, А.С. Фисюк, В.В. Коншин, В.В. Доценко, Е.А. Ивлева, А.Н. Резников, Ю.Н. Климочкин, Д.А. Аксенов, Н.А. Аксенов, А.В. Аксенов, В.В. Бурмистров, Г.М. Бутов, И.А. Новаков, Х.С. Шихалиев, Н.В. Столповская, С.М. Медведева, Н.В. Кандалинцева, О.И. Просенко, Е.Б. Меньщикова, А.А. Голованов, С.Ю. Хаширова. // Журнал органической химии. – 2024. – Т. 60. – № 2-3. – С. 170-396; DOI: 10.31857/S0514749224020058. // Перевод: Stoikov, I.I. Organic Chemistry in Russian Universities. Achievements of Recent Years / I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.A. Burilov, A.R. Kurbangalieva, N.V. Rostovskii, A.S. Pankova, I.A. Balova, Yu.O. Remizov, L.M. Pevzner, M.L. Petrov, A.V. Vasil'ev, A.D. Averin, I.P. Beletskaya, V.G. Nenaidenko, E.K. Beloglazkina, S.P. Gromov, S.S. Karlov, T.V. Magdesieva, A.A. Prishchenko, S.V. Popkov, A.O. Terent'ev, G.V. Tsaplin, T.P. Kustova, L.B. Kochetova, **N.A. Magdalinova**, E.A. Krasnokutskaya, A.V. Nyuchev, Yu.L. Kuznetsova, A.Yu. Fedorov, A.Yu. Egorova, V.S. Grinev, V.V. Sorokin, K.L. Ovchinnikov, E.R. Kofanov, A.V. Kolobov, V.L. Rusinov, G.V. Zyryanov, E.V. Nosov, V.A. Bakulev, N.P. Belskaya, T.V. Berezkina, D.L. Obydenov, V.Ya. Sosnovskikh, S.G. Bakhtin, O.V. Baranova, V.S. Doroshkevich, G.Z. Raskildina, R.M. Sultanova, S.S. Zlotskii, V.D. Dyachenko, I.V. Dyachenko, A.S. Fisyuk, V.V. Konshin, V.V. Dotsenko, E.A. Ivleva, A.N. Reznikov, Yu.N. Klimochkin, D.A. Aksenov, N.A. Aksenov, A.V. Aksenov, V.V. Burmistrov, G.M. Butov, I.A. Novakov, Kh.S. Shikhaliev, N.V. Stolpovskaya, S.M. Medvedev, N.V. Kandalintseva, O.I. Prosenko, E.B. Menshchikova, A.A. Golovanov, S.Yu. Khashirova. // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2024. – V. 60 – № 8. – P. 1361-1584; DOI: 10.1134/S1070428024080013.

26. **Магдалинова, Н.А.** Каталитическое гидрогенизационное аминирование алифатических альдегидов 4-нитрофенолом / Н.А. Магдалинова, Д.С. Максименко, М.В. Ключев. // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 79. – № 8. – С. 29-35; DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-8-29.

27. **Магдалинова, Н.А.** Жидкофазное гидрогенизационное аминирование алифатических альдегидов нитрофенолами на палладиевом катализаторе /

Н.А. Магдалинова, К.К. Сябетова, М.В. Клюев. // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 79. – № 8. – С. 36-42; DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-8-36.

28. **Магдалинова, Н.А.** Жидкофазное гидрирование 5-нитросалициловой кислоты в присутствии палладийсодержащих катализаторов / Н.А. Магдалинова, И.Д. Балагадашова, М.В. Клюев. // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т. 82. – № 4. – С. 17-23; DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-4-17.

29. **Магдалинова, Н.А.** Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитическом гидрировании нитробензола / Н.А. Магдалинова, М.В. Клюев. // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т. 82. – № 8. – С. 61-68; DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-8-61.

Патент

30. Патент 2551673 С1. Российская Федерация, МПК В01J 23/44, В82В 3/00, В01J 27/24, В01J 37/02. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения: № 2013158097/04: заявл. 27.12.2013; опубл. 27.05.2015 / А.А. Арбузов, М.В. Клюев, П.А. Калмыков, Б.П. Тарасов, **Н.А. Магдалинова**, В.Е. Мурадян. – 6 с.

Монография и главы в монографиях

31. Клюев, М.В. Катализаторы гидрогенизации на основе углеродных наноматериалов / М.В. Клюев, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков. – Иваново: Изд. «Иван. гос. ун-т», 2015. – 224 с. ISBN 978-5-7807-1133-9.

32. Клюев, М.В. Катализаторы на основе углеродных наноматериалов / М.В. Клюев, Т.Г. Волкова, **Н.А. Магдалинова**. // Органические и гибридные наноматериалы / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. – Гл. 8. – С. 147-176. ISBN 978-5-7807-0788-2.

33. Клюев, М.В. Катализаторы, содержащие наноразмерные частицы металлов, в реакциях гидрогенизации / М.В. Клюев, **Н.А. Магдалинова**. // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2011. – Гл. 6. – С. 114-138. ISBN 978-5-7807-0917-4.

34. Клюев, М.В. Наноалмазы: использование в катализе / М.В. Клюев, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков. // Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2013. – Гл. 6. – С. 191-220. ISBN 978-5-7807-1014-1.

35. Клюев, М.В. Металлсодержащие графеноподобные материалы: получение и применение в катализе / М.В. Клюев, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков. //

Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. – Гл. 3 – С. 71-125. ISBN: 978-5-7807-1014-1.

36. Ключев, М.В. Жидкофазное гидродегалогенирование в присутствии катализаторов / М.В. Ключев, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков. // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – Гл. 12. – С. 382-467. ISBN 978-5-7807-1226-8.

37. Ключев, М.В. Жидкофазное гидродегалогенирование хлорфенолов / М.В. Ключев, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков, М.Е. Ключева. // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – Гл. 13. – С. 468-492. ISBN 978-5-7807-1226-8.

38. Ключев, М.В. Каталитическое гидродегалогенирование галогеналифатических соединений / М.В. Ключев, **Н.А. Магдалинова**, П.А. Калмыков. // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2019. – Гл. 10. – С. 268-306. ISBN 978-5-7807-1317-3.

39. Ключев, М.В. Палладийсодержащие аминированные активированные угли в реакциях восстановления органических соединений молекулярным водородом / М.В. Ключев, **Н.А. Магдалинова** // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. – Гл. 10. – С. 370-399. ISBN 978-5-7807-1432-3.

40. **Магдалинова, Н.А.** Металлсодержащие углеродные наноматериалы / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев. // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: коллективная монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2025. – Гл. 6. – С. 168-210. ISBN: 978-5-7807-1506-1.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Михаилу Васильевичу Ключеву за обсуждение диссертации и помощь в подготовке материала к публичной защите.

Автор выражает благодарность сотрудникам ФИЦ ПХФ и МХ РАН г. Черноголовка Н.Н. Вершинину, В.А. Бакаеву и О.Н. Ефимову за помощь в

приготовлении образцов Pt/HA и Pd/HA и их анализе физико-химическими методами, сотрудникам лаборатории водород-аккумулирующих материалов и лично заведующему лабораторией, д.х.н. Б.П. Тарасову за предоставленные образцы платиносодержащих углеродных наноматериалов, К.И. Маслакову (МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва), Ю.В. Щеголькову (ФГУП «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ЦНИГРИ), г. Москва), д.т.н. Н.Н. Смирнову (ИГХТУ, г. Иваново) за помощь в инструментальных исследованиях образцов катализаторов, к.х.н. А.А. Полетаеву и к.х.н. Ю.М. Шульге за помощь в съемке и расшифровке СЭМ и РФЭ спектров, д.х.н. В.Е. Майзлишу за предоставленные образцы фталоцианина никеля и порфиринов и анализ продуктов их гидрогенизации (ИГХТУ, г. Иваново), к.х.н. П.А. Калмыкову (АО «ГЕНЕРИУМ»), д.х.н. М.С. Груздеву (ИХР РАН, г. Иваново) и к.х.н. Д.С. Шапеновой (ТюмГУ, г. Тюмень) за плодотворную работу в совместно выполненных исследованиях, дипломникам, участвовавшим в развитии темы диссертационной работы.

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры фундаментальной и прикладной химии ИвГУ за поддержку при выполнении данной работы.